

МИНОБРНАУКИ РОССИИ



Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ В ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ

Под редакцией В. П. Афанасьева

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2016

УДК 621.383

ББК 3 2.854

Г44

Авторы: **В. П. Афанасьев, А. В. Афанасьев, А. В. Ильинский,
Н. В. Мухин, А. А. Петров, А. И. Сидоров,
Е. И. Теруков, С. Д. Ханин, Е. Б. Шадрин.**

Г44 Гетерофазные оксидные системы в оптоэлектронике / под ред. В. П. Афанасьева. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. 195 с.

ISBN 978-5-7629-1936-4

Проведена систематизация имеющейся на сегодняшний день информации в области гетерофазных оксидных систем в оптоэлектронике.

Рассматриваются основные вопросы физики и технологии прозрачных проводящих покрытий, оксидов ванадия в оптоэлектронике. Особое место в монографии занимает раздел, посвященный свойствам и технологии фоточувствительных гетерофазных оксидных систем с оксидом свинца. Анализируются эффекты памяти в металлооксидных системах.

Предназначено для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области оксидных материалов в оптоэлектронике.

Издано при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 14-12-00327.

УДК 621.383

ББК 3 2.854

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, проф. И. М. Белоусова (ГОИ им. С. И. Вавилова); д-р техн. наук И. Ю. Кручинина (ИХС РАН); кафедра оптико-электронных приборов и систем университета ИТМО (д-р техн. наук, проф. В. В. Коротаев).

ISBN 978-5-7629-1936-4

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016

ВВЕДЕНИЕ

В монографии проведена систематизация имеющейся на сегодняшний день информации в области гетерофазных оксидных систем в оптоэлектронике. Рассматриваются основные вопросы физики и технологии прозрачных проводящих покрытий, оксидов ванадия в оптоэлектронике. Особое место в монографии занимает раздел, посвященный свойствам и технологии фоточувствительных гетерофазных оксидных систем с оксидом свинца. Анализируются эффекты памяти в металлооксидных системах.

В гл. 1 рассмотрены физико-химические свойства и технологические аспекты получения прозрачных проводящих покрытий на основе оксидных полупроводников. Особое внимание уделено технологии и свойствам слоев оксида цинка. Также рассмотрены вопросы формирования оксидных гетероструктур на основе оксидов цинка и меди, представляющих интерес для солнечной энергетики.

Глава 2 посвящена оксиду ванадия. Даны сведения о структуре и методах получения. Рассмотрен фазовый переход «полупроводник–металл» в VO_2 и оптоэлектронные проявления изменений физических свойств VO_2 . Описывается прикладное использование фазового перехода «полупроводник–металл» в пленках и наностержнях VO_2 : устройства пассивной синхронизации лазерных мод, сверхбыстрый лазерный затвор, оптический коррелятор, реверсивный оптический диск, лазерный локатор с электронно-лучевой адресацией, быстродействующий VO_2 -транзистор с оптической накачкой.

В гл. 3 изложены представления о фотоэлектрических свойствах тонких поликристаллических пленок узкозонных свинецсодержащих полупроводниковых соединений A^4B^6 и активных диэлектриков на основе цирконата-титаната свинца. Первые являются базовыми для создания излучателей и приемников ИК-излучения, а использование вторых открывает широкие перспективы для создания энергонезависимых элементов памяти, пьезоэлектрических и электроакустических преобразователей и фотоэлектрических преобразователей. С единых позиций, опираясь на ключевое понятие *гетерофазная система*, дается объяснение специфических свойств и характеристик фоторезистивных слоев и конденсаторных структур.

В гл. 4 рассмотрены эффекты фотопамати в аморфных оксидах переходных металлов, фотоиндуцированные изменения структуры и свойств и проблема определения малой подвижности носителей заряда в аморфных оксидах металлов.

Глава 1. ПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ И ФОТОАКТИВНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1.1. Прозрачные проводящие пленки на основе оксидов цинка

1.1.1. Прозрачные проводящие оксиды

Прозрачные проводящие оксиды (ППО) – это материалы, сочетающие хорошую способность к оптическому пропусканию и высокую электропроводность. Такие свойства реализуются при использовании сильнолегированных широкозонных оксидов (чаще всего оксидов металлов), металлических тонких пленок, легированных органических полимеров или нитридов металлов.

Слои прозрачных проводящих оксидов (ZnO, SnO₂, ITO, TiO₂) нашли широкое применение в прозрачной электронике [1], где они используются для улучшения токосъема, для изменения оптических свойств (например, для согласования коэффициентов преломления), а также в качестве диффузионного барьера. Наиболее широко изучаемыми и используемыми в электронике прозрачными проводящими оксидными материалами являются оксид олова (SnO₂), оксид индия, легированный оловом (In₂O₃:Sn (ITO)), и оксид цинка (ZnO). Электрические свойства этих материалов приведены в табл. 1.1. Стоит отметить, что все три материала, включенных в таблицу, имеют *n*-тип проводимости и являются сильно вырожденными полупроводниками, что связано с тем, что изначально в этих материалах присутствуют вакансии кислорода, междоузельные атомы цинка, а также с тем, что энергии активации акцепторов (чаще всего элементов V группы (N, P, As, Sb) велики, а их растворимость мала [2].

Таблица 1.1

Характеристики прозрачных проводящих оксидов

Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Удельная проводимость См·см ⁻¹	Концентрация электронов, см ⁻³	Подвижность, см ² В ⁻¹ с ⁻¹
In ₂ O ₃	3,75	10000	> 10 ²¹	35
ZnO	3,35	8000	> 10 ²¹	20
SnO ₂	3,6	5000	> 10 ²⁰	15

Одной из областей широкого применения прозрачных проводящих оксидов является фотовольтаика. Тонкие пленки ППО хорошо пропускают в видимом диапазоне спектра, так как ширина запрещенной зоны таких оксидов обычно составляет порядка 3,2...3,8 эВ, таким образом, фотоны в таких

материалах не поглощаются. Использование ППО в качестве входных окон, а также в качестве тыльных контактов играет важную роль в различных технологиях изготовления солнечных модулей [3], [4].

Несмотря на все достоинства ППО и их широкое использование, существует необходимость искать новые методы и подходы, обеспечивающие улучшение параметров тонких пленок ППО, как с точки зрения оптических, так и с точки зрения электрических свойств. Одним из способов улучшения свойств тонких пленок является их обработка после осаждения. Термический отжиг в технологии обработки может выступать как один из эффективных источников изменения характеристик прозрачного проводящего покрытия. Нахождение и определение оптимальных режимов термического отжига является ключевой задачей работы, так как улучшение параметров пленок оксида цинка ведет в конечном счете к увеличению эффективности солнечного элемента. Следует добавить, что на сегодняшний момент разработки прозрачных проводящих оксидов с определенными электрическими и оптическими свойствами наряду с оптимизацией текстуры поверхности являются наиболее важными вопросами в области тонкопленочных кремниевых солнечных элементов.

ZnO является на сегодняшний день одним из наиболее широко используемых и исследуемых прозрачных проводящих оксидов. Интерес к изучению этого материала вызван тем, что он обладает стабильностью физических свойств при высоких температурах, высокой химической стойкостью к облучению, нетоксичен, податлив к химическому травлению. Особенно важной с точки зрения технологии формирования устройств с применением высокотемпературных, плазменных и химических технологий на основе и с применением ZnO является также его относительная дешевизна. Одной из причин большого коммерческого потенциала ZnO является возможность его получения на больших площадях с большой равномерностью распределения оптических и электрических свойств.

Говоря о применении в электронике, необходимо делать акценты на проводимости материала, концентрации носителей и их подвижности. Оксид цинка (ZnO) – это кристаллический материал, являющийся прямозонным полупроводником *n*-типа, входящий в группу соединений A^2B^6 его ширина запрещенной зоны при 300 К составляет $\sim 3,3$ эВ. Проводимость и прозрачность ZnO можно менять путем легирования. Для увеличения проводимости обычно используются материалы группы III (B, Al, Ga, In) периодической таблицы элементов.

Благодаря наличию уникальных оптических, электрических и пьезоэлектрических свойств ZnO может применяться в газовых сенсорах, устройствах генерации поверхностных акустических волн, фотонных кристаллах, фотодиодах, а также в качестве детекторного материала для регистрации ультрафиолетового излучения (320...400 нм). На основе ZnO также созданы эффективные светоизлучающие диоды (LEDs). Текстурированные пленки ZnO могут быть использованы в качестве высокоэффективных электронных автоэмиттеров. Кроме того, этот материал является перспективным катодолюминофором. Благодаря значительной энергии связи экситонов (60 мэВ) можно надеяться на достижение эффективной лазерной генерации при комнатной температуре. Следует ожидать образования эффективных светоизлучающих и лазерных диодов на основе оксида цинка. Именно многообразие возможных применений вызывает все больший интерес к данному материалу.

1.1.2. Структурные, оптические и электрические свойства пленок оксида цинка

Оксид цинка принадлежит к классу полупроводников с широкой запрещенной зоной. Прозрачность в видимой области длин волн определяется широкой запрещенной зоной $E_g > 3$ эВ. Как типичные представители полупроводниковых соединений, эти оксиды могут быть проводящими за счет собственных (дефекты) или примесных (легирующие добавки) носителей заряда.

Оксид цинка встречается в природе в виде минерала цинкита, обладает амфотерными свойствами, вследствие чего растворяется в кислотах и щелочах, взаимодействует с растворами солей с образованием простых или двойных гидроксосолей. При сплавлении ZnO с основаниями и с большинством оксидов металлов образуются цинкаты.

Плотность соединения ZnO составляет $(5,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,001)$ кг/м³. Оксид цинка достаточно летуч, $T_{\text{возг}} = 2073$ К, при этом заметная летучесть ZnO наблюдается уже при температурах порядка 1173 К.

Элементарная ячейка ZnO состоит из комбинации двух видов атомов: цинка (Zn) и кислорода (O). Атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. Оксид цинка кристаллизуется в решетке типа вюрцита (рис. 1.1).

Оксид цинка обладает рекордно высокой среди бинарных полупроводников энергией связи экситонов ~ 60 мэВ по сравнению с 26 мэВ для GaN, 22 мэВ – для ZnSe и 4,2 мэВ – для GaAs. Спектры люминесценции оксида цинка при оптическом и катодном возбуждении имеют две характерные полосы излучения – узкую полосу в УФ-области ($\lambda \sim 380$ нм, $\Delta\lambda \sim 15$ нм), обусловленную прямой рекомбинацией экситонов, и широкую полосу в видимой области ($\lambda \sim 500$ нм, $\Delta\lambda \sim 100$ нм).

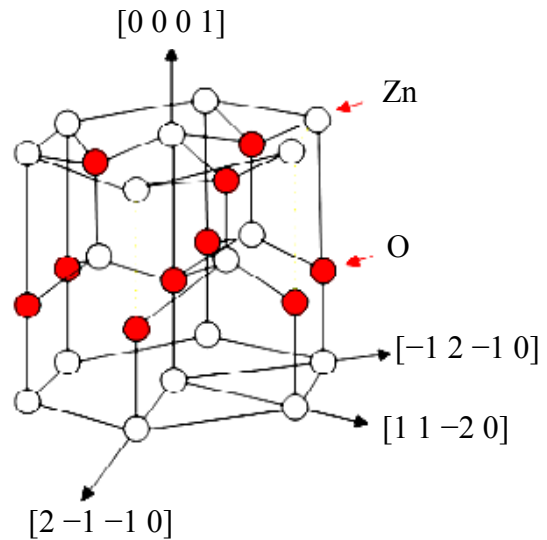


Рис. 1.1. Схематическое представление структуры ZnO

Электрические свойства определяются концентрацией носителей ne ($1/\text{см}^3$) и их подвижностью μ ($\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), которые определяют проводимость согласно формуле: $\sigma = \mu Ne$, где e – заряд электрона [Кл]. Сопротивление определяется по формуле: $\rho = 1/\sigma$ [Ом/см]. Поверхностное сопротивление [Ом/см²] тонких пленок рассчитывается по формуле: $R_{\text{sh}} = \rho/d$, где d – толщина тонкой пленки, см.

Оптическое пропускание легированных пленок ZnO в зависимости от длины волны разделяют на три основных участка: поглощение в коротковолновой области ($E_{\text{ph}} < E_{\text{g}}$), пропускание в видимой области спектра и отражение в длинноволновой области спектра (инфракрасная область спектра). На рис. 1.2 представлен спектр пропускания пленки толщиной 1,7 мкм легированного бором оксида цинка.

Согласно рис. 1.2 наблюдается высокая степень пропускания в видимом диапазоне излучения, что и позволяет использовать ZnO в прозрачной электронике.

Сочетание требуемых оптических и электрических свойств в ZnO достигается в процессе получения структур или в процессе их последующей обработки. При этом важно учитывать связь оптических и электрических свойств. К примеру, при увеличении концентрации легирующего компонента увеличивается проводимость за счет увеличения концентрации носителей, но при этом также увеличивается поглощение на свободных носителях, что приводит к снижению пропускания. В связи с этим для увеличения проводимости

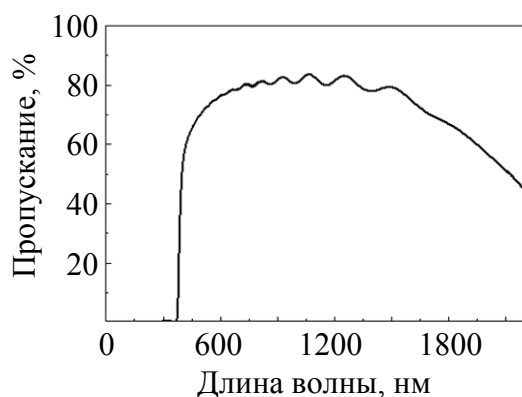


Рис. 1.2. Спектр пропускания тонкой пленки ZnO:В

на сегодняшний день основные исследования направлены на увеличение подвижности носителей, что может быть достигнуто за счет получения упорядоченной структуры тонких пленок оксида цинка. В случае солнечных элементов, в которых ZnO применяется для переноса тока в латеральной плоскости (в плоскости тонкой пленки), сопротивление приведет к рассеянию энергии за счет нагрева (I^2R потери).

Такие потери можно снизить за счет увеличения толщины пленки, однако это приводит к увеличению поглощения. Таким образом, необходимо проводить работы по теоретическому и экспериментальному подбору параметров получения ZnO. В связи с этим важно рассмотреть методы получения оксида цинка.

1.1.3. Методы получения поликристаллических пленок оксида цинка

Технологии нанесения тонких пленок и покрытий из различных материалов на разнообразные изделия чрезвычайно важны для многих отраслей техники, в частности:

- в электронике для осаждения тонких пленок полупроводников, диэлектриков, металлов;
- в оптике для нанесения фильтрующих, проводящих, отражающих, поглощающих покрытий;
- в машиностроении для нанесения специальных покрытий, улучшающих свойства используемых материалов; в автомобилестроении и строительстве в качестве декоративных, светоотражающих, теплосберегающих покрытий стекол.

Различные области применения оксидных пленок стимулировали разработку множества методов их осаждения, которые можно разделить на три группы: испарение, распыление и химические методы осаждения. Среди наиболее часто используемых методов осаждения тонких пленок оксида цинка стоит упомянуть химическое газофазное осаждение [5] и магнетронное распыление [6]. Другими возможными методами получения тонких пленок ППО являются [7], [8]: метод осаждения из водных растворов, импульсное лазерное и термическое испарение, золь-гель-метод, пиролиз и атомное слоевое осаждение. Каждый из указанных методов имеет как свои

преимущества, так и недостатки. Преимуществами методов химического газофазного осаждения и магнетронного распыления являются простота легирования, возможность осаждения на большие площади, а также в случае метода химического газофазного осаждения получение рассеивающей структуры тонких пленок оксида цинка, что является немаловажным при их использовании в качестве входных окон фотовольтаических структур [9]. Рассмотрим эти два метода более подробно.

Химическое осаждение из газовой фазы – метод получения тонких пленок и порошков при помощи высокотемпературных реакций разложения и/или взаимодействия газообразных прекурсоров на подложке.

Существует множество разновидностей этого метода, отличающихся способом инициации химических реакций и условиями процесса. Как правило, в качестве прекурсоров используются соединения, имеющее достаточно высокое давление паров при невысоких температурах (100...400 °С; хлориды металлов, металлоорганические комплексные соединения). Необходимыми условиями получения высококачественных пленок этим методом являются высокая чистота исходных прекурсоров, высокая точность контроля скорости газовых потоков и интенсивности испарения прекурсоров.

Типы химических реакций, проходящих в процессе газофазного химического осаждения, представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Типы химических реакций газофазного химического осаждения

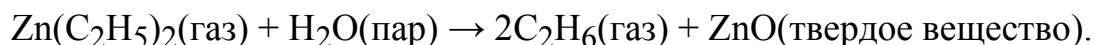
Тип реакции	Реакция
Пиролиз	$AB(г) \rightarrow A(тв) + B(г)$
Восстановление	$AB(г) + C(г) \rightarrow A(тв) + BC(г)$
Гидролиз	$AB_x(г) + x/2 H_2O(г) \rightarrow AO_{x/2}(тв) + xHB(г)$
Азотирование	$AB(г) + NH_3(г) \rightarrow AN_x(тв) + nH_xB(г)$
Окисление	$AB(г) + C(г) \rightarrow AC(тв) + B(г)$

Метод химического осаждения из газовой фазы позволяет получать покрытия различной структуры (монокристаллические, эпитаксиальные, аморфные, поликристаллические) на поверхностях сложной формы, в том числе с высокой степенью кривизны.

Прекурсоры могут быть не только газами, но и твердыми веществами или жидкостями, в этом случае их возгоняют или испаряют в специальной зоне реактора, а затем транспортируют к подложке-мишени с помощью газаносителя, который может быть как «инертным», так и участвовать в реакции.

Если в результате реакции образуются газообразные побочные продукты, они удаляются из реактора потоком газа-носителя или динамическим вакуумом.

Для получения тонких пленок оксида цинка используется диэтилцинк или диметилцинк (металлорганические прекурсоры), который вступает в реакцию с водой согласно следующему уравнению:



Реакция обычно проводится при повышенных температурах (порядка 150...200 °С) и пониженном давлении от 0,5 до 1 мбар.

Нелегированный оксид цинка изначально обладает *n*-типом проводимости. Однако значение проводимости нелегированного оксида цинка невелико. Для увеличения проводимости покрытия из оксида цинка в химически активную газовую смесь в качестве легирующей примеси также добавляется диборан (B_2H_6).

В качестве примера установки химического газозафазного осаждения рассмотрим установку ТСО 1-1200, которая располагается в ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе». Общий вид установки представлен на рис. 1.3.

Установка используется для осаждения на стеклянных подложках равномерных слоев оксида цинка. Установка ТСО 1-1200 позволяет получить тонкие пленки оксида цинка на стекле площадью $1,1 \times 1,3 \text{ м}^2$ и является промышленной, но при этом с помощью интерфейса управляющего компьютера позволяет контролировать параметры процесса осаждения, что позволяет использовать ее для научно-исследовательских работ. Оксид цинка наносится методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (англ. LPCVD – low pressure chemical vapor deposition). В качестве рабочих



а



б

Рис. 1.3. Фото установки ТСО 1-1200: *а* – вид сверху на загрузочную, процессную и разгрузочную камеры (в закрытом положении); *б* – вид сбоку со стороны насосов

газов в процессную камеру поступают: пары диэтилцинка, пары воды, газовая смесь диборана и водорода, водород. Пары образуются в специальном блоке установки, оснащённом испарителями.

На рис. 1.4 представлена схема рабочего модуля камеры установки ТСО 1-1200.

Газы подаются в рабочий модуль сверху, через газовый душ. Подложка (стекло) (B) находится на нагревательном столе (C). Технологический выхлоп отводится по насосным трубопроводам (D) под рабочим модулем. Скорость реакции осаждения растёт при следующих условиях: повышение потока паров диэтилцинка и воды; повышение температуры субстрата.

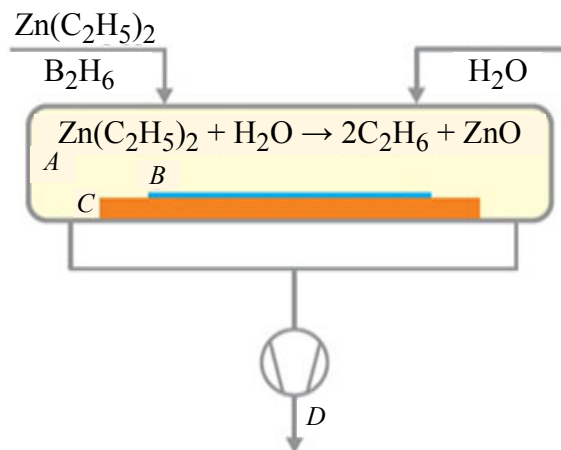


Рис. 1.4. Рабочий модуль установки ТСО 1-1200 (в разрезе)

Установка позволяет получить равномерность на площади осаждения $1,4 \text{ м}^2$ по таким параметрам слоя, как толщина, пропускание и поверхностное сопротивление. По толщине возможно достигнуть равномерности до 85 %, по пропусканию – до 80 % и по сопротивлению – до 65 %.

По сравнению с другими методами осаждения тонких пленок химическое газофазное осаждение имеет ряд преимуществ: низкие температуры подложки; хорошая адгезия пленки к подложке; высокие скорости осаждения; хорошая однородность по толщине и высокая плотность покрытий; хорошая управляемость и долговременная устойчивость процесса; могут распыляться сплавы и материалы сложного состава с различным давлением насыщенных паров; легкость легирования; это относительно дешевый метод осаждения; есть возможность нанесения покрытий на большие площади. Одним из недостатков метода является опасность используемых металлоорганических прекурсоров.

Метод магнетронного распыления – это метод, основанный на распылении металлических или керамических мишеней в плазме инертного газа (обычно аргона). Это широкоизвестная и эффективная методика осаждения тонких пленок. В процессе магнетронного распыления можно осаждать пленки широкого спектра материалов с вариацией толщины от десятков нанометров до нескольких микрон. Схема распылительной системы представлена на рис. 1.5.

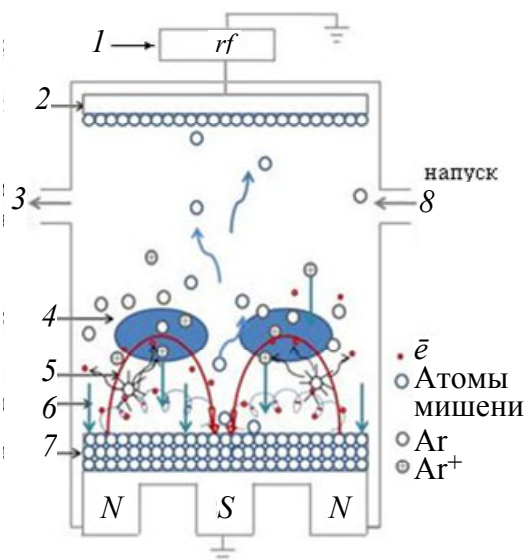


Рис. 1.5. Схема процесса магнетронного распыления:
 1 – генератор частоты; 2 – подложка;
 3 – к системе откачки; 4 – плазма;
 линии 5 – магнитного и 6 –
 электрического полей; 7 – катод;
 8 – напуск рабочего газа

Основными элементами такой системы являются плоский катод, изготовленный из распыляемого материала, анод, установленный напротив катода, и магнитная система, обычно на основе постоянных магнитов. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. Принцип действия установки основан на торможении электронов в скрещенных электрических и магнитных полях. Для осаждения оксидов цинка могут использоваться различные мишени в зависимости от вида необходимой пленки и различные составы газовой смеси. Например, мишени оксида цинка в атмосфере аргона, мишени цинка в атмосфере смеси аргона и

кислорода или же мишени из сложных композитных материалов, таких как оксид цинка с примесью алюминия ZnO:Al (AZO) [10]. Процесс магнетронного осаждения проводят либо в инертной газовой среде, содержащей только Ar, либо в смеси газов Ar + O₂.

При постоянной разности потенциалов между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный потенциал) возникает электрическое поле и возбуждается тлеющий разряд. Присутствие магнитного поля обеспечивает локализацию плазмы у мишени. Электроны циркулируют в электромагнитной ловушке, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых он потеряет полученную от электрического поля энергию. Большая часть энергии электрона, прежде чем он попадает на анод, идет на ионизацию и возбуждение, это увеличивает эффективность процесса ионизации и ведет к возрастанию концентрации положительных ионов при поверхности мишени. Это приводит к повышению интенсивности ионной бомбардировки мишени и к значительному росту скорости осаждения пленки.

Рассмотрим вариант исполнения системы магнетронного осаждения на примере установки BOC Edwards Auto 500 RF (рис. 1.6), расположенной в «чистой комнате» Академического университета. Установка предназначена

для вакуумного магнетронного напыления металлов и диэлектрических покрытий различного функционального назначения: просветляющие покрытия, контактные площадки, маски для фотолитографии, прозрачные проводящие покрытия. Благодаря многоканальной системе напуска газа покрытия можно осаждать с помощью реактивного напыления. Предусмотрена система нагрева подложек до 200 °С. Контроль толщины покрытия осуществляется методом микробаланса кварцевого кристалла.



Рис. 1.6. Общий вид установки BOC Edwards Auto 500 RF

Эта установка является установкой высокочастотного магнетронного распыления. Она снабжена двумя магнетронами и позволяет выращивать многослойные слоистые структуры различных металлов, их оксидов и нитридов. Пленки формируются путем распыления твердой мишени в среде аргона при варьировании различных технологических параметров (давление, мощность, время осаждения, температура подложки).

В качестве рабочего газа для поддержания плазмы используется аргон марки «в.ч.» (99,999 %). Для выращивания оксидных слоев в камеру дополнительно подведена линия подачи кислорода.

Для осаждения легированных слоев оксида цинка использовалась мишень диаметром 3 дюйма и толщиной 0,25 дюйма, составом 98 % ZnO 2 % Al (производство LTSChemicals). Скорость осаждения достигает 3 нм/мин. Основные параметры установки представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Основные параметры установки реактивного магнетронного распыления

Параметр	Значение
Мощность магнетрона	250...450 Вт
Давление в камере	10^{-4} ... 10^{-3} мбар
Скорость осаждения	3 нм/мин
Диаметр мишени	7,62 см

Напыление слоев можно проводить на различных подложках, к примеру, на пластинах монокристаллического кремния или стеклянных подложках.

Достоинствами метода магнетронного распыления являются: высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (600...800 В) и при небольших давлениях рабочего газа (0,5...10 Па); отсутствие перегрева под-

ложки; малая степень загрязнения пленок; широкий диапазон толщин пленок при их высокой адгезии и однородности. К недостаткам метода можно отнести: относительно малую площадь нанесения пленок, ограниченную площадь равномерности по толщине осаждаемой пленки.

1.2. Оксиды меди и цинка и гетероструктуры на их основе

1.2.1. Оксиды меди и цинка и гетероструктуры на их основе как перспективные фотоактивные материалы

Среди новых перспективных фотоактивных материалов особое место занимают оксидные полупроводники, такие как Cu_2O , CuO , ZnO и гетероструктуры на их основе. Среди преимуществ оксидных систем является их экологичность в процессе производства, эксплуатации и утилизации.

Оксидные полупроводники CuO , Cu_2O p -типа имеют большие перспективы применения в качестве активного слоя солнечного элемента ввиду того, что эти материалы низкой себестоимости, широко распространены на Земле, обладают шириной запрещенной зоны в диапазоне 1,21...2,1 эВ [11]–[13], относительно высоким коэффициентом спектрального поглощения солнечного света. Теоретическая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую энергию для Cu_2O составляет от 9 до 12 % [14].

Для получения гетеропереходов ZnO/CuO было использовано множество методов, среди которых можно выделить твердотельный синтез [15], прессование [16], соосаждение [17] золь-гель-метод [18], магнетронное распыление [19], термическое окисление [20], гидротермальный метод [21]. В работе [22] структуры солнечных элементов на основе CuO/ZnO были получены методом электроосаждения. Полученные гетероструктуры характеризуются высоким оптическим поглощением в диапазоне длин волн 400...800 нм. В поликристаллическом варианте установлено, что, несмотря на различные типы кристаллических решеток, наблюдается хорошая физико-химическая совместимость слоев. Авторы предполагают, что увеличение кристалличности приведет к увеличению эффективности солнечных элементов. Предполагается, что гетероструктура CuO/ZnO относится к гетероструктурам второго типа (ковариантным структурам), при этом энергетические уровни зон для CuO находятся выше уровней энергетических зон ZnO . Выбор в качестве электродов ИТО для контакта с CuO и Al для ZnO обеспечивает эффективное разделение неравновесных носителей заряда. Это приводит к увеличению эффективности солнечных элементов.

В работе [23] структура солнечного элемента, состоящего из серебряного электрода, поглощающего слоя p -CuO, прозрачного слоя n -ZnO:Sn, была получена вакуумным напылением. Исследования полученной структуры показали следующие характеристики: $U_{\text{хх}} = 480$ мВ, $I_{\text{кз}} = 0,182$ мА, фактор заполнения – 0,63, КПД = 0,232 %. Авторы предполагают, что низкий КПД может быть связан с поверхностным отражением падающих фотонов, нагреванием и неомическими контактами. Несмотря на низкую эффективность, разработанные солнечные элементы остаются перспективными вследствие низкой стоимости и доступности материалов.

В работе [24] солнечные элементы на основе Cu_2O и CuO были получены методом электроосаждения. Разработанные структуры имеют КПД = 0,25 %, фактор заполнения – 0,33, $J_{\text{кз}} = 2,7$ мА/см² и $U_{\text{хх}} = 0,28$ В. Низкую эффективность преобразования авторы связывают с большой толщиной слоев ZnO. Предположено, что оптимизация толщины активных слоев может привести к увеличению КПД.

Для солнечных элементов на основе Cu_2O максимальное значение КПД ~3,8 % было достигнуто в работе [25]. Для получения поглощающих слоев авторы использовали высокотемпературный отжиг и импульсное лазерное осаждение.

Перспективным методом улучшения эффективности солнечных элементов на основе гетеропереходов CuO/ZnO является использование активных слоев в виде нановолокон и наностержней, что позволяет увеличить площадь перехода и улучшить накопление носителей заряда [26].

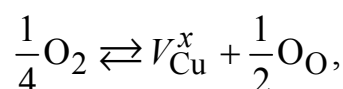
Среди основных способов увеличения эффективности солнечных элементов на основе CuO/ZnO и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ можно выделить следующие: улучшение качества материала (направленное легирование может улучшить электрические свойства оксидов меди и цинка для накопления носителей заряда); увеличение площади за счет фрактальной структуры p - n -перехода на сопрягающихся гранях; улучшение однородности слоев, которое может минимизировать ток утечки и увеличить фактор заполнения.

1.2.2. Физико-химические свойства оксидов меди и цинка

Оксиды меди. Система медь–кислород содержит два оксида, стабильных при высоких температурах: Cu_2O и CuO. Окисление меди при температурах ниже 200 °С может приводить к образованию метастабильного оксида с примерным составом $\text{Cu}_{1,5}\text{O}$ [27].

Оксид меди (I) обладает структурой, в которой ионы кислорода образуют объемноцентрированную кубическую решетку и каждый из них находится в тетраэдрическом окружении ионов меди. Катионы в такой структуре имеют по два ближайших аниона.

Оксид меди (I) является окислом с дефицитом металла. Коэффициент нестехиометрии γ в $\text{Cu}_2-\gamma\text{O}$ имеет следующую зависимость от парциального давления кислорода: $\gamma \sim P_{\text{O}_2}^{1/4}$ [28], которая может быть объяснена в предположении доминирования нейтральных катионных вакансий, образование которых описывается уравнением



где V_{Cu}^x – нейтральные вакансии в катионной подрешетке; O_{O} – атомы кислорода в анионной подрешетке (здесь и далее при написании уравнений квазихимических реакций используются обозначения Крегера и Винка [29]).

В равновесных условиях концентрация вакансий в подрешетке меди будет зависеть от температуры и парциального давления кислорода согласно выражению

$$[V_{\text{Cu}}^x] = \frac{\gamma}{2} = K_V P_{\text{O}_2}^{1/4} = P_{\text{O}_2}^{1/4} \exp\left(\frac{\Delta S_{V_{\text{Cu}}^x}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_{\text{Cu}}^x}}{RT}\right),$$

где K_V – константа равновесия реакции образования катионных вакансий; $\Delta S_{V_{\text{Cu}}^x}$ и $\Delta H_{V_{\text{Cu}}^x}$ – энтропия и энтальпия образования нейтральных катионных

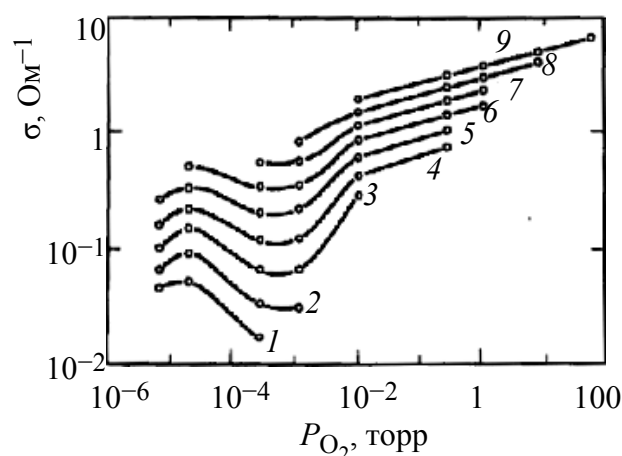


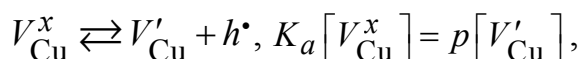
Рис. 1.7. Зависимость электропроводности Cu_2O от парциального давления кислорода при температурах: 1 – 600, 2 – 650, 3 – 700, 4 – 750, 5 – 800, 6 – 850, 7 – 900, 8 – 950 и 9 – 1000 [30]

вакансий. Согласно [28] они равны 2,25 энтр. ед. и 12 ккал/моль соответственно.

Оксид меди (I) является полупроводником с дырочным типом проводимости. На рис. 1.7 приведена зависимость электропроводности Cu_2O от парциального давления кислорода и температуры. При парциальных давлениях больше 10^{-2} торр и температурах выше 600 °C зависимость от давления является степен-

ной $\sigma \sim P_{O_2}^{1/n}$ и характеризуется $n \approx 7...8$. При низких давлениях наблюдаются отклонения от этой зависимости и электропроводность проходит через минимум примерно при 10^{-3} торр.

Зависимость $\sigma \sim P_{O_2}^{1/n}$ может быть объяснена в предположении доминирования однозарядных катионных вакансий, образование которых можно описать квазихимической реакцией и соответствующим ей уравнением действующих масс



где K_a – константа равновесия процесса ионизации нейтральных вакансий; V'_{Cu} – ионизированные катионные вакансии. Тогда концентрация дырок будет равна

$$p = [V'_{Cu}] = (K_a K_V)^{1/2} P_{O_2}^{1/8}.$$

Энергия активации проводимости при $n = 7...8$ составляет 0,625...0,650 эВ (около 15 ккал/моль). При температурах ниже 750 °С энергия активации проводимости равна 6...8 ккал/моль [29]. Если считать, что концентрация дефектов фиксирована, то энергия активации определяется сочетанием температурных зависимостей подвижности и ионизации нейтральных вакансий.

Различия в зависимостях коэффициента нестехиометрии и электропроводности от давления кислорода показывают, что в Cu_2O концентрация нейтральных вакансий значительно больше, чем заряженных, и заряженные вакансии не оказывают заметного влияния на нестехиометрию [27]. В таком случае очевидна определяющая роль переноса нейтральных вакансий в процессах самодиффузии в Cu_2O и окисления меди до Cu_2O [27].

Коэффициент самодиффузии меди в Cu_2O при температурах 800...1050 °С и давлении кислорода 0,1 торр (рис. 1.8) описывается выражением

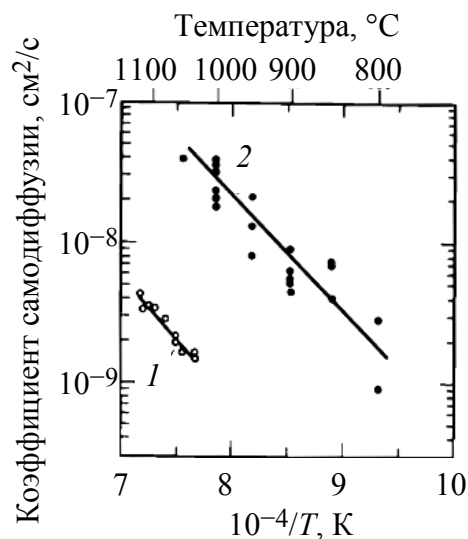


Рис. 1.8. Зависимость коэффициентов самодиффузии меди и кислорода в Cu_2O от $1/T$: 1 – диффузия кислорода, 135 торр O_2 ; 2 – диффузия меди, 0,1 торр O_2 [27]

$$D_{\text{Cu}} = 4,36 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{36,1 \text{ ккал/моль}}{RT}\right) \left[\text{см}^2/\text{с}\right].$$

В общем случае коэффициент самодиффузии меди в Cu_2O пропорционален $P_{\text{O}_2}^{1/4}$.

Оценки коэффициента диффузии катионных вакансий в Cu_2O по данным об изменениях электропроводности при скачкообразном изменении давления кислорода дают значение энергии активации около 25 ккал/моль, которое соответствует энтальпии перемещения однозарядных вакансий.

Эмпирическое выражение для коэффициента диффузии кислорода при температурах 1024...1120 °С и давлениях кислорода 46...178 торр имеет вид

$$D_{\text{O}} = 6,5 \cdot 10^{-3} P_{\text{O}_2}^{1/2} \exp\left(-\frac{39,3 \text{ ккал/моль}}{RT}\right) \left[\text{см}^2/\text{с}\right],$$

где давление кислорода выражено в атмосферах. Предполагалось, что эти значения коэффициента диффузии относятся к диффузии в решетке и зависимость $D_{\text{O}} \sim P_{\text{O}_2}^{1/2}$ свидетельствует о переносе нейтральных междоузельных атомов кислорода [27].

Механизмы окисления меди были объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [31]. В большинстве работ зависимости изменения массы образцов, отнесенной к единице площади окисляемой поверхности, построенные в параболических координатах, носят линейный характер (рис. 1.9, а). Это означает, что окисление меди происходит в диффузионном режиме. Температурные зависимости константы параболической скорости окисления меди различной чистоты представлены на рис. 1.9, б. На этих зависимостях можно выделить три участка: высокотемпературный (900...1050 °С), промежуточный (600...850 °С) и низкотемпературный (350...550 °С). Рассчитанные энергии активации в высокотемпературном интервале для всех образцов практически одинаковы и составляют около 173 кДж·моль⁻¹. В промежуточном и низкотемпературном интервалах значения энергий активации зависят от чистоты меди и варьируются в пределах 93...111 кДж·моль⁻¹ и 40...52 кДж·моль⁻¹ соответственно.

При окислении меди в температурном интервале 600...1050 °С наблюдается преимущественный рост фазы Cu_2O . Лимитирующей стадией процесса является объемная диффузия катионов меди в кристаллической решетке

Cu_2O . В промежуточном температурном интервале наряду с объемной возможна также зернограницная диффузия. В низкотемпературном интервале скорость окисления контролируется зернограницной диффузией [31].

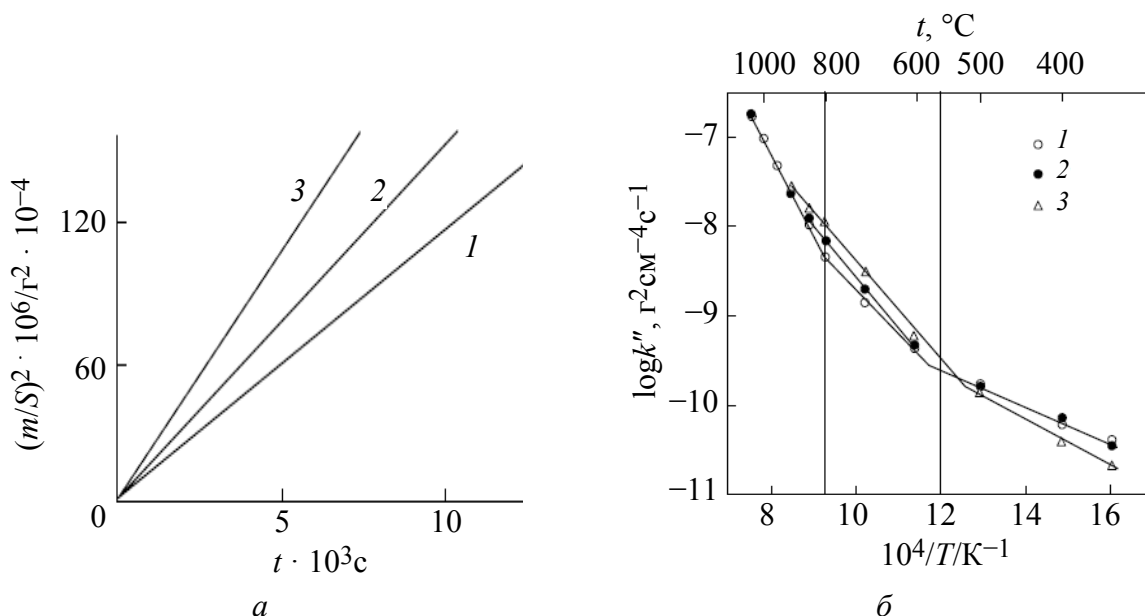


Рис. 1.9. Для образцов меди: 1 – медь, очищенная зонной плавкой, чистотой $> 99.9999\%$; 2 – медь чистотой 99.9999% ; 3 – медь чистотой 99.99% (давление 1 атм): а – кинетика окисления меди различной чистоты при 850°C ; б – температурные зависимости константы параболической скорости окисления меди различной чистоты [31]

Скорость окисления меди с учетом вкладов объемной диффузии в кристаллической решетке и зернограницной диффузии можно выразить так [32]

$$\frac{d(x^2)}{dt} = 2D_v V \Delta c + \frac{4D_b V \Delta c \delta}{d_t} = K_v + K_b f,$$

где x – толщина оксидного слоя в момент времени t ; D_v – коэффициент объемной диффузии; V – мольный объем оксида; Δc – градиент концентрации точечных дефектов поперек оксидного слоя; D_b – коэффициент зернограницной диффузии; δ – ширина границы зерен; d_t – средний размер зерен в момент времени t ; K_v – компонента константы параболической скорости окисления, связанная с объемной диффузией в кристаллической решетке; K_b – компонента, связанная с зернограницной диффузией; $f = 2\delta/d_t$ – доля всех диффузионных областей, расположенных по границам зерен.

Объемная диффузия преобладает в высокотемпературном интервале вследствие образования больших зерен в оксидном слое. С понижением температуры вклад зернограницной диффузии возрастает, при этом энергия ак-

тивации процесса уменьшается. Зависимость энергии активации параболической скорости роста от чистоты меди в промежуточном и низкотемпературном интервалах связывают с зернограничной сегрегацией примеси, ограничивающей скорость диффузии.

При высокотемпературном окислении меди в случае, когда парциальное давление кислорода выше, чем давление диссоциации оксида меди (II), на внешней поверхности оксидного слоя Cu_2O образуется CuO .

Отношение толщин слоев Cu_2O и CuO , формирующихся при высокотемпературном окислении меди, можно вычислить по формуле [33]:

$$\frac{L_{\text{CuO}}}{L_{\text{Cu}_2\text{O}}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{1,92} - \frac{1,92A}{2} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{1,92} - \frac{1,92A}{2} \right)^2 + 4A},$$

где L_{CuO} и $L_{\text{Cu}_2\text{O}}$ – толщина оксидных слоев CuO и Cu_2O соответственно; $A = 3,192 \cdot 10^{-5} \exp(8780/T)$. Данная формула показывает, что соотношение толщин оксидных слоев есть функция температуры.

В работе [34] проводилось изучение фазового состава пленок, сформированных при разных температурах путем окисления медных наноразмерных слоев на воздухе, методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1.10).

Результаты показали, что в зависимости от температуры и времени отжига на воздухе металлической пленки меди меняется структура пленки. Так, при изохронных отжигах в течение 30 мин при температурах 220...250 °C

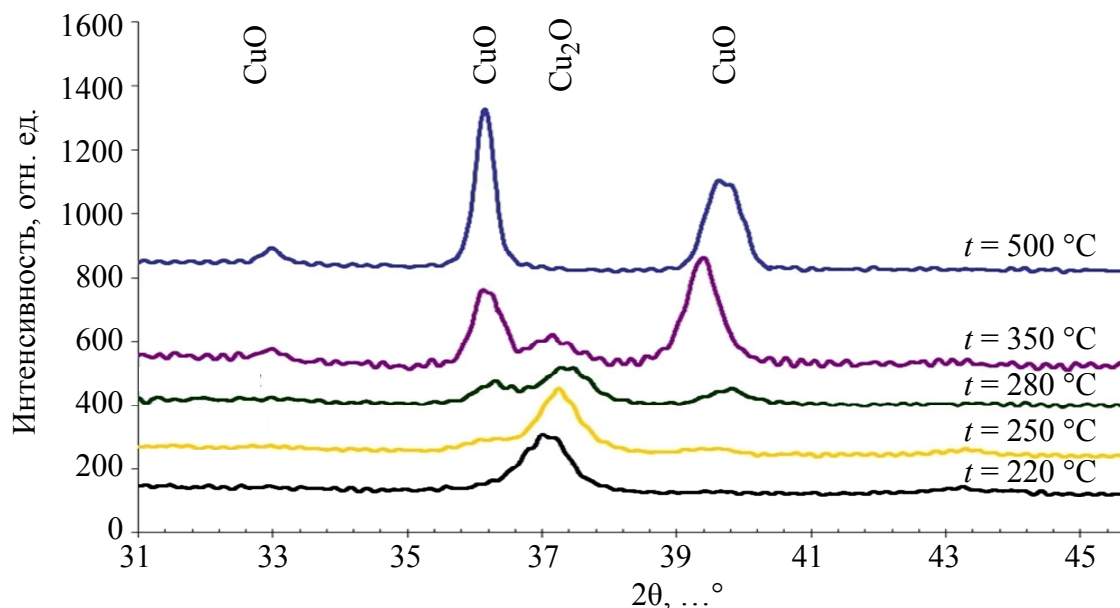


Рис. 1.10. Рентгенограммы меднооксидных пленок, полученных путем окисления на воздухе при различных температурах в течение 30 мин

образуется Cu_2O , при дальнейшем повышении температуры до $350\text{ }^\circ\text{C}$ в пленке образуется смесь фаз Cu_2O и CuO , но уже при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше образуется одна фаза CuO . Таким образом, путем варьирования температуры отжига в интервале $220\ldots 500\text{ }^\circ\text{C}$ удалось управлять фазовым составом меднооксидных пленок и получать как однофазные CuO и Cu_2O слои, так и многофазные $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ пленки.

Оксиды цинка. Свойства оксидов цинка исследованы достаточно подробно. Дефектная структура и процессы переноса в ZnO рассмотрены в [35]. Этот оксид часто используется как пример простой дефектной структуры с междоузельными катионами, является полупроводником *n*-типа. Оксид цинка имеет структуру цинковой обманки, в которой и металл, и кислород находятся в тетраэдрической координации. В такой структуре имеются относительно большие пустоты, где могут располагаться междоузельные атомы или ионы. Большинство исследований свойств оксида цинка, определяемых дефектами, показывает, что основными точечными дефектами в нестехиометрическом окисле являются междоузельные атомы или ионы цинка.

Обстоятельное изучение параметров решетки ZnO обнаружило их сложную зависимость от способа обработки исследованных порошков и монокристаллов оксида (выдерживание в атмосфере с различным давлением кислорода, таблетирование, сжатие) [36]. В случае монокристаллов с ростом нестехиометричности наблюдалось увеличение параметров a и c . При нагревании порошков на воздухе при различных температурах параметр a проходит через максимум, соответствующий $800\text{ }^\circ\text{C}$. Сжатие порошков (5000 кг/см^2) с последующим нагреванием до $600\ldots 1000\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению параметра a и уменьшению отношения a/c . Однако дальнейшее нагревание до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ восстанавливает параметр a и отношение a/c , характерные для необработанного окисла. Не исключено, что при таблетировании в окисле возникает некоторая неравновесная структура, исчезающая в результате отжига при температурах $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

При изучении диффузии цинка в ZnO методом активного тонкого слоя было показано [27], что на воздухе при температурах $700\ldots 1370\text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии цинка описывается уравнением

$$D_{\text{Zn}} = 1,3 \exp\left(-\frac{73700}{RT}\right).$$

Дефектная структура ZnO сложна, и любая простая модель не в состоянии описать все часто противоречивые результаты. За диффузию цинка ответственны не междоузельные катионы, а дефекты Френкеля.

По данным [37], в ZnO при давлении кислорода около 0,5 атм и температурах 1000...1300 °С коэффициент диффузии кислорода равен

$$D_{\text{O}} = 2,75 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{176000}{RT}\right).$$

Характер зависимости коэффициента диффузии кислорода от давления кислорода позволяет считать, что в диффузии участвуют нейтральные атомы кислорода [37].

1.2.3. Оптические и электрофизические свойства оксидов меди и цинка и гетероструктур на их основе

В связи с развитием нанотехнологии и солнечной энергетики оксиды меди и цинка представляют интерес для исследований. Данные материалы характеризуются высоким уровнем дефектности, большой протяженностью границ кристаллитов и значительной долей поверхностных состояний.

Край фундаментального поглощения монокристаллов оксидов меди хорошо изучен и составляет 1,45 эВ для CuO и 2,1 эВ для Cu₂O [38]. Cu₂O является полупроводником *p*-типа, и все усилия по формированию гомопереходов на его основе путем легирования донорной примесью до сих пор не увенчались успехом [39].

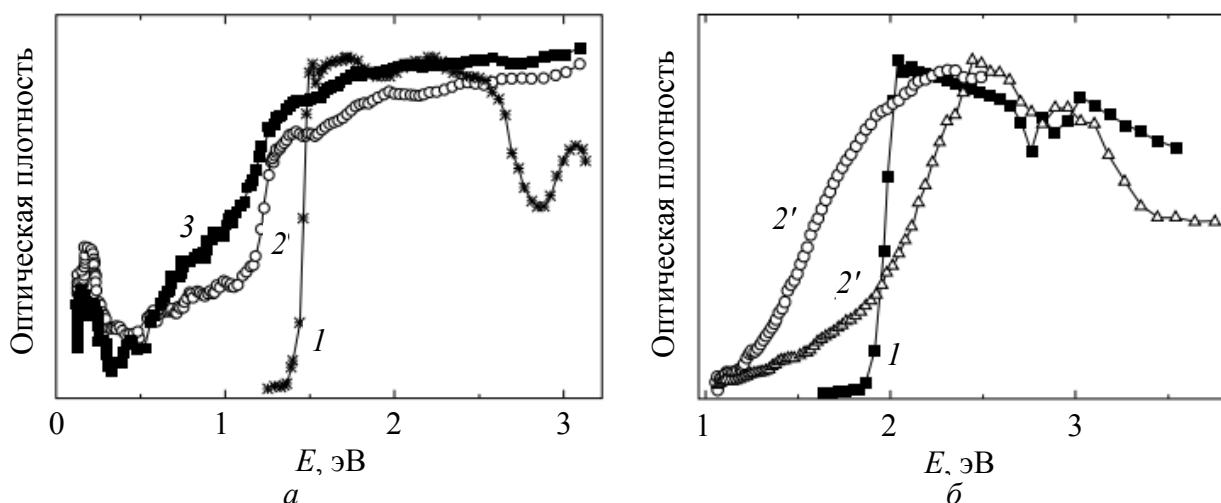


Рис. 1.11. Спектры поглощения образцов CuO (а) и Cu₂O (б): 1 – монокристалл; 2, 2' – нанокристаллические порошки; 3 – нанокристаллическая керамика [44]

В работе [40] исследовались спектры оптического поглощения нанокристаллических оксидов меди n -CuO и p -Cu₂O в виде высокоплотной нанокерамики CuO, а также нанопорошков CuO и Cu₂O. Приготовление высокоплотной нанокерамики CuO выполнялось методом воздействия сферически сходящимися ударными волнами на поликристаллический образец [41], [42]. Приготовление нанопорошков CuO и Cu₂O осуществлялось методом газовой конденсации паров меди в среде аргона, содержащей кислород.

Край поглощения многих дефектных полупроводников можно описать экспоненциальным законом Урбаха [43], но в нанокристаллических CuO и Cu₂O этот закон не работает, поэтому оценка положения края поглощения затруднительна. Край оптического фундаментального поглощения можно характеризовать началом низкоэнергетического уменьшения коэффициента поглощения или оптической плотности в области основной полосы фундаментального поглощения. Это соответствует положению первого максимума фундаментального поглощения. Из рис. 1.11 можно видеть, что край поглощения нанопорошка и нанокерамики CuO испытывает «красный сдвиг» на 0,1...0,15 эВ по отношению к E_a монокристаллов CuO, появляется характерное поглощение в среднем ИК-диапазоне [44]. Для нанопорошка Cu₂O наблюдается «синий сдвиг» края поглощения, нельзя выделить какие-либо четко выраженные полосы поглощения в среднем ИК-диапазоне (рис. 1.11, б). Во всех случаях наблюдается значительное размытие края фундаментального поглощения и перераспределение спектральной плотности.

На рис. 1.12 изображены спектры поглощения пленок p -Cu₂O с различной толщиной. Из рисунка видно, что край поглощения тонких пленок p -Cu₂O смещен в сторону коротких длин волн по сравнению с E_a для монокристаллов Cu₂O с уменьшением толщины пленок, т. е. наблюдается «синий сдвиг» края поглощения. Можно заметить, что пленки p -Cu₂O меньшей толщины проявляют более значительный «синий сдвиг» края поглощения.

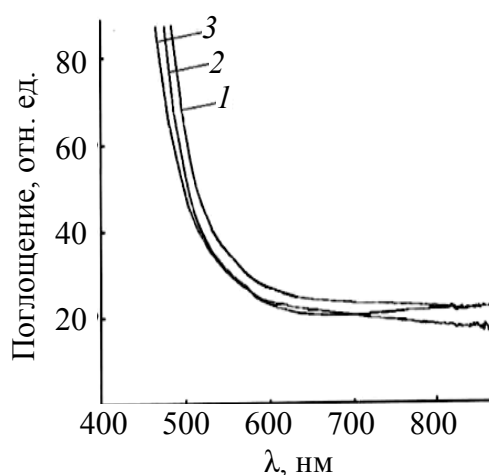


Рис. 1.12. Спектры поглощения пленок p -Cu₂O различной толщины, полученных химическим осаждением:
1 — 5 мкм; 2 — 3 мкм; 3 — 2 мкм [44]

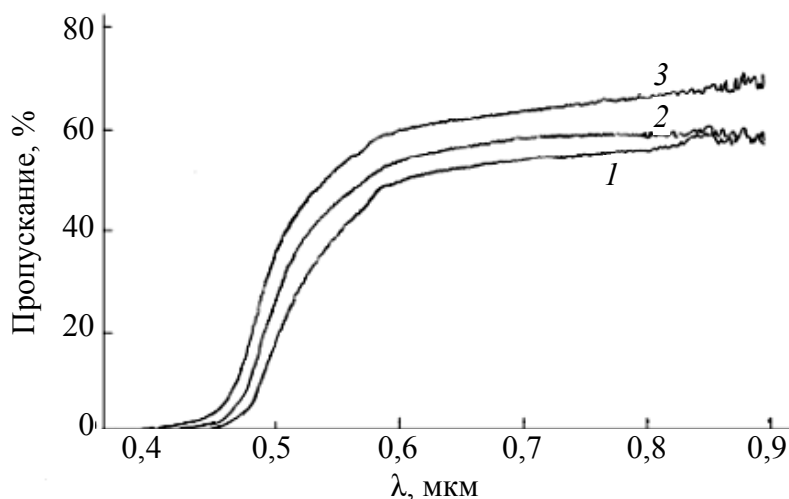


Рис. 1.13. Спектры пропускания пленок $p\text{-Cu}_2\text{O}$ различной толщины, полученных химическим осаждением: 1 – 5 мкм, 2 – 3 мкм, 3 – 2 мкм [44]

В случае тонких мелкокристаллических пленок $p\text{-Cu}_2\text{O}$, полученных химическим способом, край поглощения приходится на более высокие энергии по сравнению с поликристаллическими $p\text{-Cu}_2\text{O}$, полученными высокотемпературным окислением, примерно 2,36...2,44 эВ. Таким образом, с уменьшением толщины пленок для образцов 1, 2, 3 край поглощения смещается на $\approx 0,08$ эВ в сторону высоких энергий.

При уменьшении толщины пленок $p\text{-Cu}_2\text{O}$ до 2 мкм пропускание увеличивается и пленки становятся более прозрачными, что значимо для практического использования их в качестве селективных покрытий и верхнего оптического окна в солнечных преобразователях.

На рис. 1.13 показано, что при уменьшении толщины пленок прозрачность увеличивается до 60 %, а край пропускания смещается в сторону высоких энергий.

Повышенный интерес к тонким пленкам оксида цинка вызван уникальной комбинацией оптических и электрофизических свойств оксида цинка. ZnO обладает большой энергией связи экситона (60 эВ), а также широким значением запрещенной зоны (3,37 эВ) при комнатной температуре. Таким образом, оксид цинка находит свое применение в устройствах оптоэлектроники, таких как синие и УФ-лазеры, солнечные батареи, транзисторы; также ZnO применяется в УФ-детекторах и светодиодах. Материалы оксида цинка могут быть легко выращены в различных вариантах морфологии, таких как тонкие пленки или стежки, с помощью широкого ряда технологических методов: метод химического осаждения, золь-гель-метод и метод распылительного пиролиза.

Еще больший интерес вызывает технология разработки электронно-дырочных переходов на основе оксидов меди и цинка. Как известно [45], образование гетероперехода, требующее стыковок кристаллических решеток, возможно лишь при совпадении типа, ориентации и периода кристаллических решеток сращиваемых материалов. Эти условия определяют эпитаксиальные отношения для получения гетероперехода в случае двух различных материалов с одинаковой кристаллической структурой. Эпитаксия легко осуществляется, если разность параметров обеих решеток не превышает 10 % [46]. Эти условия дают возможность гетеропереходу сформироваться в монокристаллическом блоке.

Для получения гетероперехода предпочтительно использовать вещества с кубической сингонией, которые имеют близкие значения постоянной решетки.

В системе с разными сингониями для неразрывного продолжения решетки одного вещества другим достаточно, чтобы хотя бы одна из граней каждой решетки имела близкие геометрические параметры. Технология формирования гетероперехода из материалов с разными сингониями осуществляется последовательным напылением пленок двух разных материалов и последующей их кристаллизацией методом отжига. Процессы, протекающие при таком методе образования гетероперехода, очень сложны и многообразны. Сначала происходит формирование кристаллографической структуры системы «зерно-межзеренная граница – зародыш». Рост зародышей, а иногда и их образование облегчаются, если между зародышем, одним из зерен и межзеренной границей существуют эпитаксиальные отношения [47]. Таким образом, кристаллизация на межзеренных границах в соответствии с необходимым минимумом энергии будет происходить в местах, удовлетворяющих эпитаксиальным отношениям.

Хорошо известно, что кристаллические структуры ZnO и CuO относятся к разным сингониям. Изучено, что для реализации поликристаллического гетероперехода в системе ZnO/CuO не последнюю роль играет близость значений ионных радиусов двухзарядных ионов Cu^{++} и Zn^{++} . Энергетические диаграммы $p\text{-CuO}$, $n\text{-ZnO}$ и гетеропереход $p\text{-CuO}/n\text{-ZnO}$ при условии равновесия показаны на рис. 1.14. Согласно литературе, ионные радиусы двухзарядных ионов Cu^{++} и Zn^{++} составляют близкие значения: 0,8 и 0,83 Å соответственно. Поэтому наращивание гетероперехода в системе ZnO/CuO на плоскостях граней с векторами **b** и **c** также не приводит к изменению периода решетки.

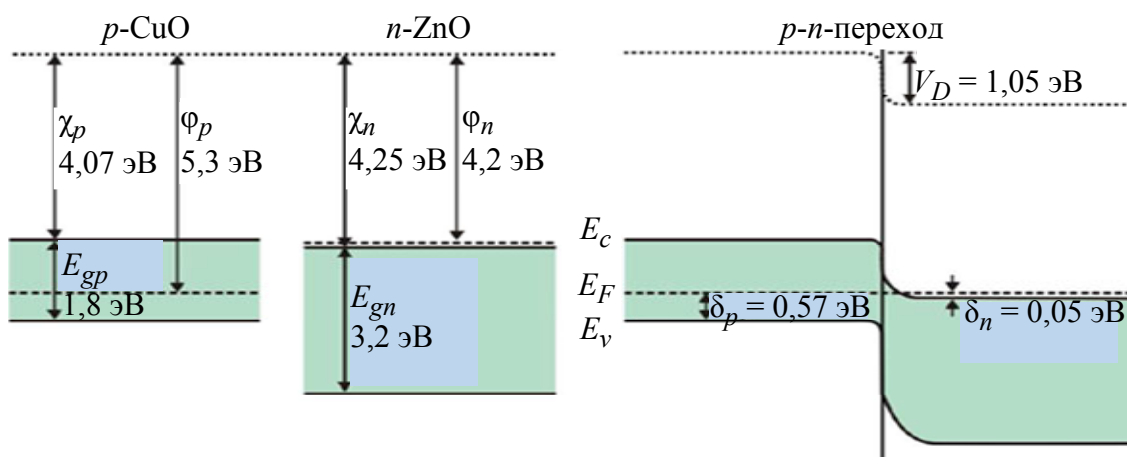


Рис. 1.14. Энергетические диаграммы p -CuO, n -ZnO и гетеропереход p -CuO/ n -ZnO при условии равновесия: E_F – уровень Ферми; E_v – потолок валентной зоны; E_c – дно зоны проводимости; V_D – диффузионный потенциал; ϕ – работа выхода; δ – разность энергий между уровнем Ферми и уровнем проводимости/краем валентной зоны; χ – сродство к электрону

В работе [44] сделаны попытки получить анизотропный гетеропереход n -ZnO/ p -CuO. Использовалась следующая технология получения гетероструктуры n -ZnO/ p -CuO: слой p -CuO образуется в несколько последовательных этапов, затем осаждается слой n -ZnO. Пленки CuO получались методом предварительного магнетронного напыления на подложки из стекла и последующего их отжига на воздухе. Окисление меди проводилось при помощи термического окисления, аналогично методу получения пленок оксида цинка.

На рис. 1.15 приведена зависимость удельной проводимости от температуры для n -ZnO в интервале $T = 224 \dots 522$ °C.

На рис. 1.16 показаны ВАХ гетероперехода n -ZnO/ p -CuO при различных температурах измерения. ВАХ при $T = 250$ °C, выглядит пологой, что говорит о значительном вкладе в проводимость структуры в прямом направлении последовательных с p - n -переходом слоев n -ZnO и p -CuO. При температурах, близких к 250 °C, в сопротивление структуры вносят соизмеримый вклад гетеропереход и объемные сопротивления n - и p -областей системы.

В итоге ВАХ гетероперехода определяется сопротивлением p - n -перехода и нейтральных областей структуры. При увеличении температуры удельное сопротивление области p -CuO снижается и сопротивление системы в основном обуславливается сопротивлением p - n -перехода и области n -ZnO.

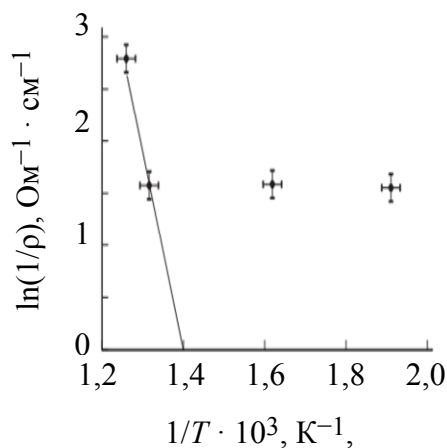


Рис. 1.15. Зависимость удельного сопротивления ρ пленки ZnO толщиной 180 нм от температуры измерения T . Наклон прямой соответствует 3,3 эВ [44]

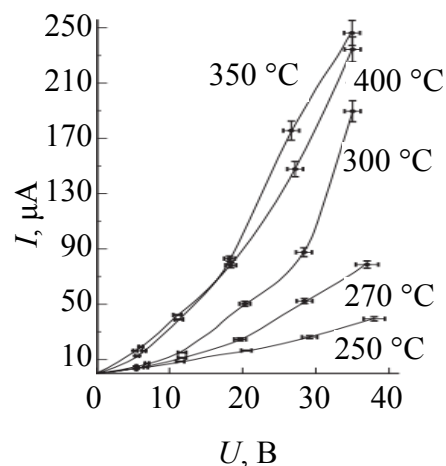


Рис. 1.16. Вольт-амперные характеристики гетероперехода $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ при различных температурах измерения [44]

В работе [48] авторы показали, что полученные в [44] гетеропереходы формируются поликристаллическими слоями $p\text{-CuO}$ и $n\text{-ZnO}$. Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов установил, что пленки обладают мелкокристаллическостью. Пленки были получены распылением металлических мишеней в газовом разряде. После процесса напыления для окисления пленок следовал отжиг на воздухе при температуре 500 °C в течение часа.

На рис. 1.17 приведены рентгенограммы исследованных пленок $n\text{-ZnO}$ разной толщины. Оптические характеристики материала сильно подвержены влиянию мелкокристаллической структуры пленок в зависимости от размера зерен. Это может быть связано как с эффектом размерного квантования [49], так и с сильными электронными корреляциями [50].

Спектры пропускания пленок, полученных в работе, дают ясную картину влияния мелкокристаллическости на оптические свойства пленок $n\text{-ZnO}$ и $p\text{-CuO}$. Измерения проводились при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-56 в ближнем УФ, видимом и ИК-диапазонах.

На рис. 1.18 показан спектр пропускания пленки $n\text{-ZnO}$. Величину запрещенной зоны можно получить по краю собственного поглощения полученного спектра. Как видно из рисунка, она составляет 3,3...3,4 эВ. Переход от крупнозернистых поликристаллов к нанокристаллитам в большинстве случаев характеризуется увеличением эффективной ширины запрещенной зоны [49]. Полученное значение запрещенной зоны соответствует монокристаллу оксида цинка, что говорит о незначительной роли размерного квантования в полученных пленках $n\text{-ZnO}$.

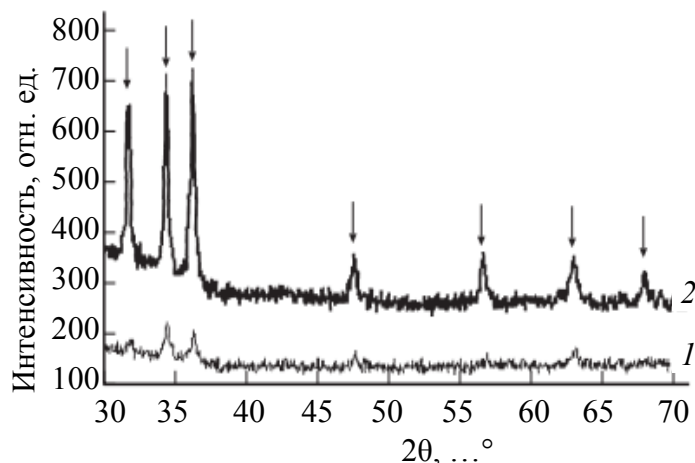


Рис. 1.17. Рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO различной толщины d . Стрелками указаны рефлексы, соответствующие гексагональной модификации ZnO.
 d , нм: 1 – 100; 2 – 250 [48]

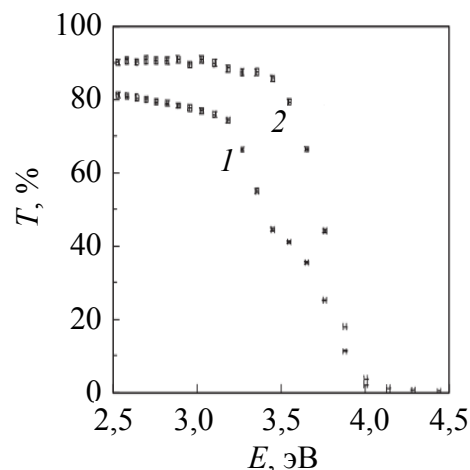


Рис. 1.18. Спектры пропускания: 1 – пленки ZnO на стеклянной подложке; 2 – чистой стеклянной подложки [49]

На рис. 1.19 изображен спектр пропускания пленки оксида меди. Из графика видно сильное размытие края собственного поглощения в красную сторону до 0,8 эВ. Эффективная запрещенная зона исследуемых пленок уменьшается от своих значений 1,45 эВ для монокристаллов до 0,8 эВ для исследуемых пленок. Похожее размытие края фундаментального поглощения оксида меди наблюдалось в работе [50] для нанопорошков и нанокерамик. Авторы данной работы связывают уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны для нанопорошков и нанокерамик CuO с возникновением внутрищелевых уровней с высокой плотностью состояний в нанокислородах 3d-металлов.

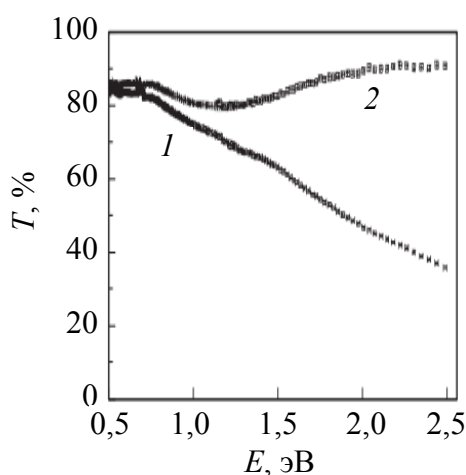


Рис. 1.19. Спектры пропускания: 1 – пленки CuO на стеклянной подложке; 2 – чистой стеклянной подложки [49]

При размерах кристаллитов менее 50 нм начинает проявляться красный сдвиг края поглощения в CuO [50]. Причина данного явления в том, что электронная структура CuO характеризуется сильными электронными корреляциями.

В [51], [52] для создания структур ZnO/CuO использовано два способа.

В первом методе получения слоя оксида меди на поверхность подложки напылялись тонкие пленки меди методом магнетронного распыления при комнатной температуре в атмосфере аргона при

давлении $2 \cdot 10^{-5}$ бар. Подложки располагались на расстоянии около 20 см от мишени. Для контроля оптических свойств рядом с образцами ZnO крепились чистые стеклянные подложки. После осаждения пленки отжигались на воздухе для формирования слоя оксида меди и структур ZnO/CuO. Отжиг проводился либо в муфельной печи, либо в кварцевой печи импульсного термического отжига. Для определения оптимальных режимов отжига проведены исследования оптических и структурных свойств полученных образцов.

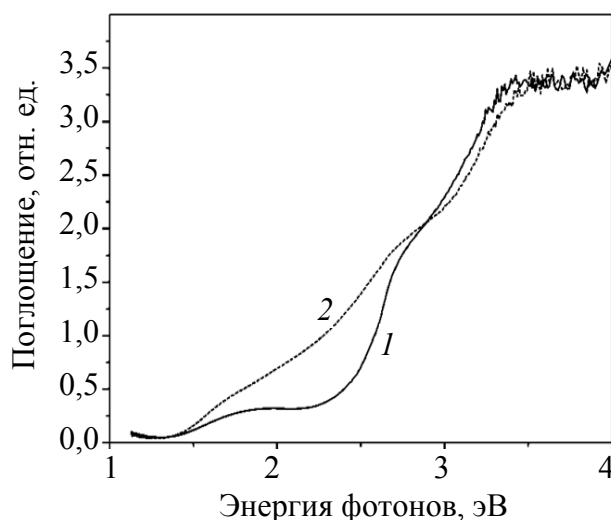


Рис. 1.20. Спектры поглощения пленки Cu, нанесенной на стеклянную подложку, после отжига при 1 – 250 °C и 2 – 350 °C на воздухе в течение 30 мин [51]

На рис. 1.20 показан спектр оптического поглощения двух пленок, нанесенных на стеклянную подложку, после отжига при 250 °C и 350 °C в течение 30 мин. Видно, что после отжига при 250 °C в спектрах наблюдаются две ступеньки поглощения при энергиях фотона около 1,5 эВ и 2,5 эВ. После отжига при 350 °C вклад поглощения при энергии фотона 1,5 эВ значительно увеличивается. Этот результат может свидетельствовать об образовании фаз Cu₂O ($E_g = 2,5...2,6$ эВ) и CuO ($E_g \sim 1,5$ эВ), причем с ростом температуры отжига вклад фазы CuO увеличивается. Таким образом, отжиг пленок меди при 220...350 °C на воздухе приводит к формированию смешанной фазы Cu₂O и CuO, при этом вклад фаз зависит от температуры и длительности отжига.

Во втором методе получения слоев оксида меди проводилось осаждение золь-гель-методом. Раствор золь содержал спиртовой раствор 1 ммоль ацетата меди ((CH₃COO)₂Cu), в который для предотвращения кристаллизации было добавлено несколько капель молочной кислоты и полиэтиленimina в качестве гелеобразующего агента. Золь был тщательно перемешан в течение 2 ч при комнатной температуре и профильтрован. Равномерное распределение золь на поверхности подложек достигалось путем нанесения нескольких капель раствора на подложку, закрепленную на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~ 2000 об/мин в течение 5 мин. Процесс нанесения слоев повторялся 3 раза. Каждый полученный слой был отожжен в муфельной печи в атмосфере при температуре 300 °C в течение 5 мин.

Структуры, полученные золь-гель-методом, как исходные, так и после отжига 200...500 °С, демонстрировали вольт-амперные характеристики, близкие к омическим, наблюдалась слабая асимметрия прямых и обратных характеристик. Это может свидетельствовать о критической роли туннельного тока.

Структуры, полученные напылением пленок меди на поверхности слоев ZnO, выпрямляющие вольт-амперные характеристики, формировались при последующем отжиге на воздухе пленок меди при 250...550 °С. Обнаружено, что вольт-амперные характеристики образцов существенно зависят от температуры и длительности отжига. При термическом отжиге в течение 10–30 мин наблюдались омические вольт-амперные характеристики. Однако формирование структур с помощью кратковременного (1 мин) импульсного термического отжига на воздухе в интервале температур 250...550 °С приводит к уменьшению токов утечки и увеличению уровня потенциального барьера, позволяет получать диодные вольт-амперные характеристики. Типичные вольт-амперные характеристики при комнатной температуре, измеренные в темноте на структурах площадью около 1 мм², приведены на рис. 1.21. Видно, что исходные структуры CuO/ZnO демонстрируют омические характеристики. При отжиге на 250 °С в течение 1 мин структуры приобретают диодные вольт-амперные характеристики.

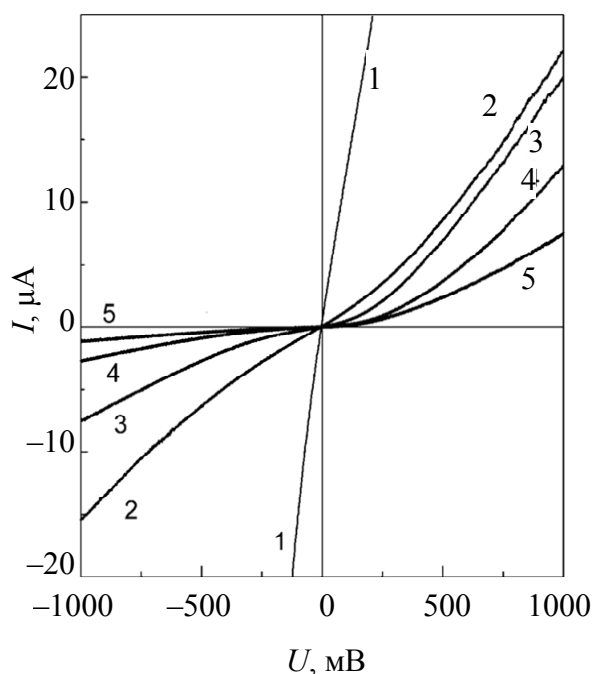


Рис. 1.21. Вольт-амперные характеристики гетероструктур $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$: 1 — сразу после нанесения слоя меди на ZnO; после импульсного отжига на воздухе в течение 1 мин при температурах: 2 — 250 °С, 3 — 350 °С, 4 — 450 °С и 5 — 550 °С [51]

Таким образом, обычный и импульсный термический отжиг оказывают существенно различный эффект на формирующиеся вольт-амперные характеристики. Полученные после быстрого отжига при 250...550 °С структуры $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ демонстрируют заметную фоточувствительность к видимому свету, и при освещении прямой ток вырастает в несколько раз, при этом обратный ток почти не меняется. Таким образом, короткое время отжига на воздухе в диапазоне от 250 °С не вызывает значительной деградации свойств ZnO и позволяет получать тонкопленочные гетеропереходы $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$.

Список литературы к гл. 1

1. Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin-film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions / J. Nomoto, T. Hirano, T. Miyata, T. Minami // *Thin Solid Films*. 2011. 520. P. 1400–1406.
2. Кудряшов Д. А., Минаков Д. А., Гудовских А. С. Разработка технологии формирования просветляющих покрытий для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии методом ВЧ-магнетронного распыления // Конф. по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада. Санкт-Петербург, 26–27 октября 2011 г. С. 136–138.
3. Davood Raoufi, Faegh Hosseinpanahi. Surface Morphology Dynamics in ITO Thin Films // *J. of Modern Physics*. 2012. V. 3. P. 645–651.
4. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов / А. А. Бобков, А. И. Максимов, В. А. Мошников, П. А. Сомов, Е. И. Теруков // *Физика и техника полупроводников*. 2015. Т. 49, вып. 10. С. 1402–1406.
5. Wang Z. L., Song J. H. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays // *Science*. 2006. V. 312. P. 242–246.
6. Оптимизация процесса магнетронного осаждения для формирования качественных, ориентированных пленок ZnO / Э. Р. Аракелова, А. М. Хачатрян, К. Э. Авджян, А. А. Ктеян // *Изв. НАН Армении. Физика*. 2012. Т. 47, № 4. С. 277–287.
7. Małecka B., Drożdż-Cieśla E., Małecki A. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of zinc oxalate // *Thermochimica Acta*. 2004. V. 423. P. 13–18.
8. Synthesis Sol-Gel Derived Highly Transparent ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications / Wasan R. Saleh, Nada M. Saeed, Wesam A. Tweij, Mohammed Alwan // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2012. V. 2. P. 11–16.
9. Редька Д. Н., Мухин Н. В., Захаров И. Г. Изменение оптических и структурных свойств пленок оксида цинка после лазерной обработки // *ЖТФ*. 2016. № 11. С. 140–141.
10. Pin-Chuan Yao, Shih-Tse Hang, Menq-Jiun Wu. Growth characteristics and properties of al-doped ZnO thin films by DC magnetron sputtering from azoy® TARGET // *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering*. 2013. V. 37, no. 3. P. 303–312.

11. Pierson J. F., Wiederkehr D., Billard A. Reactive magnetron sputtering of copper, silver, and gold // *Thin Solid Films*. 2005. V. 478. P. 196–205.
12. Nakano Y., Saeki S., Morikawa Shu Saeki T. Optical bandgap widening of p-type Cu₂O films by nitrogen doping // *Applied Physics Letters*. 2009. V. 94. P. 022111.
13. Optical characterization of Copper Oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering for solar cell applications / F. K. Mugwang'a, P. K. Karimi, W. K. Njoroge et al. // *J. Thin Film Sci. Tec.* 2013. V. 2. P. 15–24.
14. Шелованова Г. Н., Устинов В. И. Анодный оксид меди (I) – перспективный материал солнечной энергетики // *Молодежь и наука: сб. матер. IX Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска*. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013.
15. Aygün S., Cann D. Hydrogen sensitivity of doped CuO/ZnO heterocontact sensors // *Sensors and Actuators B*. 2005. V. 106. P. 837–842.
16. Choi J. D., Choi G. M. Electrical and CO sensing properties of layered ZnO-CuO sensors // *Sensors and Actuators B*. 2000. V. 69. P. 120–126.
17. Sensing properties of CuO-ZnO heterojunction gas sensors / Y. Hu, X. Zhou, Q. Han et al. // *Materials Science and Engineering B*. 2003. V. 99. P. 41–43.
18. Bae H. Y., Choi G. M. Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO thin films fabricated by spin coating method // *Sensors and Actuators B*. 1999. V. 55. P. 47–54.
19. Design of p-CuO/n-ZnO heterojunctions by rf magnetron sputtering / K. J. Saji, S. Populoh, A. N. Tiwari, Y. E. Romanyuk // *Physica Status Solidi A*. 2013. V. 210. P. 1386–1391.
20. Xu C. H., Lui H. F., Surya C. Synthetics of ZnO nanostructures by thermal oxidation in water vapor containing environments // *Materials Letters*. 2011. V. 65. P. 27–30.
21. Nagaraju G., Ko Y. H., Yu J. S. Facile synthesis of ZnO/CuO nanostructures on cellulose paper and their p–n junction properties // *Materials Letters*. 2014. V. 116. P. 64–67.
22. Kidowaki H., Oku T., Akiyama T. Fabrication and characterization of CuO/ZnO solar cells // *J. of Physics: Conference Series*. 2012. V. 352. P. 012022.
23. Current-voltage characteristics of p-CuO/n-ZnO:Sn Solar cell / E. O. Omayio, P. M. Karimi, W. K. Njoroge, F. K. Mugwanga // *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 2013. V. 2, no. 1. P. 25–28.

24. Fabrication and characterization of copper oxide-zinc oxide solar cells prepared by electrodeposition / K. Fujimoto, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki // *J. of Physics: Conference Series*. 2013. V. 433. P. 012024.
25. High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu₂O sheets / T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto // *Applied Physics Express*. 2011. V. 4. P. 062301.
26. Cui J., Gibson U. J. A simple two-step electrodeposition of Cu₂O/ZnO nanopillar solar cells // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 6408–6412.
27. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
28. Wagner C., Hammen H., *Z. Physik. Chem.*, B40, 197 (1938).
29. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов / пер. с англ. В. П. Зломанова, В. А. Левицкого и Б. А. Поповкина; под ред. О. М. Полторака. М.: Мир, 1969. 654 с.
30. Preparation of large area single-crystal cuprous oxide / Toth R. S., Kilkson R., Trivich D. et al. // *Phys. Rev.* 1961. V. 122. P. 482.
31. Белоусов В. В., Климашин А. А. Высокотемпературное окисление меди // *Успехи химии*. 2013. Т. 82, № 3. С. 273–288.
32. Smeltzer W. W., Haering R. R., Kirkaldy J. S. Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen / *Acta metallurgica*. 1961. V. 9. P. 800–885.
33. Garnaud G. The Formation of a Double Oxide Layer on Pure Copper / *Oxidation of Metals*. 1977. V. 11, no. 3. P. 127–132.
34. Исследование состава и структуры пленок, полученных термическим окислением меди / Ш. Р. Адилов, В. П. Афанасьев, И. Н. Кашкул, С. Е. Кумекков, Н. В. Мухин, Е. И. Теруков // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43, № 3. С. 325–330.
35. Janotti A., Van de Walle C. G. Native point defects in ZnO // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 22. P. 165202-1-22.
36. Connolly T. F. *Semiconductors: Preparation, Crystal Growth, and Selected Properties* // Springer Science & Business Media. 2012. 218 p.
37. Moore W. J., Williams E. L. II. Diffusion of zinc and oxygen in zinc oxide // *Discuss. Faraday Soc.* 1959. V. 28. P. 86–93.
38. Ching W. I., Yong-Nian Xu, K. W. Wing Ground-State and optical properties of Cu₂O and CuO crystals // *J. Phys. rev. B*. 1989. V. 40, № 11. P. 7684–7695.

39. Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells / S. S. Jeong, A. Mittiga, E. Salza, et al. // *Electrochimica*. 2008. V. 53. P. 2226–2231.
40. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998.
41. Прямое определение энергетического спектра структурной релаксации металлических стекол / Б. А. Гижевский, Е. А. Козлов, А. Е. Ермаков и др. // *Физика металлов и металловедение*. 2001. 92, 52 С. 3–7.
42. Зависимость намагниченности насыщения аэрозольных порошков никеля от состояния поверхности частиц, исследованной методом электронной спектроскопии / И. Н. Шабанова, А. Е. Ермаков, В. А. Трапезников, Я. С. Шур // *Физика металлов и металловедение*. 1974. Т. 38, № 2. С. 314–322.
43. Character of charge transfer excitons in Sr₂CuO₂Cl₂ // A. S. Moskvina, R. Neudert, M. Knupfer et al. // *Phys. rev. B*. 2002. V. 65. R180512.
44. Матер. Мед. науч.-практ. конф., посвященной 80-летию Е. А. Букетова / О. Л. Лисицкий, В. Б. Глазман, М. Е. Кумеков, С. Е. Кумеков, С. Ж. Токмолдин. Караганда, 2005. Т. 3. 620 с.
45. Душутин Н. К., Ушакова С. Н., Ясюкевич Ю. В. Из истории вычислительной техники. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. 275 с.
46. Питер Ю., Кардона М. Основы физики полупроводников. М.: Физматлит, 2002. 415 с.
47. Харбеке Г. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения. М.: Мир, 1989. 82 с.
48. Поликристаллический тонкопленочный гетеропереход *n*-ZnO/*p*-CuO / О. Л. Лисицкий, М. Е. Кумеков, С. Е. Кумеков и др. // *ФТП*. 2009. Т. 43, вып. 6. С. 794–796.
49. Особенности электронной структуры и оптических спектров наночастиц с сильными электронными корреляциями / С. Г. Овчинников, Б. А. Гижевский, Ю. П. Сухоруков и др. // *ФТП*. 2007. 49(6). 1061.
50. О модели формирования поликристаллического гетероперехода *n*-ZnO/*p*-CuO / Ш. Р. Адилов, М. Е. Кумеков, С. Е. Кумеков и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47, вып. 5. С. 642–643.
51. The formation of zinc and copper oxides thin films for heterostructure solar cells / Afanasjev V. P., Konoplev G. A., Chigirev D. A., Mukhin N. V., Terukov E. I., Terukova E. E. // *Proc. of SPIE*. 2016. V. 9896. P. 98980V-1 – 98980V-7.
52. Thin-film heterostructures based on oxides of copper and zinc obtained by RF magnetron sputtering in one vacuum cycle / V. Afanasjev, M. Bazhan, B. Klimenkov, N. Mukhin, D. Chigirev // *J. of Physics: Conference Series*. 2016. V. 729. P. 012013.

Глава 2. ОКСИДЫ ВАНАДИЯ В ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ

Обратимый фазовый переход полупроводник – металл (ФППМ) происходит во многих оксидах и сульфидах переходных металлов [1]–[3] при изменении температуры или давления. При этом изменяется кристаллическая структура вещества, его термодинамические, электрические, магнитные и оптические свойства. Оксиды ванадия среди данной группы материалов представляют наибольший интерес благодаря наличию фазового перехода в нескольких оксидах, а также благодаря чрезвычайно сильному изменению их физических характеристик при фазовом переходе.

Таблица 2.1

Оксиды ванадия

№	Оксид	T_c , К	№	Оксид	T_c , К	№	Оксид	T_c , К	№	Оксид	T_c , К
1	$V_{11}O$	М	5	V_2O_3	168	9	V_6O_{11}	170	13	V_6O_{13}	150
2	V_5O	М	6	V_3O_5	430	10	V_7O_{13}	М	14	V_4O_9	П
3	V_5O_2	М	7	V_4O_7	250	11	V_8O_{15}	70	15	V_3O_7	П
4	V_9O_{10}	М	8	V_5O_9	135	12	VO_2	340	16	V_2O_5	П

В табл. 2.1 представлен ряд оксидов ванадия, существующих в твердой фазе, и указана температура фазового перехода при его наличии. Для оксидов, не имеющих фазового перехода, указано их состояние при нормальных условиях. Таблица показывает, что из 16-ти оксидов ванадия 8 имеют ФППМ, причем температуры фазовых переходов лежат как в области низких температур, так и в области температур, превышающих комнатную. Из представленного ряда оксидов наибольший прикладной интерес представляет диоксид ванадия (VO_2), так как температура его фазового перехода T_c составляет 67...70 °С [4], т. е. удобна для практического использования. Поэтому именно диоксиду ванадия посвящено наибольшее количество исследований и публикаций.

2.1. Общие сведения о фазовом переходе в диоксиде ванадия

Диоксид ванадия в ряду оксидов металлов занимает особое место, поскольку ванадий является элементом с недостроенной d -оболочкой, и поэтому диоксид ванадия демонстрирует наличие сильных корреляционных эффектов. Элементарная ячейка решетки данного соединения содержит два атома ванадия и четыре атома кислорода, его сокращенная химическая формула – VO_2 . Благодаря присутствию электронных корреляций VO_2 обладает уникальными свойствами, определяемыми разнообразием типов химических связей между атома-

ми кислорода и ванадия в данном соединении. При ФППМ испытывают скачок как оптические, так и электрические константы материала. Так, показатель преломления меняется от 2,5 в полупроводниковой фазе до 2,0 в металлической фазе, а скачок электропроводности при ФППМ для монокристаллов составляет $\sim 10^5$. При температуре, большей T_c , материал обладает металлической проводимостью с концентрацией носителей около 10^{22} см^{-3} .

2.1.1. Кристаллическая структура диоксида ванадия

При температуре выше критической $T_c = 67^\circ \text{C}$ диоксид ванадия представляет собой металл с тетрагональной симметрией решетки. Тетрагональная (рутильная) R -фаза содержит множество параллельных рутильной оси C_R квазиодномерных цепочек ионов ванадия, каждый из которых расположен в центре кислородного октаэдра (рис. 2.1). На этом рисунке приведены две альтернированные атомные цепочки, которые отличаются взаимно перпендикулярной ориентацией кислородных октаэдров. Примечание: T_c указана для оксидов, имеющих ФППМ. Для оксидов без ФППМ указано их состояние при нормальных условиях (М – металл, П – полупроводник). При комнатной температуре ($T < T_c$) кристаллическая решетка находится в моноклинной фазе.

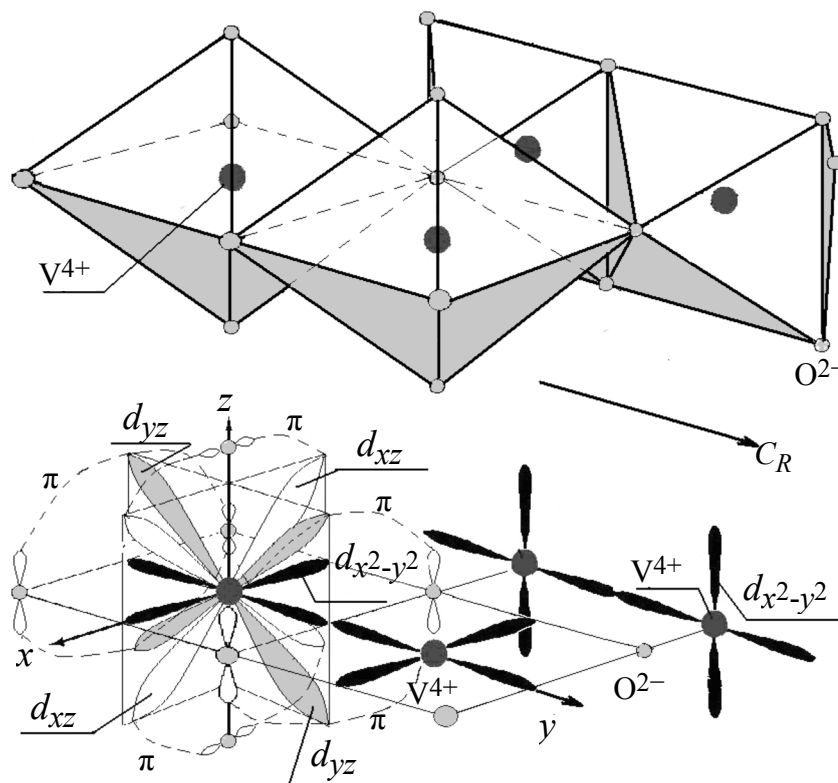


Рис. 2.1. Кристаллическая структура и схема d -орбиталей иона ванадия тетрагональной фазы VO_2 . Ось y направлена вдоль цепочки атомов ванадия и рутильной оси C_R

Она характеризуется тем, что соседние атомы ванадия, объединив в σ -связь свои локализованные на d -орбиталях электроны (единственные электроны, свободные от участия в формировании октаэдрического каркаса), образуют пары или димеры («спаривание» ионов ванадия) и тем самым искажают кристаллическую решетку, понижая ее симметрию от тетрагональной до моноклинной, одновременно удваивая период решетки вдоль оси CR .

На рис. 2.1 представлена также схема не участвующих в гибридизации d -орбиталей иона ванадия, центрированного в основании кислородного октаэдра тетрагональной фазы VO_2 . Орбитали d_{xz} и d_{yz} атома ванадия являются практически пустыми, так как расположены по энергии выше $d_{x^2-y^2}$ -орбитали из-за воздействия орторомбической части кристаллического поля. Взаимодействие d_{xz} и d_{yz} орбиталей с p_z -орбиталями ионов кислорода ведет к образованию координационных (донорно-акцепторных) π -связей, и, соответственно, образованию в макроскопическом кристалле π - и π^* -зон, формирующихся из связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей. π^* -зона, образованная из разрыхляющих π^* -орбиталей, является практически пустой в моноклинной фазе (при комнатной температуре), будучи отделена от ближайшей к ней заполненной зоны зазором 0,7 эВ [5]. Орбиталь $d_{x^2-y^2}$ иона ванадия располагается в плоскости основания кислородного октаэдра и не образует связей с орбиталями ионов кислорода из-за нулевой величины интеграла перекрытия с ними [6]. Однако в результате перекрытия этой орбитали с подобной ей орбиталью атома ванадия, расположенного в центре основания соседнего октаэдра, в энергетическом спектре диоксида ванадия появляется дополнительная $3d_{||}$ -зона, расщепленная в низкотемпературной (моноклинной) фазе на две подзоны. Нижняя из этих подзон почти полностью заполнена электронами, а верхняя, отделенная от нижней зазором 2,5 эВ, практически пуста и находится, как показывает эксперимент [5], [7], намного ($\sim 2,3$ эВ) выше уровня Ферми.

2.1.2. Схема энергетических зон диоксида ванадия

На рис. 2.2 представлена схема электронных зон диоксида ванадия. Отметим, что в моноклинной фазе вдоль оси CR (вдоль цепочки ионов ванадия) внутри пар соседних ионов ванадия возникают насыщенные σ -связи. Эти связи могут быть разрушены либо термически при достижении критической температуры, либо в результате фотовозбуждения или в результате надба-

рьерной (а возможно, и туннельной) перекачки электронов из σ -связей V-V-пары в другие резервуары, что будет подробнее обсуждаться ниже. Возникновение сил, способствующих спариванию ионов ванадия вдоль оси CR (рис. 2.1), несмотря на противодействие сил со стороны кислородного каркаса, является основным фактором, определяющим совершение структурного перехода диоксида ванадия из тетрагональной высокотемпературной фазы в моноклинную низкотемпературную фазу.

Согласно рентгеновским данным [1], расстояние между ионами ванадия внутри пары заметно меньше, чем расстояние между парами. Кроме «спаривания» (димеризации), имеет место также «твистование» атомов ванадия в паре, т. е. их смещение в направлениях, перпендикулярных основаниям кислородных октаэдров. В соседних октаэдрах направления смещений противоположны. Сказанное означает, что твистование представляет собой поворот каждого димера вокруг оси, совпадающей с общим ребром оснований соседних октаэдров. Указанные факторы удваивают период решетки вдоль цепочки атомов ванадия моноклинной фазы, расположенных вдоль оси CR , по сравнению с периодом решетки тетрагональной фазы.

Как было указано, для монокристалла диоксида ванадия структурный ФППМ из моноклинной фазы в тетрагональную происходит вблизи температуры $T_c = 67^\circ\text{C}$. Однако простые оценки показывают, что «хвосты» фермиевского распределения электронов по уровням энергии (около 30 мэВ),

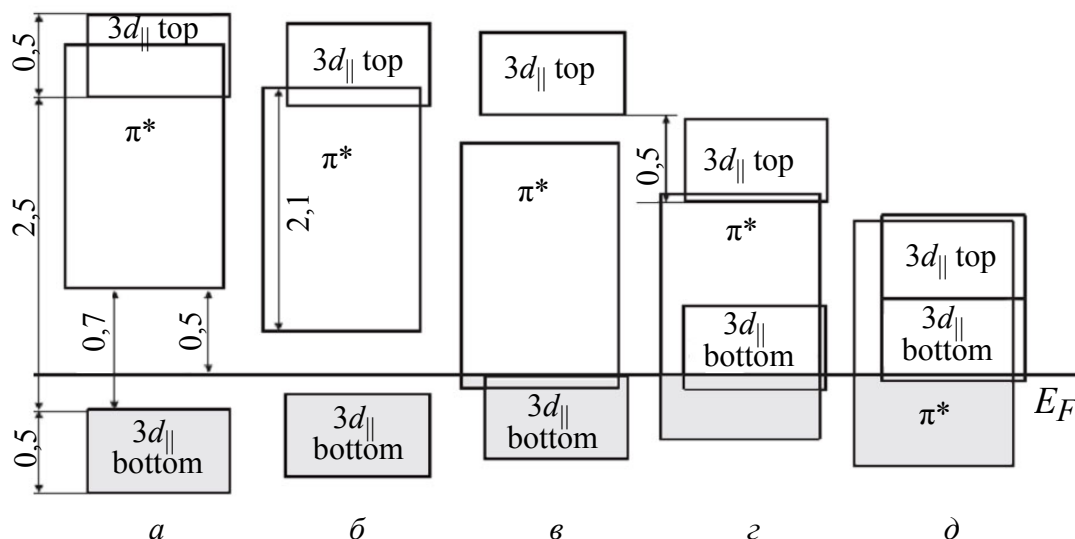


Рис. 2.2. Схема энергетических зон VO_2 (значения энергий приведены в эВ):
 а, б – низкотемпературная (300, 320 К) моноклинная полупроводниковая фаза;
 в – моноклинная фаза вблизи температуры структурного перехода (339 К);
 г – тетрагональная металлическая фаза вблизи температуры структурного перехода (341 К); д – тетрагональная металлическая фаза при высокой температуре (360 К) [9]

определяющие уход носителей из нижней $3d_{||}$ -подзоны путем заброса их в π^* -зону и, тем самым, разрушения σ -связей димеров, не способны при ширине энергетической щели в $E_g = 0,7$ эВ вызвать разрушение критического числа σ -связей димеров, необходимого для возврата ионов V в центры оснований октаэдров, т. е. совершения структурного ФППМ в тетрагональную фазу. Тем не менее при $T_c > 67$ °C структурный ФППМ совершается, а необходимая для разрушения σ -связей димеров тепловая энергия составляет 4700 Дж/моль [1], т. е. всего лишь 50 мэВ на один димер, что близко к значению 30 мэВ. Причина разрушения σ -связей состоит в том, что энергетический зазор между π^* - и нижней $3d_{||}$ -подзоной в непосредственной близости от T_c равен не 0,7 эВ, как это имеет место при комнатной температуре, а равен нескольким десяткам мэВ или менее, что и обеспечивает эффективный переброс электронов между зонами.

Так, по данным работы [8], вблизи T_c он равен 0,042 эВ, как показывают прямые измерения спектра оптического отражения VO_2 . Причина уменьшения зазора состоит в том, что при приближении температуры образца к T_c корреляционное взаимодействие между электронами приводит к опусканию π^* -зоны при ее заселении электронами, уменьшая щель в электронном спектре вплоть до нулевого значения. В таком состоянии уже сколь угодно малые термические флуктуации способны привести к разрушению димеров. В рамках подобной схемы энергия в 30 мэВ, приходящаяся в среднем на один димер и требуемая для совершения структурного ФППМ, представляет собой энергию, необходимую для резонансной перекачки в π^* -зону электронов из σ -связей V-V димеров (т. е. электронов из нижней $3d_{||}$ -подзоны) лишь через «симметричный» барьер между этой зоной и π^* -резервуаром, которые перекрываются на энергетической шкале.

Таким образом, детальный анализ показывает, что механизм перехода VO_2 из моноклинной в тетрагональную фазу весьма специфичен, носит комплексный мотт-пайерлсовский характер и не может быть прояснен путем простого выбора одного из альтернативных вариантов «Мотт» или «Пайерлс».

2.1.3. Общая концепция механизма фазового перехода

Начальный этап формирования рассматриваемой комплексной модели [9] механизма ФППМ базируется на факте наличия жестко стабилизированных в пространстве одномерных цепочек ионов ванадия, каждый из которых

содержит на $3d$ -орбитали один электрон, свободный от участия в $3d24s14p3$ -гибридизации. Этот факт позволяет в первом приближении выполнить квантово-механическое описание свойств диоксида ванадия на базе простой модели жесткой квазиодномерной цепочки атомов с одним электроном на внешней орбитали. Уравнение Шредингера для цепочки одноэлектронных атомов с гамильтонианом, учитывающим взаимодействие лишь с ближайшими соседями, допускает точное решение и имеет вид [10]:

$$[d^2\Psi(y)/dy^2] + (2m/\hbar^2)[E - V(y)]\Psi(y) = 0, \quad (2.1)$$

где $V(y)$ – потенциальная энергия, равная сумме потенциальных энергий электрона в поле отдельных ионов без учета малой добавки энергии взаимодействия электрона данного иона с соседним ионом (направление оси OY совпадает с направлением рутильной оси C_R , рис. 2.1). Решение этого уравнения предсказывает существование разрешенных и запрещенных энергетических зон для свободных $3d^1$ -электронов, принадлежащих ионам ванадия – членам одномерной цепочки. Электроны $3d$ -орбиталей занимают наинизшие состояния разрешенной $3d_{||}$ -зоны и, согласно принципу Паули эта зона оказывается наполовину заполненной парами электронов с антипараллельными спинами, расположенными на каждом уровне нижней половины зоны, поскольку число уровней совпадает с числом членов цепочки. Вторая половина разрешенной зоны остается свободной так же, как это имеет место в типичном металле, то есть несвязывающие $d_{x^2-y^2}$ -орбитали ионов ванадия, неся на себе один электрон, образуют со своими соседями по цепочке систему связей металлического типа, характеризующихся тем, что каждый атом предоставляет в стандартную металлическую связь единственный электрон. В таком первом приближении металлоподобная проводимость вдоль одномерной цепочки, возникшая благодаря половинному заполнению разрешенной электронной зоны, должна сохраняться при всех, в том числе и низких, температурах, и система лишена возможности совершать фазовые превращения.

Как отмечено выше, при температуре $T < T_c = 67^\circ\text{C}$ диоксид ванадия является полупроводником, а не металлом, что заставляет перейти от начального к следующему этапу формирования комплексной концепции ФППМ, уточнив приведенную выше простую схему, причем такое уточнение может быть выполнено двумя способами:

1. Отказ от идеи жесткой цепочки атомов. Действительно, согласно данным рентгеноструктурного анализа [1], при $T < T_c$ симметрия решетки пони-

жаются от тетрагональной до моноклинной вследствие того, что соседние в цепочке атомы ванадия попарно сближаются, образуя устойчивые пары ионов (димеры). Поскольку в элементарной ячейке VO_2 находятся два атома ванадия, то число пар оказывается равным числу элементарных ячеек. Возникновение димеров приводит к искажению каждой элементарной ячейки и тем самым – к искажению всей кристаллической решетки с упомянутым понижением ее симметрии. Спаривание ионов ванадия означает, что расстояние между ионами ванадия внутри пары (внутри димера) меньше, чем расстояние между самими парами, поэтому период решетки вдоль цепочки удваивается по сравнению с первоначальным периодом. Вследствие такого структурного превращения (переход Пайерлса) в электронном спектре образуется щель [10], и диоксид ванадия становится полупроводником Пайерлса с моноклинной симметрией решетки. Расчетное значение ширины запрещенной зоны такого полупроводника лежит в пределах 0,2...0,5 эВ. При этом $3d_{||}$ -зона распадается на две подзоны, каждая из которых содержит половину количества уровней исходной $3d_{||}$ -зоны.

Согласно эксперименту [5], величина расщепления между подзонами равна 2,5 эВ, т. е. столь велика, что это вынуждает поместить π^* -зону между этими подзонами, причем на расстоянии 0,7 эВ от нижней $3d_{||}$ -подзоны. Утверждение об энергетическом положении зоны π^* экспериментально обосновано расположением идентифицируемого с этой зоной пика 529,25 эВ в спектрах поглощения рентгеновского излучения [7], расположенного между пиками 528,8 и 531,1 эВ, идентифицируемыми с нижней и верхней $d_{||}$ -подзонами соответственно. Идентификация пиков, основанная на поляризационных измерениях и подкрепленная данными по фотоэмиссионным спектрам, сомнений не вызывает. При зазоре в 2,5 эВ нижняя $3d_{||}$ -подзона практически полностью заполнена электронами, тогда как верхняя практически пуста. Поэтому кристалл VO_2 в модели нежесткой цепочки оказывается полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,7 эВ между нижней $3d_{||}$ -подзоной и π^* -зоной (рис. 2.2), что надежно установлено экспериментом.

Подобным образом модифицированная схема допускает свое дальнейшее совершенствование в виде возможности термической ионизации димеров, что позволяет диоксиду ванадия не оставаться полупроводником при температурах в области ФППМ. Действительно, при $T > 67^\circ\text{C}$ VO_2 является металлом, на что указывают многочисленные экспериментальные данные [1].

Все они свидетельствуют о факте повышения симметрии решетки от моноклинной до тетрагональной при $T > T_c$. В то же время повышение температуры до $T_c > 67^\circ\text{C}$ при зазоре 0,7 эВ между практически заполненной нижней $3d_{||}$ -подзоной и практически пустой π^* -зоной не способно, как показывают простые оценки, привести к полному разрушению димеров путем термического переброса электронов в π^* -зону, что должно иметь место при повышении симметрии всей решетки в целом до тетрагональной. Кроме того, модель удвоения вдоль оси CR периода одномерной цепочки – модель Пайерлса, допускающая для VO_2 точное решение, дает, как указывалось, для величины расщепления двух $3d_{||}$ -подзон значение не более 0,5 эВ вместо наблюдаемых на эксперименте 2,5 эВ [5], [7]. Тем не менее сам факт удвоения периода решетки VO_2 вдоль оси C_R твердо обоснован многочисленными экспериментами [1] и потому является полноправной составной частью концепции механизма ФППМ.

На данном этапе анализа разумно приступить к формированию нового фрагмента комплексной картины фазовых превращений в диоксиде ванадия, базирующегося на учете эффектов корреляционного взаимодействия электронов.

2. Учет корреляционных эффектов. Дальнейшее развитие модели процессов, протекающих при ФППМ, основано на известной идее Н. Ф. Мотта [11], заключающейся в том, что для решения задачи о поведении электрона в поле одномерной цепочки ионов ванадия недостаточно одночастичного приближения, но необходимо учитывать весьма сильное корреляционное взаимодействие между самими электронами, находящимися в периодическом поле решетки. Эффекты, обусловленные таким взаимодействием, приводят к зависимости энергетического положения зон от их заселенности [12], а также вызывают корреляционную поправку зазора между $3d_{||}$ -подзонами величиной около 2,0 эВ [5]. Действительно, даже в рамках простой модели, представляющей V-V-димер в виде молекулы водорода, учет в ней корреляционного взаимодействия электронов дает теоретическое $3d_{||}$ -расщепление, равное $\approx 2,5$ эВ. Таким образом, мы получаем дополнительное увеличение расщепления $3d_{||}$ -зоны до величины $\approx 2,5$ эВ за счет корреляционных взаимодействий, т. е. возникает широкозонный полупроводник, запрещенная зона которого состоит из моттовской щели 2,0 эВ и пайерлсовской щели 0,5 эВ [7]. Этот результат завершает построение качественной, но экспериментально твердо обоснованной зонной структуры основного состояния материала.

Строгое теоретическое решение многочастичной задачи само по себе весьма сложно, однако выполненные в последнее время компьютерные расчеты в рамках GoWo+COHSEX-приближения [12], [13] показывают, что вблизи уровня Ферми в энергетическом спектре $3d$ -электронов VO_2 образуется щель в 0,7 эВ и что расщепление $3d_{||}$ -зоны составляет 2,5 эВ (рис. 2.3). На этом рисунке представлена рассчитанная в GoWo+COHSEX-приближении функция зависимости плотности электронных состояний от энергии [12], [13] и приведена идентификация пиков этой функции, позволяющая оценить энергетическую протяженность разрешенных и запрещенных зон вблизи уровня Ферми. Эти же расчеты показывают, что энергетическое положение зон зависит от степени заполнения их электронами так, что при забросе электронов в свободные зоны уменьшается ширина энергетических щелей.

Конкретно для диоксида ванадия корреляционные эффекты, согласно многостадийной схеме ФППМ, приводят при нагреве образца к изменению энергетической щели между нижней $3d_{||}$ -подзоной и π^* -зоной от стартовой величины 0,7 эВ в сторону ее уменьшения за счет корреляционного движения зон, обусловленного термическим забросом электронов из нижней $3d_{||}$ -подзоны в π^* -зону (рис. 2.2, а, б). При этом возникает положительная обратная связь между шириной щели и заселенностью зон: уменьшающаяся щель способствует увеличению темпа термической генерации электронов в π^* -зону, которое в свою очередь уменьшает щель. Следует заметить, что по этой же причине верхняя $3d_{||}$ -подзона должна опускаться, хотя и более слабо. Наконец, укажем, что простые оценки показывают, что термические «хвосты» обычного фермиевского распределения электронов по уровням энергии, являясь малыми (около 0,03 эВ), не способны, несмотря на уменьшение щели, вызвать термическое разрушение димеров, необходимое для совершения структурного ФППМ. Однако в сильнокоррелированных материалах электроны распределены по уровням энергии в соответствии с распределением Мигдала, резко отличающегося от распределения Ферми. С учетом данного обстоятельства механизм ФППМ необходимо представлять себе следующим образом.

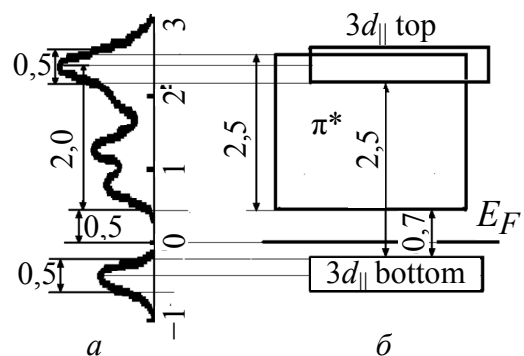


Рис. 2.3. Сопоставление результатов расчета [12], [13] (а) со схемой энергетических зон (б) для VO_2 в полупроводниковой моноклинной фазе при 300 К

Корреляционное взаимодействие между электронами, следуя за ростом температуры, вначале без заметного разрушения димеров постепенно сужает энергетическую щель вплоть до касания дном π^* -зоны и вершиной нижней $3d_{||}$ -подзоны уровня Ферми (рис. 2.2, *в*). При дальнейшем нагреве прохождение уровня Ферми опускающимся из-за корреляций дном π^* -зоны приводит к интенсификации переходов электронов из нижней $3d_{||}$ -подзоны в π^* -зону и тем самым – к более эффективному разрушению димеров. Однако разрушение критического количества димеров, необходимого для совершения структурного перехода, произойдет лишь при перетекании подавляющей части электронов из $3d_{||}$ -подзоны, формирующей димеры, в π^* -зону. А это, в свою очередь, возможно лишь в том случае, если число состояний в π^* -зоне существенно больше, чем в нижней $3d_{||}$ -подзоне, что на практике действительно выполняется для VO_2 , так как число уровней в нижней $3d_{||}$ -подзоне равно $N/2$, а в π^* -зоне оно равно $2N$, где N – число атомов ванадия. Возникающая после касания интенсификация перетекания происходит в узком температурном интервале перед структурным ФППМ в металлическую фазу. Кроме понижения энергетического положения зон при их заселении электронами, корреляционное взаимодействие существенно расширяет «хвосты» распределения электронов по уровням энергии, одновременно уменьшая величину скачка функции распределения на уровне Ферми (называемого скачком Мигдала [10]). Совместное действие интенсификации электронных процессов электронов и корреляционного расширения «хвостов» резко облегчает разрушение димеров, эффективно выкачивая из них электроны σ -связей, принадлежащих нижней $3d_{||}$ -подзоне. При достижении критической концентрации разрушенных димеров структурный ФППМ в тетрагональную фазу происходит скачкообразно.

Таким образом, в данной комплексной модели ФППМ электронный переход Мотта, постепенно увеличивающий проводимость материала из-за корреляционного сужения запрещенной зоны, является первичным, не только инициируя при нагреве образца постепенное приближение материала к началу интервала ускоренного разрушения σ -связей димеров, но также обеспечивает и сам процесс этого ускоренного разрушения. Отметим, что сам факт начала ускоренного разрушения димеров не является моментом совершения структурного ФППМ. Только в момент достижения критической концентра-

ции разрушенных димеров при температуре $T = T_c + \Delta T$ зародыш новой тетрагональной фазы в толще старой, отражая мартенситный характер ФППМ в VO_2 , распространяется со скоростью звука по всему нанокристаллу пленки диоксида ванадия (ΔT – температурное отступление от T_c , необходимое для формирования жизнеспособного мартенситного зародыша новой фазы критических размеров [14], [15]). Таким образом, только в точке $T = T_c + \Delta T$ температурной шкалы происходит скачкообразный структурный ФППМ материала в новую тетрагональную металлическую фазу под действием сил, действующих со стороны σ -связей кислородного октаэдра и возвращающих ионы ванадия в центры этих октаэдров (рис. 2.2, *з*).

Заметим, что верхняя $3d_{||}$ -подзона благодаря структурному ФППМ также скачком опускается по энергии лишь на «пайерлсовскую» величину 0,5 эВ из-за исчезновения удвоения периода одномерной цепочки. Это означает, что материал перейдет в металлическую фазу с проводимостью, осуществляющейся лишь по π^* -зоне, а по отношению к $3d_{||}$ -зоне он останется изолятором Мотта с шириной щели в 2,0 эВ. На дублетную структуру $3d_{||}$ -зоны при этой температуре указывают эксперименты по исследованию фотоэмиссионных спектров VO_2 при их возбуждении синхротронным излучением 60 эВ [5]. Изложенная концепция предсказывает, что скачкообразное (пайерлсовское) опускание верхней $3d_{||}$ -подзоны в свою очередь способно благодаря скачкообразно возросшей скорости корреляционного сужения $3d_{||}$ -зазора ускорить электронный переход Мотта «полупроводник – металл» теперь уже по $3d_{||}$ -зоне, а именно ускорить уменьшение зазора между верхней и нижней $3d_{||}$ -подзонами от 2,0 эВ до нуля в процессе последующего нагрева материала выше T_c . Это должно привести к дополнительной металлизации образца (рис. 2.2, *д*). Последнее утверждение нуждается в дополнительной экспериментальной проверке. Тем не менее многие экспериментальные данные о трансформации спектров ультрафиолетового отражения пленки VO_2 [5] и спектров комбинационного рассеяния [1], [16] при нагреве образца выше температуры ФППМ указывают на такую возможность.

Таким образом, комплексная многостадийная схема процессов, протекающих в VO_2 при ФППМ и основанная на многочисленных экспериментальных фактах и фундаментальных идеях (Мотта, Пайерлса, Мигдала), представляет собой существенный шаг вперед в решении задачи о построе-

нии детальной картины механизма явления ФППМ в данном соединении. Кроме того, эта комплексная схема объясняет ряд специфических особенностей процесса ФППМ, проявляющихся при дополнительных по отношению к нагреву воздействиях на материал, таких как всестороннее сжатие, одноосная деформация, фотовозбуждение, воздействие электрического поля и др.

2.1.4. Кинетика фазового перехода

Электронный переход Мотта является ответственным за сверхбыструю ответную реакцию оптических констант диоксида ванадия на импульсное фотовозбуждение в опытах по пассивной синхронизации мод [17] и фемтосекундной спектроскопии [18]–[20], тогда как структурный ФППМ протекает значительно медленнее (за время порядка пикосекунд).

В экспериментах по пассивному внутрирезонаторному управлению параметрами излучения импульсного твердотельного ИК-лазера с помощью окисно-ванадиевого интерферометра последний использовался в качестве глухого лазерного зеркала. Интерферометр представлял собой тонкую пленку диоксида ванадия, нанесенную на подложку с алюминиевым подслоем, хорошо отражающим свет, и использовался в качестве непрозрачного зеркала лазера на YAG: Nd ($\lambda = 1,06$ мкм). Оказалось, что возможна как генерация гигантского импульса излучения лазера, так и пассивная синхронизация его мод.

Было показано, что в моноимпульсе пассивной синхронизации мод нет условий для структурного ФППМ пленки VO_2 в металлическое состояние и что нелинейные свойства VO_2 -зеркала, проявляющиеся при его возбуждении излучением с длиной волны 1,06 мкм внутри резонатора обусловлены селективной реакцией на оптическое возбуждение электронной подсистемы материала в состоянии, предшествующем структурному ФППМ. При этом перестройка кристаллической решетки, являющаяся завершающей стадией процесса ФППМ, на наносекунду отстает во времени от электронной в своей реакции. Быстрый (доли пикосекунд) возврат зеркала в исходное состояние при пассивной синхронизации мод объясняется в такой концепции сбросом энергии возбуждения электронной подсистемы в кристаллическую решетку материала, а не в подложку, как было бы, если бы решетка была также возбуждена.

Детально кинетика различных стадий ФППМ в VO_2 в фемтосекундном временном интервале была исследована в работах [19], [20], где описаны эксперименты «pump-probe» с применением титан-сапфирового лазера. В данной методике лазерный луч расщепляется на два луча неравной интен-

сивности. Наиболее мощный из них в виде импульса длительностью 20 фс возбуждал образец, тогда как более слабый зондировал образец с некоторой задержкой во времени.

«Pump-probe»-эксперименты в фемтосекундной области показали, что при возбуждении пленки VO_2 (толщина 100 нм) импульсом титан-сапфирового лазера (длительность 20 фс, $\lambda = 780$ нм (край поглощения VO_2 соответствует $\lambda = 1$ мкм), мощность 100 мВт) в пропускании появляются (рис. 2.4) когерентные фононные осцилляции с частотами 4,5 ТГц (мягкая фононная мода 150 см^{-1} , соответствующая междимерным V-V-колебаниям) и 6,0 ТГц (202 см^{-1} , соответствующая внутридимерным V-V-колебаниям). Появление этих осцилляций в спектрах пропускания является индикатором формирования металлической фазы моноклинной симметрии, обусловленной кратковременным схлопыванием моттовской щели, инициированной корреляционным опусканием π^* -зоны благодаря ее насыщению электронами при фотогенерации дырок в валентной зоне (нижней хаббардовской $d_{||}$ -подзоне).

Это происходит без совершения структурного фазового перехода материала в металлическую фазу тетрагональной симметрии. Структурный фазовый переход происходит позже в пределах пикосекундной временной шкалы при нагреве пленки VO_2 благодаря релаксации энергии когерентных фононов в некогерентную форму, т. е. благодаря нагреву образца джоулевым теплом.

Таким образом, как показано на рис. 2.4, при фемтосекундном фотовозбуждении пленки диоксида ее фотоотклик осуществляется за время, меньшее 100 фс, что проявляется в модуляции коэффициента пропускания пленки под воздействием когерентных оптических фононов в виде осцилляций с периодом около 100 фс.

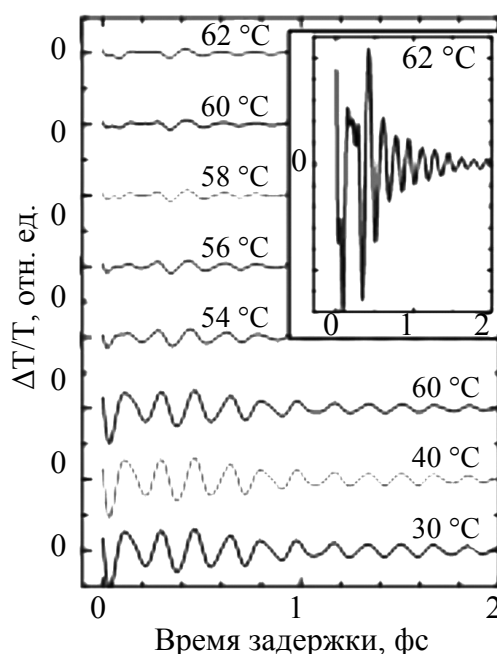


Рис. 2.4. Фемтосекундные фононные осцилляции в «pump-probe»-экспериментах на пленках VO_2 [19]

2.2. Синтез и области применения диоксида ванадия

Благодаря своим уникальным свойствам, сильному изменению оптических и электрических характеристик при ФППМ, диоксид ванадия в виде поликристаллических пленок, композитных материалов и отдельных нанокристаллов является весьма перспективным материалом для устройств фотоники, оптоэлектроники и электроники. К таким устройствам можно отнести зеркала с управляемым коэффициентом отражения и пропускания, модуляторы добротности лазерных резонаторов, ограничители лазерного излучения, среды для записи голограмм, болометры и терморезисторы, транзисторы, в том числе фототранзисторы, сенсоры и мн. др. Примеры некоторых подобных устройств с кратким описанием принципов их работы представлены в настоящем разделе.

2.2.1. Синтез и оптические характеристики поликристаллических пленок диоксида ванадия

Как следует из 2.1, различные применения диоксида ванадия и структур на его основе в оптоэлектронике могут быть основаны как на прямом тепловом воздействии оптического излучения при его поглощении в толще материала (лучевой нагрев), так и на внутреннем фотоэффекте, приводящем к сверхбыстрому изменению оптических свойств материала. Возможно также использование косвенного нагрева материала излучением, которое непосредственно им не поглощается. Следует отметить, что во всех случаях принципиально важной особенностью работы прикладных устройств является использование факта совершения ФППМ, при котором по мере разрушения V-V-димеров и заполнения электронами зоны проводимости происходит, в отличие от классических полупроводников, быстрое и многократное уменьшение ширины запрещенной зоны, вплоть до ее полного схлопывания. Эта особенность обусловлена корреляционной природой ФППМ и придает устройствам на основе VO_2 новые специфические свойства, такие как фемтосекундное быстроедействие и рабочий диапазон в несколько порядков величины.

При этом конкретные параметры процесса оптического отклика пленки VO_2 зависят от размеров нанокристаллитов пленки и их стехиометрического состава, что в свою очередь определяется технологическими условиями синтеза. На оптические и теплофизические свойства поликристаллических пленок VO_2 существенное влияние оказывают следующие факторы: наличие в

пленке примеси других оксидов ванадия, присутствие легирующих примесей, а также размер кристаллитов и их разброс по размерам. В частности, легирование пленок VO_2 такими материалами, как W, Au, F [2], [21], [22], позволяет уменьшать температуру ФППМ вплоть до комнатной. Присутствие в пленке других оксидов ванадия, как высших, так и низших, вызывает увеличение коэффициента поглощения в полупроводниковой фазе. К такому же результату приводит отклонение содержания кислорода в VO_x в пределах стехиометрии: $1,998 < x < 2,002$ [1]. Разброс кристаллитов по размерам в пленке сказывается на ширине температурного интервала ФППМ и ширине петли температурного гистерезиса [17], [23]. Поэтому значительное количество исследований посвящено технологии синтеза пленок VO_2 с заданными оптическими и теплофизическими свойствами. Ниже перечислены некоторые из методов синтеза, которые находят практическое применение.

1. Непосредственное окисление тонких металлических пленок ванадия на воздухе или в атмосфере кислорода [24]. Получаемые таким методом пленки представляют собой смесь большого числа оксидов ванадия.

2. Ионное либо магнетронное распыление мишени из металлического ванадия на нагретую подложку в атмосфере кислорода и аргона при низком давлении [21], [25], [26]. Данный метод синтеза позволяет получать пленки высокого оптического качества с хорошей воспроизводимостью свойств.

3. Лазерная абляция металлического ванадия на горячую подложку в атмосфере кислорода при низком давлении [27]. Получаемые таким методом пленки имеют узкую температурную область ФППМ и близки по свойствам к монокристаллическим пленкам.

4. Послойное окисление тонких пленок ванадия в атмосфере кислорода при низком давлении. Данная технология позволяет корректировать оптические свойства пленки в процессе ее изготовления.

5. Золь-гель-метод с последующим доокислением пленки [28]. Этот метод считается перспективным, однако получаемые с его помощью пленки пока имеют большой разброс по свойствам.

6. Метод электрохимического оксидирования ванадия [29] с последующим отжигом пленки для кристаллизации и доокисления.

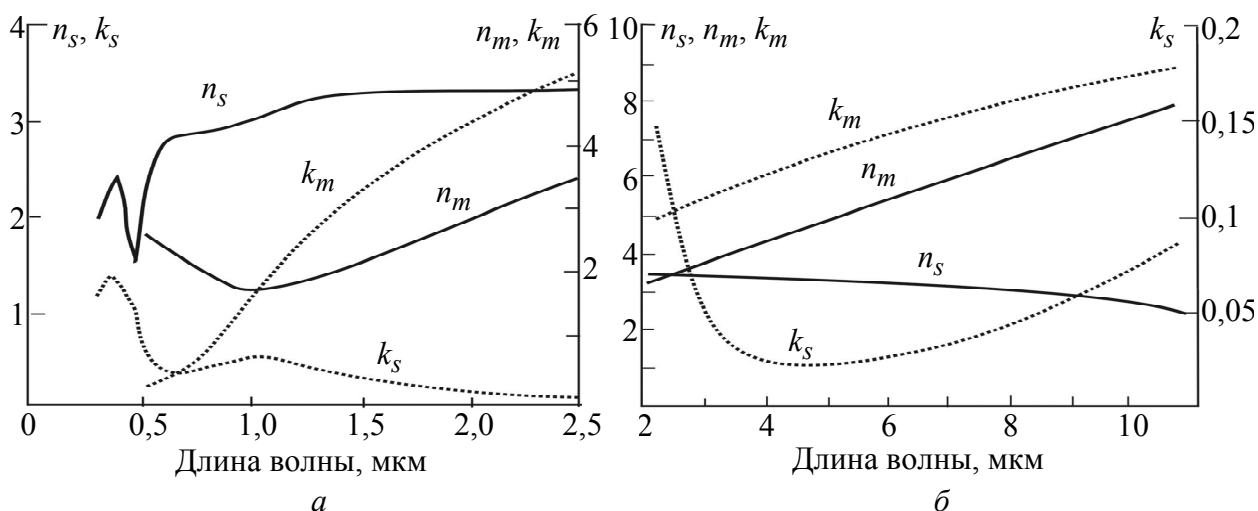


Рис. 2.5. Спектральные характеристики поликристаллической пленки VO_2 в полупроводниковой (n_s, k_s) и металлической (n_m, k_m) фазах [21], [30]: а – спектральный интервал 0,3...2,5 мкм; б – спектральный интервал 2...11 мкм

В табл. 2.2 приведены комплексные показатели преломления поликристаллической пленки VO_2 ($n^* = n - i \cdot k$) в полупроводниковой и металлической фазах для ряда длин волн в инфракрасной и видимой областях спектра (см. также рис. 2.5). Таблица показывает, что наиболее сильное изменение показателя преломления и коэффициента поглощения VO_2 при ФППМ происходит в среднем ИК-диапазоне. Для $\lambda = 10,6$ мкм изменение коэффициента поглощения превышает 100 раз, а изменение показателя преломления превышает 3 раза. При этом величины dn/dt и dk/dt положительны. При $\lambda < 2,2$ мкм величина dn/dt становится отрицательной, а при $\lambda < 0,6$ мкм и величина dk/dt становится отрицательной. Из рис. 2.5 следует, что в спектральной области 4...6 мкм пленки VO_2 имеют минимальный коэффициент поглощения в полупроводниковой фазе. Такие уникальные свойства пленок VO_2 делают их весьма перспективными для создания зеркал с управляемым коэффициентом отражения и модуляторов излучения.

Таблица 2.2

Комплексный показатель преломления поликристаллической пленки диоксида ванадия до (n_s^*) и после (n_m^*) ФППМ

λ , мкм	n_s^*	n_m^*	Лит.	λ , мкм	n_s^*	n_m^*	Лит.
10,6	$2,55 - i0,08$	$8 - i9$	[30]	1,3	$3,3 - i0,4$	$2 - i3$	[21]
3,4	$2,88 - i0,002$	$3,56 - i5,7$	[26]	1,06	$3,1 - i0,5$	$1,7 - i1,8$	[21]
2,5	$3,3 - i0,15$	$3,5 - i5,1$	[21]	0,6	$2,8 - i0,4$	$1,8 - i0,4$	[21]
2,0	$3,3 - i0,2$	$2,8 - i4,4$	[21]	0,5	$2,3 - i0,6$	$2,7 - i0,3$	[21]

На рис. 2.6 показана температурная зависимость коэффициента пропускания пленки VO_2 на длине волны 3,4 мкм при нагреве и охлаждении пленки [26]. Из рисунка видно, что даже одиночная пленка VO_2 может быть использована для оптического переключения. Однако для практического применения выгоднее использовать многослойные интерферометры с пленкой, имеющие больший коэффициент модуляции коэффициента отражения.

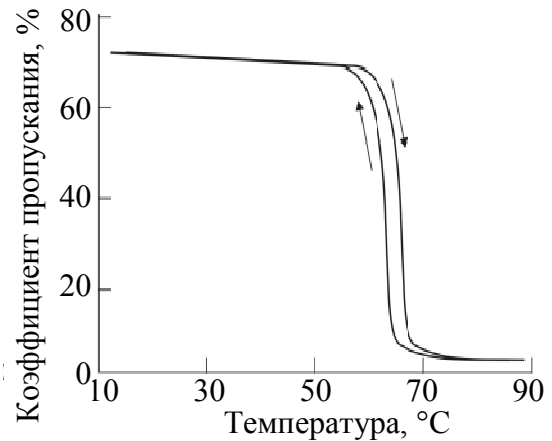


Рис. 2.6. Температурная зависимость коэффициента пропускания поликристаллической пленки VO_2 на длине волны 3,4 мкм [26]

2.2.2. Управляемые зеркала на основе многослойных интерферометров с пленкой диоксида ванадия с модуляцией двух типов

1. Интерференционные системы с модуляцией коэффициента отражения. Под интерферометрами с модуляцией коэффициента отражения здесь понимаются интерференционные структуры, у которых заднее зеркало интерферометра имеет коэффициент отражения, близкий к 100 %. В качестве такого зеркала может быть использована либо система четвертьволновых диэлектрических слоев, либо пленка металла с высоким коэффициентом отражения. Очевидно, что в таком интерферометре коэффициент пропускания равен нулю, а при ФППМ в пленке VO_2 будет изменяться только коэффициент отражения. Несмотря на то, что пленка VO_2 при переходе в металлическое состояние имеет положительный знак dR/dt , в многослойном интерферометре могут быть созданы условия, при которых переход пленки VO_2 в металлическое состояние может приводить как к увеличению, так и к уменьшению коэффициента отражения интерферометра.

Простейшим типом интерферометра с модуляцией коэффициента отражения является устройство [2], представляющее собой тонкую пленку смеси оксидов ванадия на пленке алюминия. Изменение показателя преломления VO_2 при ФППМ приводит к спектральному сдвигу полосы отражения в видимой области спектра и изменению окраски пленки в отраженном свете. Однако модуляция коэффициента отражения такого интерферометра невели-

ка. В то же время в лазерной технике и фотонике требуются управляемые зеркала с коэффициентом отражения в одном из состояний, приближающимся к 100 %, и коэффициентом модуляции отражения, превышающим 100. Данная задача может быть решена при использовании многослойных тонкопленочных интерферометров.

Многослойный интерферометр может иметь следующую структуру: В-Н-VO₂-Н-М [31]. Здесь В – пленка с высоким показателем преломления, Н – пленки с низким показателем преломления, М – пленка металла или металлическая подложка. Зеркалами интерферометра являются четвертьволновый слой В и слой металла. Суммарная оптическая толщина слоев Н-VO₂-Н до ФППМ равна $3\lambda/4$. Оптическая толщина первого слоя Н равна $\lambda/2$.

Типичная характеристика такого интерферометра показана на рис. 2.7, а [31]. Из рисунка видно, что на длине волны 3,7 мкм до ФППМ интерферометр имеет высокий коэффициент отражения, так как оптическая толщина среды между его зеркалами равна $3\lambda/4$, а потери за счет поглощения в пленке VO₂, находящейся в полупроводниковой фазе, малы. После ФППМ, при переходе VO₂ в металлическую фазу, увеличение коэффициента отражения и поглощения пленки VO₂ приводит к тому, что задняя часть интерферометра, расположенная за пленкой VO₂, «отсекается». В результате новая структура интерферометра имеет вид: В-Н-VO₂. Причем пленка VO₂ служит задним зеркалом интерферометра. Так как оптическая толщина слоя Н равна $\lambda/2$, то на длине волны 3,7 мкм реализуется минимум отражения. Таким образом, вблизи $\lambda = 3,7$ мкм интерферометр имеет отрицательный знак dR/dt .

Из рис. 2.7, а также видно, что для $\lambda = 3,25$ мкм интерферометр имеет $dR/dt > 0$. Это связано с тем, что на данной длине волны оптическая толщина интерферометра до ФППМ равна λ , а после ФППМ – $3\lambda/4$. На рис. 2.7, б показаны спектральные характеристики данного типа интерферометра для $\lambda = 10,6$ мкм [32]. Интерферометр до ФППМ имеет коэффициент отражения $R_{\max} = 98$ % в спектральном интервале 10...11 мкм. После ФППМ коэффициент отражения для $\lambda = 10,6$ мкм уменьшается до $R_{\min} = 0,1$ %. Однако, как видно из рисунка, при отклонении длины волны от 10,6 мкм $R_{\min}$ резко возрастает.

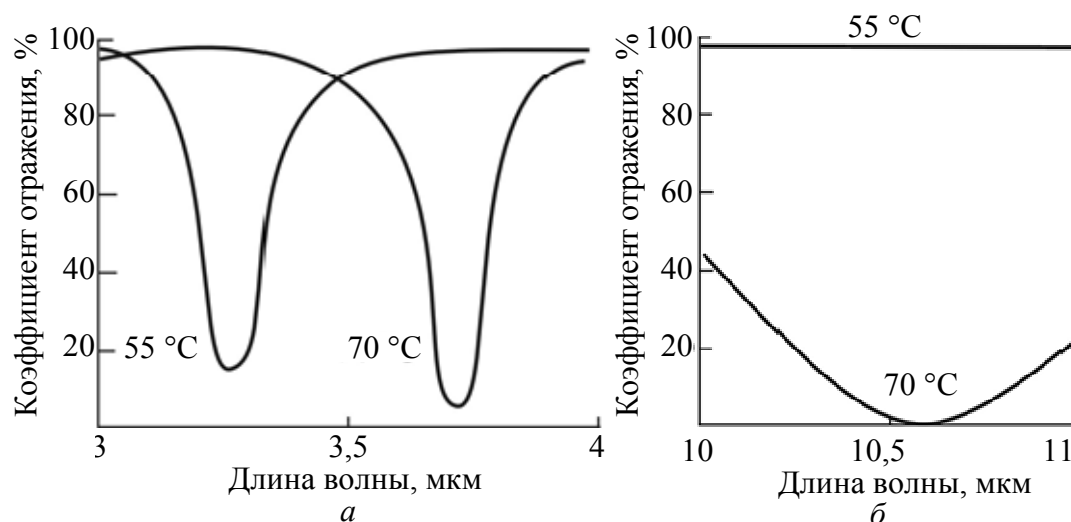


Рис. 2.7. Спектры отражения интерферометров В-Н-VO₂-Н-М до и после ФППМ [31], [32]:
 а – спектральный интервал 3...4 мкм; б – спектральный интервал 10...11 мкм

Максимальная величина $R_{\max}/R_{\min}$ в широком спектральном интервале может быть достигнута в интерферометре с пленкой VO₂ в качестве первого зеркала. Особенностью интерферометра с первым зеркалом в виде тонкой поглощающей пленки является возникновение узких полос с высоким коэффициентом отражения («необращенные» полосы отражения [33]) и широких областей, в которых коэффициент отражения может быть значительно меньше 1 %. Структура такого интерферометра в простейшем случае имеет вид: П-М1-Н-М2. Излучение здесь падает со стороны прозрачной подложки (П), имеющей высокий показатель преломления, М1 – первое зеркало, представляющее собой тонкую полупрозрачную пленку металла, М2 – второе зеркало, имеющее коэффициент отражения, близкий к 100 %. При использовании в качестве М1 тонкой пленки VO₂ [30] до ФППМ структура интерферометра имеет вид П-Н-М2, и коэффициент отражения интерферометра определяется в основном коэффициентом отражения зеркала М2.

После перехода пленки VO₂ в металлическое состояние структура интерферометра принимает вид П-М1-Н-М2, и при оптической толщине среды между зеркалами, кратной $\lambda/4$, происходит уменьшение коэффициента отражения. Расчетная спектральная зависимость коэффициента отра-

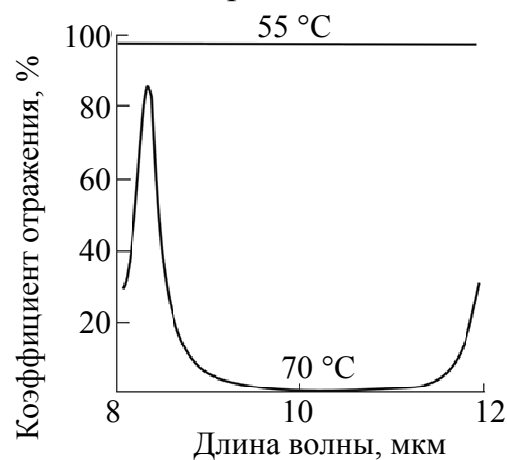


Рис. 2.8. Спектры отражения интерферометра с необращенными полосами отражения до и после ФППМ [30]

жения интерферометра подобного типа показана на рис. 2.8. При ФППМ в пленке VO_2 коэффициент отражения интерферометра для $\lambda = 10,6$ мкм изменяется от 97,8 % до 0,1 %.

В видимом и ближнем ИК-диапазонах оптические константы VO_2 при ФППМ изменяются значительно меньше, чем в среднем ИК-диапазоне. Однако и для данного спектрального интервала можно создать интерференционные системы с высокой модуляцией коэффициента отражения. Модуляция коэффициента отражения может быть повышена при использовании трехзеркального интерферометра, в котором два зеркала в сочетании с пленкой VO_2 используются для внутренней фазовой модуляции излучения [34]. В таком интерферометре два зеркала являются полупрозрачными, а третье зеркало имеет коэффициент отражения, близкий к 100 %. Пленка VO_2 расположена между вторым и третьим зеркалами. В данном интерферометре модуляция коэффициента отражения осуществляется за счет изменения фазы отраженного излучения в интерферометре, образованном вторым и третьим зеркалами. При этом может быть реализована модуляция как с положительной, так и с отрицательной величиной dR/dT (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Оптические характеристики трехзеркального интерферометра с пленкой VO_2

λ , мкм	dR/dT	$R_{\max}$, %	$R_{\min}$, %	λ , мкм	dR/dT	$R_{\max}$, %	$R_{\min}$, %
0,5	> 0	94	1,5	1,06	> 0	95	0,3
	< 0	98	1,5		< 0	98	0,5
0,6	> 0	98	0,6	2,3	> 0	91	0,4
	< 0	98	1		< 0	97	0,1

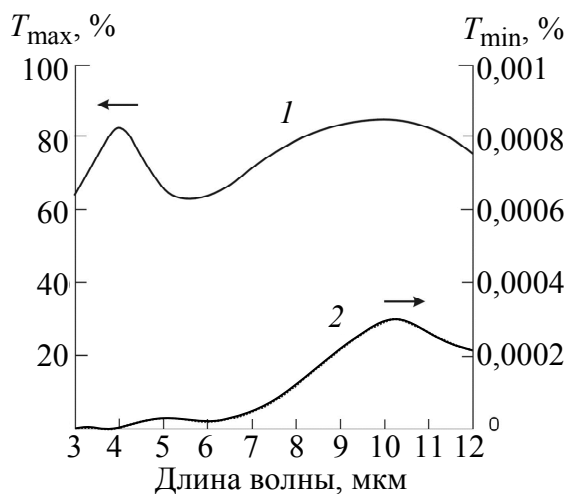


Рис. 2.9. Спектральная зависимость коэффициента пропускания структуры $\text{VO}_2\text{-Ge}$: 1 — до и 2 — после ФППМ [35]

2. Интерференционные системы с модуляцией коэффициента пропускания. Для ряда практических применений, например, для ограничителей излучения, используются интерферометры с пленкой VO_2 , работающие на пропускание. Очевидно, что в таких интерферометрах при переходе пленки VO_2 в металлическое состояние может быть реализовано только уменьшение пропускания. Основными требованиями к таким интерферометрам являются максимальный коэффициент пропускания до ФППМ и

минимальной – после ФППМ. Данная задача может быть решена путем оптимизации толщины пленки VO_2 и использования ее просветляющих свойств для уменьшения коэффициента отражения интерферометра до ФППМ [35].

На рис. 2.9 показаны спектральные характеристики интерферометра, состоящего из пленки VO_2 толщиной 1 мкм на подложке из германия для спектрального интервала 3...12 мкм. Из рисунка видно, что коэффициент пропускания интерферометра до ФППМ составляет 60–80 % для спектрального интервала 3...12 мкм, а после ФППМ – не превышает $3 \cdot 10^{-4}$ %.

2.2.3. Применения управляемых зеркал с пленкой диоксида ванадия

VO_2 – буквенно-цифровые информационные табло (VO_2 -индикаторы)

Изменение показателя преломления диоксида ванадия в составе окисно-ванадиевого интерферометра служит причиной изменения цвета той области поверхности интерферометра, которая подверглась локальному нагреву. Это позволяет формировать на поверхности интерферометра секционные элементы, способные служить пассивными индикаторами буквенно-цифровой информации, т. е. информационные табло.

Синтез подобного рода табло не создает особых трудностей при их изготовлении в пленочном варианте. В качестве нагревателей секций используются напыленные нихромовые полосы, а тонкие защитные покрытия, блокирующие атмосферные воздействия, выполняются из полистирола. В качестве подложек используются слюдяные пластинки большой площади или синтетические термостойкие ленты. Смена информации на табло осуществляется охлаждением секций при подаче импульсов тока на пленочные элементы Пельтье, смонтированные между подложкой и VO_2 -интерферометром. Главным достоинством описанных индикаторов, помимо дешевизны, следует считать рост контраста изображения с ростом интенсивности внешней засветки. Детали конструкций индикаторов различного типа приведены в работах [36]–[39].

VO_2 – светоуправляемые светозащитные покрытия (VO_2 -умные окна)

Интересное применение окисно-ванадиевых интерферометров большой площади было предложено в последнее время экологами, которые использовали эти покрытия в качестве пассивных термохромных элементов, ограничивающих светопропускание в помещение при превышении интенсивностью внешнего освещения порога срабатывания материала. Регулировка величины порога осуществлялась легированием пленки VO_2 вольфрамом или хромом,

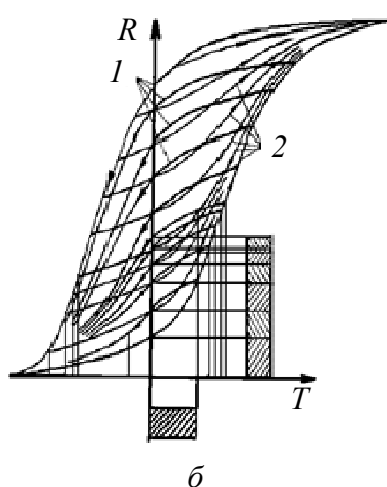
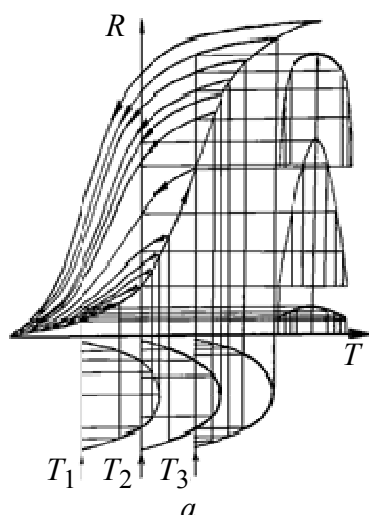


Рис. 2.10. Пример записи
а – синусоидальной
и б – штриховой информации
на тонкопленочном VO_2 -
интерферометре при
различных температурах T_1 ,
 T_2 , T_3 стабилизации образца
внутри петли термического
гистерезиса; считывание
производится в режиме
отражения; R – коэффициент
отражения, T – температура.

Петли гистерезиса:
1 – нагревные частные
и 2 – охлаждающие частные.
б – эффект накопления
контраста при нескольких
последовательных
экспозициях, носящий
нелинейный характер

снижающим температуру структурного фазового перехода в диоксиде ванадия. Детали технологии синтеза и варианты конструкции приведены в работах [40], [41].

Визуализация инфракрасных и СВЧ-полей

Выбор технологических характеристик метода синтеза пленок VO_2 , позволяющий получать пленки с малыми размерами зерен и малым разбросом этих размеров по абсолютному значению позволяет синтезировать пленки, петля термического гистерезиса отражательной способности которых является широкой ($15...20^\circ\text{C}$) при одновременно малой протяженности ее ветвей по температуре (рис. 2.10). Это создает возможность запоминания пространственного распределения энергетических характеристик теплового поля, формируемого излучением, воздействующим на пленку. Если при этом применяется импульсное воздействие, длительность которого обеспечивает малое растекание тепла по поверхности пленки, то открывается возможность визуализации конфигураций тепловых полей импульсных ИК-лазеров ближнего, среднего и дальнего диапазонов, а также конфигураций СВЧ-полей резонаторов, работающих в миллиметровом и сантиметровом диапазонах [37], [39].

В последнем случае необходимо применение конверторов СВЧ-излучения в тепловое, в качестве которых используются зеркальные металлические слои, предварительно наносимые на подложку перед синтезом пленки VO_2 . Этот слой, помимо конвертирующих функций, выполняет функции второго зеркала интерферометра Фабри-Перо, в котором рабочим элементом является пленка VO_2 , а роль первого зеркала играет

наружная поверхность пленки. Это позволяет резко увеличить контраст изображения на этапе считывания за счет интерференционных эффектов. Подобная методика успешно применена для настройки ИК-лазеров, а также резонаторов радиолокаторов П- ($\lambda = 10$ см), Σ - ($\lambda = 3,2$ см) и Θ - ($\lambda = 8$ мм) диапазонов.

Запись, хранение и обработка оптической информации

Применение импульсного (20 нс) фотовозбуждения (1,06 мкм) ФППМ позволяет осуществлять запись на пленках VO₂ голографической интерференционной картины, открывающую возможность не только записи и хранения, но и параллельной обработки информации в оптических вычислителях. Процессы формирования оптического отклика при синусоидальной и штриховой записи сигнала на поверхности окисно-ванадиевого интерферометра показаны на рис. 2.10, а, б.

Побитовая запись оптической информации на реверсивный оптический диск (последовательный вариант). Высокая разрешающая способность пленки VO₂, определяемая ее малой толщиной (600 Å), позволяет осуществлять побитовую запись оптической информации с помощью импульсного лазерного воздействия [42]. При этом рабочая точка материала должна быть выбрана внутри петли термического гистерезиса отражательной способности. Общее охлаждение пленки с помощью элемента Пельтье, выводящее материал из петли, приводит к полному стиранию записанной информации. Подача охлаждающего импульса на элементы записанного изображения с помощью тонкопленочного многосекционного элемента Пельтье позволяет осуществлять побитовое стирание записанной информации. Число циклов «запись–стирание», как показывают эксперименты, доведено до значения не менее 10⁸.

В экспериментах по побитовой записи оптической информации излучение полупроводникового лазера с длиной волны 950 нм, частотой повторений импульсов 40 МГц и средней мощностью 90 мВт удавалось сфокусировать в пятно диаметром 3 мкм и площадью порядка 10 мкм² (10⁻¹¹ м²), причем запись одной точки на пленке VO₂ в адиабатическом режиме осуществлялась за время 7 · 10⁻¹⁰ с. Таким образом, на VO₂-оптическом диске может быть достигнута весьма высокая плотность записи информации.

Побитовая запись оптической информации на реверсивный оптический диск (параллельный вариант):

1. *Некогерентный случай.* Наиболее простой способ параллельной записи и последующего хранения информации можно осуществить на VO₂-

интерферометре, облучая его сквозь прозрачный транспарант, несущий полезную информацию, мощным импульсом инфракрасного излучения с длительностью менее 20 нс, осуществляющим фотоиндуцированное возбуждение ФППМ в пленке VO_2 . В этом способе в соответствии с профилем записываемого изображения происходит локальное фотоиндуцирование ФППМ в различных точках поверхности пленки VO_2 , и вследствие совершения в них ФППМ меняются показатель преломления, а также коэффициент отражения VO_2 -интерферометра. При этом, изменяя температуру подложки VO_2 -интерферометра с помощью элемента Пельтье, удобно выбирать рабочую точку для оптимизации чувствительности, контраста, времени хранения и других характеристик создаваемого устройства. Следует подчеркнуть, что подобный интерферометр является светоклапанным устройством, т. е. на его основе может быть осуществлена полноценная оптическая обработка записываемой информации благодаря возможности использования когерентного излучения. Однако простейшая обработка изображения, например, его дифференцирование может быть выполнено некогерентными методами.

Так, в работе [24] сообщалось об эффекте изменения состояния поляризации считывающего излучения при ФППМ в VO_2 -интерферометре. Было показано, что в основе обнаруженного эффекта лежит способность VO_2 -интерферометра различным образом изменять коэффициент отражения считывающего света для компонент поляризации, перпендикулярной и параллельной плоскости падения. Состояние поляризации излучения, отраженного от экспонированного и неэкспонированного участков VO_2 -интерферометра, отличается как степенью эллиптичности, так и ориентацией осей эллипса поляризации относительно плоскости падения. Так, для неэкспонированного участка эллипс поляризации вырожден в прямую, ориентированную под углом 2° к плоскости падения, в то время как для экспонированного участка большая полуось эллипса ориентирована под углом $20,5^\circ$ к той же плоскости. Поэтому, вращая анализатор, через который производится считывание, можно добиться минимума интенсивности отраженного света как от экспонированного, так и от неэкспонированного участка VO_2 -интерферометра. Это дает возможность простым способом изменять контраст (позитив-негатив) записанного изображения.

В [24] приведены результаты эксперимента по переключению контраста изображения, которые показывают, что с помощью простейшего поляриза-

ционного элемента-анализатора возможно осуществить логическую операцию оптического вычитания. Эта возможность иллюстрируется рис. 2.11, где показан результат квазидифференцирования изображения, представляющего собой темные прямоугольники на светлом фоне. Это отвечает такой ориентации вектора пропускания анализатора, при котором экспонированные участки соответствуют скрещенному состоянию системы «поляризатор–анализатор». Ортогональное этому состоянию будет отвечать изображению светлых прямоугольников на темном фоне. Промежуточное состояние анализатора, соответствующее одинаковой интенсивности фона и изображения, произведет его оконтуривание, так как переходные области вдоль контуров элементов изображения имеют промежуточное состояние поляризации.

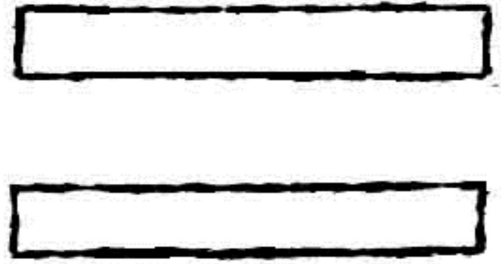


Рис. 2.11. Квазидифференцирование изображения поляризационным элементом на базе пленки VO_2 [24]

2. *Когерентный случай.* Более сложный вариант устройства оптической обработки информации, работающего в реальном масштабе времени, представляет собой оптический голографический коррелятор [43]. Принцип работы голографического коррелятора состоит в следующем (рис. 2.12).

Луч импульсного ($\tau = 20$ нс) неодимового лазера (1,06 мкм) расширяется телескопом до размеров управляемого светоклапанного (обычно ЖК) транспаранта (порядка 30×30 см²), формирующего анализируемое изображение, записанное на транспаранте методом фазового контраста. Луч лазера проходит через транспарант, дифрагируя на нем, и попадает на Фурье-объектив, который в своей фокальной плоскости формирует пространственный Фурье-спектр, в котором устанавливается регистрирующая среда. Перед транспарантом устанавливается полупрозрачное зеркало, отщепляющее небольшую (несколько процентов) часть исходного луча, которая с помощью системы зеркал также попадает на регистрирующую

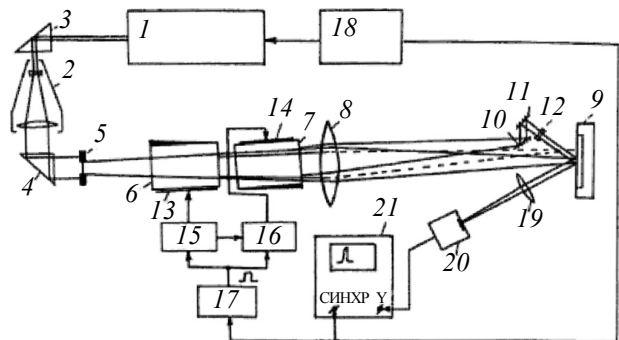


Рис. 2.12. Схема акустооптического голографического коррелятора: 1 – лазер; 2 – телескоп; 3, 4 – призмы; 5 – транспарант; 6, 7 – АО-ячейки; 8, 19 – Фурье-объективы; 9 – VO_2 -зеркало; 10, 11 – зеркала; 12 – линза; 13, 14 – пьезомодуляторы; 15, 16 – усилители-генераторы; 17 – генератор; 18 – блок синхронизации; 20 – приемник; 21 – осциллограф

среду, интерферируя с излучением Фурье-изображения спектра. В Фурье-плоскости объектива возникает голографический Фурье-спектр, который регистрируется фоточувствительной средой.

В качестве регистрирующей среды по причинам, описанным ниже, удобно использовать реверсивную голографическую регистрирующую среду, способную работать в реальном масштабе времени.

Процесс записи голографического пространственного спектра требует, таким образом, наличия трех компонентов: предметного луча, опорного луча и регистрирующей среды, на которой записана голограмма.

Общие физические принципы констатируют, что любые два компонента из трех описанных позволяют в полной мере восстановить третий. Так, наличие опорного луча и голограммы позволяет восстановить предметный луч, тогда как наличие предметного луча и голограммы позволяет восстановить опорный луч. Будучи практически параллельным, как и исходный опорный луч, он может быть направлен на высококачественную собирающую линзу, представляющую собой объектив обратного Фурье-преобразования, так что в ее фокальной плоскости образуется яркая точка, представляющая собой голографический корреляционный пик.

Последний принцип лежит в основе работы системы распознавания типа «свой-чужой». А именно голографический Фурье-спектр изображения предмета, голограмма которого была предварительно записана на регистрирующем элементе, формирует, согласно принципам восстановления голографических элементов, строго параллельный опорный луч и, соответственно, ясно выраженный корреляционный пик. При попадании на управляемый транспарант изображения такого предмета, голограмма которого не была предварительно записана регистрирующей средой, корреляционный пик не образуется, что формирует сигнал тревоги.

Описанная оптоэлектронная система позволяет не только распознавать образы предметов, но и следить за их перемещениями в пространстве. А именно любое перемещение изображения предмета вдоль плоскости управляемого транспаранта, обусловленное перемещением самого предмета в поле зрения обзорной телекамеры, приводит к изменению угла освещения голограммы предметным лучом. Это в свою очередь приводит к изменению угла, под которым голограмма формирует опорный луч при ее считывании предметным лучом, и, соответственно, к перемещению корреляционного пика в фокальной плоскости объектива обратного Фурье-преобразования. Если

корреляционный пик регистрируется фотоприемником, чувствительность которого сильно меняется вдоль его поверхности, то интенсивность сигнала с такого фотоприемника будет сильно меняться по мере смещения корреляционного пика вдоль поверхности приемника. Данное обстоятельство позволяет сформировать электронный сигнал ошибки и подать его после усиления на сервопривод, управляющий положением обзорной телекамеры. Подобного рода следящая система осуществляет устойчивое слежение лишь за тем объектом, Фурье-голограмма которого записана на регистрирующей среде, не теряя тем самым предмет сопровождения на фоне других движущихся объектов, поскольку лишь голограмма выбранного объекта формирует устойчивый корреляционный пик. Исключение составляет тот случай, когда объект слежения совершает высокоскоростные эволюции в пространстве, изменяющие его изображение и, соответственно, пространственно-частотный спектр так, что предметный луч не в состоянии сформировать устойчивый корреляционный пик.

Для преодоления указанной трудности применяют реверсивные голографические записывающие устройства, у которых частота смены циклов «запись–стирание» обеспечивает столь малый период перезаписи Фурье-голограммы, что за время, протекающее между циклами перезаписи, корреляционный пик не успевает разрушиться. При слежении за удаленными объектами оказывается достаточной частота смены кадров $16 \dots 24 \text{ с}^{-1}$.

Опыты показывают, что для систем перезаписи голограмм подходит VO_2 -интерферометр, так как он обладает рекордным быстродействием, голографической разрешающей способностью, теоретической дифракционной эффективностью 16 % в первом порядке дифракции и динамическим диапазоном около 10^3 .

Таким образом, использование голографических корреляторов весьма перспективно. Вследствие этого голографические корреляторы высокого быстродействия получили широкое распространение в задачах, связанных с оптической обработкой двумерных изображений. Однако такие корреляторы, в том числе и коррелятор на VO_2 , обладают рядом особенностей. Одной из характерных особенностей подобных устройств является нелинейность передаточной характеристики светочувствительных сред, используемых для записи голографического пространственного фильтра. Поэтому на регистрирующем материале можно записать лишь ограниченный участок пространственно-частотного спектра изображения [44]. Второй особенностью является то, что в голографическом корреляторе возникают проблемы из-за высо-

кой интенсивности нулевого порядка пространственно-частотного спектра, не несущего полезной информации. Поскольку он поглощает значительную часть общей энергии считывающего луча, то при обработке изображения возникают шумы светорассеяния, вызывающие ухудшение выходных параметров голографического коррелятора. Указанные трудности в настоящее время успешно преодолены путем использования в составе голографического коррелятора акустооптических дефлекторов [45], обсуждение функциональных особенностей которых выходит за рамки данного обзора.

Параметры основных функциональных элементов коррелятора таковы: рабочий квантовый генератор представляет собой импульсный твердотельный лазер с длиной волны излучения $\lambda = 1,06$ мкм; фокусные расстояния Фурье-объективов равны соответственно 150 и 200 мм; регистрирующая среда представляет собой VO₂-интерферометр Фабри-Перо [46] с чувствительностью к записи $5 \cdot 10^{-5}$ Дж/см, дифракционная эффективность в первом порядке дифракции равна 2 %, управление циклами «запись–стирание» осуществляется быстродействующей термобатареей Пельтье в реальном масштабе времени. В качестве транспарантов используются жидкокристаллические ячейки, на которых формируется анализируемое изображение.

2.2.4. Лазерные локаторы с внутрирезонаторным управлением диаграммы направленности излучения

В данном разделе рассматривается возможность использования ФППМ в диоксиде ванадия в лазерных локаторах 10-микронного спектрального диапазона [46]–[51]. Для этих целей могут быть использованы управляемые VO₂-зеркала с $dR/dt > 0$. Лазерный локатор должен иметь сопряженный резонатор (рис. 2.13), в котором поперечная резонаторная мода из одной точки первого резонаторного зеркала (M_1) проецируется на сопряженную точку второго резонаторного зеркала (M_2). Переключение поперечных мод производится путем включения небольших участков VO₂-зеркала, являющегося одним из

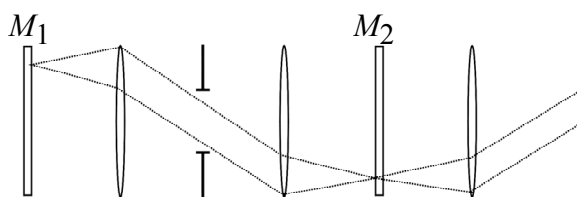


Рис. 2.13. Оптическая схема сканирующего лазера с сопряженным резонатором [50]

зеркал резонатора. Включение может производиться либо электронным лучом [46], [47], либо матричным тонкопленочным нагревателем [52].

Основной проблемой, возникающей в таких лазерах, является эффект «теплового захвата» [46], связанный с

тем, что после включения VO_2 -зеркала, возникновения генерации и отключения управляющего сигнала излучение продолжает нагревать VO_2 -зеркало, не давая ему вернуться в состояние с низким коэффициентом отражения. В результате генерация лазера становится неуправляемой, а восстановление управления требует отключения накачки активной среды. Данный эффект накладывает ограничение на среднюю мощность генерации сканирующих лазеров и на частоту повторения импульсов генерации. VO_2 -зеркала с $dR/dt < 0$, обладающие эффектом ограничения излучения, могут быть использованы в сканирующих лазерах для предотвращения «теплового захвата», а также в сочетании с VO_2 -зеркалом, имеющим $dR/dt > 0$, позволяют получить режим пространственного автосканирования внутрирезонаторных мод с высокой скоростью [51]. При управлении VO_2 -зеркалом электронным лучом со временем происходит деградация пленки VO_2 . Для уменьшения деградации требуется защита лазерного зеркала путем нанесения специального покрытия.

2.2.5. Пассивный лазерный затвор

Здесь, как и в предыдущем разделе, описано использование VO_2 -интерферометра в качестве глухого зеркала резонатора YAG:Nd лазера ($\lambda = 1,06$ мкм), длина волны излучения которого такова, что это излучение способно индуцировать ФППМ. При этом оказалось, что при плотности энергии излучения внутри резонатора порядка 20 Дж/см^2 на выходе оптической системы за счет скачка коэффициента отражения зеркала при ФППМ возникал гигантский импульс излучения «полупроводник–металл». Длительность импульса излучения составляла около 60 нс и определялась скоростью сброса скрытой теплоты перехода в подложку интерферометра [17]. Приведенные в 2.1 соображения позволяют утверждать, что в случае генерации гигантского импульса в пленке VO_2 совершаются как электронный, так и структурный ФППМ.

Окисно-ванадиевый интерферометр Фабри-Перо, установленный в резонатор импульсного лазера, может быть также использован в качестве устройства для пассивной синхронизации временных мод излучения, выходящего из резонатора. При этом оказывается, что при плотности энергии излучения внутри резонатора порядка 20 Дж/см^2 на выходе оптической системы возникает гигантский импульс излучения за счет скачка коэффициента отражения зеркала при ФППМ. Однако снижение средней энергии в резонаторе на порядок приводит к появлению на выходе резонатора взамен одного гигантско-

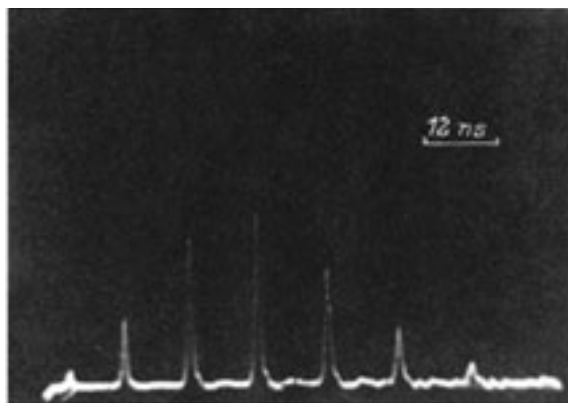


Рис. 2.14. Осциллограмма импульсов генерации пассивной синхронизации мод Nd-лазера с глухим зеркалом на основе пленки VO_2

была равна 112 мкДж. Анализ осциллограммы серии выходных импульсов пассивной синхронизации мод позволил оценить энергию первого, самого слабого, импульса равной $4 \cdot 10^{-7}$ Дж. В то же время, взяв удельную теплоемкость диоксида ванадия равной 80 Дж/моль·К, скрытую теплоту структурного ФППМ равной 1000 кал/мол, температуру начала нелинейных процессов 55 °С, плотность диоксида ванадия 4,7 г/см³, толщину слоя VO_2 – 1000 Å, получим, что в этих условиях для переключения в металлическое состояние необходимо подвести энергию около $4 \cdot 10^{-5}$ Дж, т. е. величину, на два порядка большую, чем энергия в первом импульсе синхронизации.

Таким образом, в моноимпульсе пассивной синхронизации мод нет условий для структурного ФППМ пленки VO_2 в металлическое состояние. Во-первых, из-за недостатка энергии, составляющего два порядка величины, а во-вторых, ввиду того, что сброс скрытой теплоты ФППМ в подложку за пикосекундный промежуток времени невозможен, о чем говорит предыдущий опыт по генерации гигантского импульса излучения, в котором совершился структурный ФППМ. Здесь сброс скрытой теплоты перехода происходит за время, на три порядка большее, а именно за наносекунды (2 нс). Одновременно с этим оценки показывают, что отнести скачок коэффициента отражения ванадиевого зеркала на счет реакции плазмы свободных носителей также нельзя, так как ее концентрация в таком полупроводнике, как VO_2 , слишком мала для того, чтобы обеспечить скачок коэффициента отражения зеркала величиной 38 % [53]. Здесь недостает, по крайней мере, трех порядков.

Наконец, можно было бы думать, что данный эффект связан с тем обстоятельством, что для получения импульсов пассивной синхронизации мод требуется, как известно, лишь 10 %-ное изменение коэффициента отражения

го импульса излучения серии коротких импульсов длительностью 20...30 пс с фронтами 3...5 пс (рис. 2.14). Температура стабилизации интерферометра при этом составляла 22 °С, диаметр лазерного луча был равен 1 мм, коэффициент отражения выходного зеркала лазера равнялся 52 %, коэффициент отражения глухого зеркала в полупроводниковом состоянии составлял 12 %, в металлическом – 46 %, выходная энергия импульса

нелинейного зеркала по сравнению с его изменением, необходимым для генерации гигантского импульса [54]. Анализ заставляет отбросить и это предположение. Действительно, простые оценки показывают, что для адиабатического нагрева VO_2 -зеркала от комнатной температуры (22°C), при которой проводились опыты, до температуры начала изменений коэффициента отражения пленки (55°C) требуется приблизительно такая же энергия, какая требуется для того, чтобы зеркало совершило 100%-ный ФППМ в металлическую фазу, находясь при температуре 55°C . Это значит, что сниженная на два порядка энергия в моноимпульсе пассивной синхронизации мод заведомо не в состоянии нагреть зеркало от комнатной температуры до температуры структурного ФППМ, не говоря уже о том, чтобы этот переход инициировать.

Таким образом, нелинейные свойства VO_2 -зеркала, проявляющиеся при его возбуждении излучением с длиной волны $1,06\text{ мкм}$ (почти точно соответствующей краю собственного поглощения диоксида ванадия [1]), обусловлены селективной реакцией на оптическое возбуждение электронной подсистемы материала в состоянии, предшествующем структурному ФППМ. При этом перестройка кристаллической решетки, являющаяся завершающей стадией процесса ФППМ, отстает во времени в своей реакции. Быстрый (единицы пикосекунд) возврат зеркала в исходное состояние при пассивной синхронизации мод объясняется в такой модели сбросом энергии возбуждения электронной подсистемы в кристаллическую решетку материала, а не в подложку, как это происходило бы, если бы решетка была также возбуждена.

2.2.6. Нелинейно-оптические ограничители лазерного излучения с поликристаллической пленкой VO_2

Ограничители излучения предназначены для защиты органов зрения и фотоприемных устройств от ослепления и повреждения лазерным излучением. Основными требованиями к ограничителям излучения являются:

- низкий энергетический порог ограничения излучения, обеспечивающий безопасность защищаемого объекта;
- высокое быстродействие, обеспечивающее ограничение энергии излучения в течение лазерного импульса;
- большой динамический диапазон ограничения излучения (диапазон энергий излучения, в котором обеспечивается ограничение). Как правило, динамический диапазон должен составлять $10^3 \dots 10^4$;
- малое время восстановления начального пропускания после воздействия лазерного импульса.

Сильное изменение оптических констант VO_2 при ФППМ делает его весьма перспективным для использования в ограничителях лазерного излучения, особенно в среднем ИК-диапазоне. Однако простое интерференционное зеркало с $dR/dt < 0$ или интерферометр, работающий на пропускание, не позволяют выполнить приведенные выше требования. Это вызвано тем, что ФППМ происходит скачкообразно (см. рис. 2.6) и, следовательно, область оптической нелинейности занимает лишь малый интервал энергий излучения, что существенно ограничивает динамический диапазон ограничения. Данная проблема

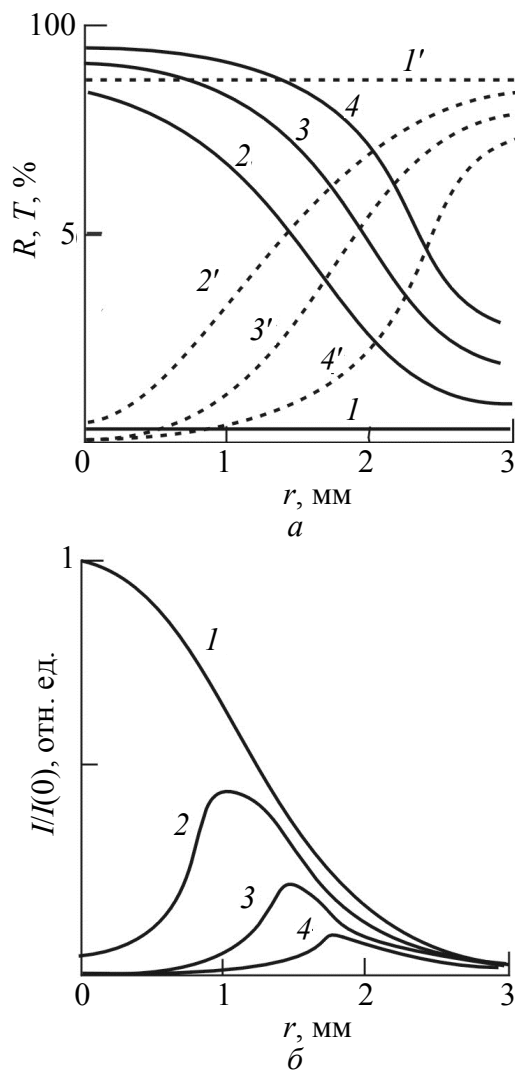


Рис. 2.15. Пространственная динамика: a – коэффициента отражения (сплошные кривые 1–4) и пропускания (штриховые кривые 1'–4') VO_2 -зеркала; b – прошедшего излучения для гауссова профиля падающего излучения. 1 – $\tau = 0$, 2 – 0,3 мкс, 3 – 0,6 мкс, 4 – 1 мкс [55]

может быть частично решена при использовании пленок VO_2 с «размытым» ФППМ, занимающим широкий интервал температур. Более эффективными методами увеличения динамического диапазона ограничения являются оптические методы. Рассмотрим некоторые из них.

При воздействии на VO_2 -зеркало импульса излучения с неравномерным пространственным распределением интенсивности мгновенные пространственные профили коэффициента отражения и пропускания зеркала также становятся неравномерными. Это приводит к пространственно неравномерному распределению выделения тепла на поверхности зеркала. По мере увеличения времени воздействия происходит смещение области максимального тепловыделения от центра к краю области воздействия излучения. В этой области формируется фронт переключения зеркала, а скорость ее расширения при $I_0 > 100 \text{ кВт/см}^2$ в основном определяется интенсивностью излучения и слабо зависит от теплопроводности подложки зеркала. По мере увеличения радиуса включенной области зеркала мощность тепловыделения уменьшается, и,

соответственно, уменьшается скорость перемещения фронта переключения.

На рис. 2.15 показаны мгновенные профили коэффициентов отражения и пропускания VO₂-зеркала с $dR/dt < 0$, а также профили прошедшего излучения для падающего лазерного импульса с гауссовым пространственным распределением и прямоугольным фронтом [55]. Из рисунка видно, что с ростом τ происходит радиальное расширение области зеркала с $R_{\max}$ и $T_{\min}$, а профиль излучения, прошедшего через зеркало, принимает кольцевую форму.

Для эффективного ограничения лазерного излучения представляют интерес оптические системы, состоящие из нескольких VO₂-зеркал, расположенных последовательно [56]. В таких системах может быть достигнуто значительное увеличение динамического диапазона ограничения при условии переключения всех зеркал под действием излучения. Это условие может быть выполнено в том случае, если включение зеркал происходит последовательно, начиная от последнего зеркала и кончая первым зеркалом по ходу распространения луча.

Последовательное включение зеркал под действием излучения зеркал может быть достигнуто разными методами – заданием различной исходной температуры зеркал, использованием зеркал с пленками VO₂, имеющими различную температуру ФППМ, и с помощью фокусировки излучения (рис. 2.16). Последний метод является наиболее предпочтительным, так как кроме обеспечения последовательного включения зеркал он позволяет уменьшить энергетический порог ограничения за счет увеличения интенсивности излучения на последнем зеркале ограничителя.

Таким образом, для уменьшения энергетического порога ограничения и расширения динамического диапазона ограничения могут быть использованы несколько пленок VO₂, расположенных последовательно в сфокусированном лазерном пучке (рис. 2.16, а). Более оптимальным с точки зрения конструкции является ограничитель, в котором сфокусированное излучение

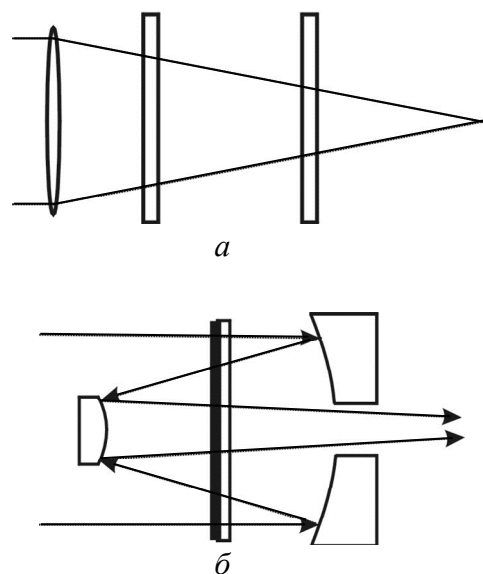


Рис. 2.16. Оптические схемы ограничителей излучения на основе интерферометров с пленкой диоксида ванадия [35], [56]:
а – двухзеркальный ограничитель;
б – трехпроходовой ограничитель

многократно проходит через одну и ту же пленку VO_2 . Оптическая схема макета такого ограничителя показана на рис. 2.16, б [35]. Ограничитель состоит из зеркального телескопа, между входным и выходным зеркалами которого расположен нелинейно-оптический элемент – пленка VO_2 на германиевой подложке с просветляющим покрытием. Фокусы зеркал смещены друг относительно друга по оптической оси для формирования сходящегося пучка на выходе ограничителя. Толщина пленки VO_2 равна 0,75 мкм. Пропускание нелинейно-оптического элемента для одного прохода излучения $\lambda = 10,6$ мкм при $T = 20$ °С равно 83 %.

Излучение, падающее на ограничитель, трижды проходит через пленку VO_2 , одновременно при этом фокусируясь. В режиме ограничения в первую очередь происходит переключение центральной области пленки VO_2 , соответствующей третьему проходу излучения (рис. 2.16, б). Затем переключаются последовательно области, соответствующие второму и первому проходам. При этом после переключения второй области снижается лучевая нагрузка на центральную часть пленки, предохраняя ее от разрушения излучением. Аналогично переключение первой области снижает лучевую нагрузку на вторую и третью области пленки VO_2 . Сложный вид кривой ограничения, показанной на рис. 2.17, связан с последовательным переключением различных участков интерферометра при увеличении энергии излучения, а также пространственной динамикой волн переключения в различных областях интерферометра. Интегральный коэффициент ослабления ограничителя равен произведению интегральных коэффициентов ослабления, создаваемых на каждом проходе излучения.

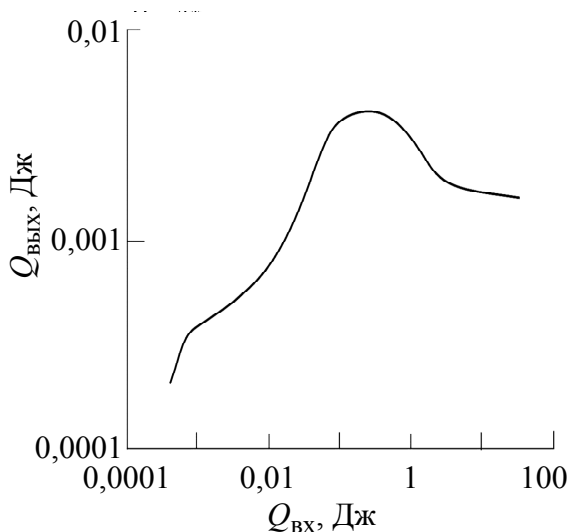


Рис. 2.17. Ограничение излучения трехпроходовым ограничителем.
 $\lambda = 10,6$ мкм, $\tau = 20$ мкс [35]

изведению интегральных коэффициентов ослабления, создаваемых на каждом проходе излучения. При энергии импульса излучения на входе ограничителя 20 Дж энергия излучения на его выходе составляет приблизительно 1,2 мДж. Динамический диапазон ограничения в данном случае превышает 10^4 .

Следует отметить, что для ограничения излучения могут быть использованы не только поликристаллические пленки диоксида ванадия, но и прозрачные композитные среды, содержащие

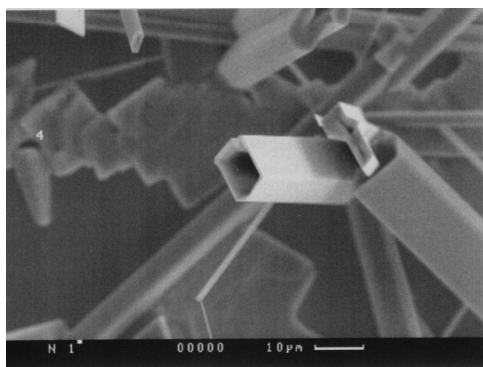
нанокристаллы диоксида ванадия. Как показано в работах [57]–[59], нанокристаллы диоксида ванадия в объемных нанопористых силикатных стеклах с размером пор 7...17 нм обладают ярко выраженной оптической нелинейностью. При воздействии наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 1,06 мкм в таких композитных средах возникает эффект самодефокусировки излучения, приводящий к ограничению излучения. Причиной появления данного эффекта является то, что ФППМ в нанокристаллах VO_2 сопровождается уменьшением их показателя преломления для спектрального интервала 0,5...2 мкм (см. также табл. 2.2). В результате этого в области лазерного луча в объеме композитного материала происходит уменьшение эффективного показателя преломления и формируется отрицательная динамическая линза.

2.2.7. Оптические волноводы на основе микрокристаллов и пленок диоксида ванадия

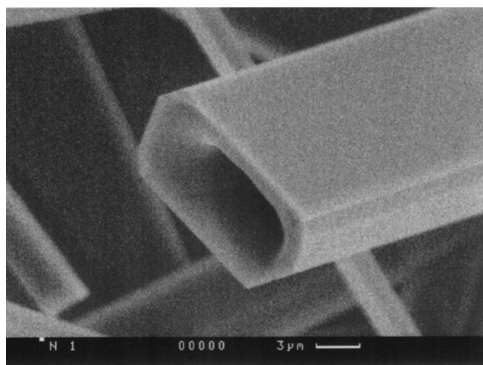
Оптические волноводы и волокна с управляемыми оптическими свойствами востребованы в интегральной оптике и в качестве чувствительных элементов волоконных сенсоров. Изменение оптических свойств VO_2 при ФППМ делает данный материал весьма привлекательным для создания подобных устройств. В то же время относительно высокий коэффициент поглощения VO_2 в полупроводниковой фазе не позволяет использовать непосредственно микростержни диоксида ванадия. Оптические потери могут быть уменьшены в полых волноводах и волноводах с оболочкой из диоксида ванадия. В данном разделе предложены два примера оптических волноводов на основе VO_2 с управляемым коэффициентом пропускания.

Волновод на основе полого стержневидного микрокристалла VO_2

Как было показано в [60], при синтезе микро- и нанокристаллов оксидов ванадия из газовой фазы в присутствии паров хлорида ванадия кроме кристаллов обычного типа, в виде сплошных микростержней, формируются стержневидные микрокристаллы с прямоугольной внутренней полостью (рис. 2.18, *а, б*). Длина полых кристаллов составляет 100...500 мкм, поперечное сечение – $(3...10) \times (10...20)$ мкм², толщина стенок – 1...2 мкм. На рис. 2.18, *в* показана зависимость электрического сопротивления микрокристалла от температуры. Наличие скачкообразного уменьшения сопротивления при $T = 70$ °С и характерной петли гистерезиса подтверждает, что синтезированные кристаллы представляют собой VO_2 с обратимым ФППМ.



a



б

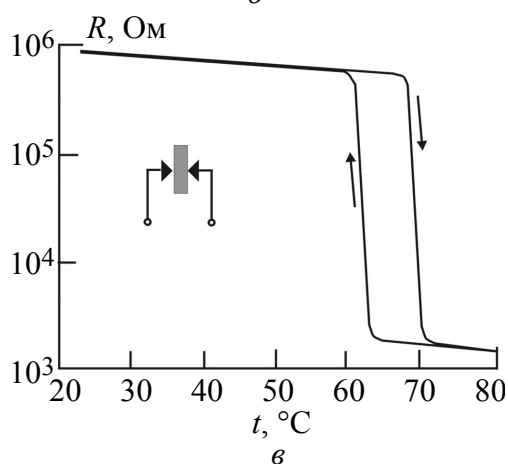


Рис. 2.18. SEM-изображения полых микрокристаллов VO_2 [60] в масштабе: *a* – 10 мкм и *б* – 3 мкм; *в* – зависимость сопротивления микрокристалла VO_2 от температуры [61]

В работе [61] методами численного моделирования был проведен анализ модуляции постоянных распространения волноводных мод различных типов в полых микрокристаллах VO_2 при ФППМ. Результаты моделирования показали, что волновод на основе полого микрокристалла VO_2 в качестве волноводного оптического переключателя может выполнять следующие функции:

1. Амплитудная модуляция. В зависимости от типа моды (а для ТЕ-мод – и от длины волны) переход волновода в металлическое состояние может приводить как к увеличению коэффициента пропускания волновода, так и к его уменьшению.

2. Модуляция фазовой скорости волны. Наиболее эффективная фазовая модуляция может быть получена для ТМ-мод.

3. Управляемая спектральная селекция. Сильная зависимость коэффициента модуляции от длины волны имеет место для всех типов мод. Однако наиболее эффективная спектральная селекция может быть получена для ТЕ- и ТМ-мод. В качестве примера на рис. 2.19 показаны спектральные зависимости действительной и мнимой частей постоянной распространения моды TM_0 до и после ФППМ.

4. Управляемая модовая селекция. Такая функция оптического переключения может быть реализована благодаря тому, что коэффициент модуляции VO_2 -волновода существенно зависит от типа моды.

Рассмотрим кратко возможные способы управления VO₂-волноводом при использовании его в качестве оптического переключателя. Переключение полого микрокристалла VO₂ в металлическое состояние может осуществляться путем его нагрева до температуры ФППМ, например, с помощью электрического тока. При этом управляющий сигнал может подаваться либо непосредственно на микрокристалл, либо на пленочный микронагреватель, находящийся в тепловом контакте с микрокристаллом. Наличие гистерезиса позволяет запоминать состояние микрокристалла. Оценка показывает, что при электрическом управлении энергозатраты на переключение полого микрокристалла VO₂ длиной 100 мкм из полупроводникового в металлическое состояние составляют 10...50 нДж в зависимости от исходной температуры кристалла. Однако с учетом инерционности тепловых процессов скорость переключения при таком способе управления может составлять лишь единицы-десятки наносекунд.

Более высокое быстродействие может быть получено при оптическом управлении микрокристаллом излучением с $h\nu > E_g$ (E_g – ширина запрещенной зоны VO₂ в полупроводниковом состоянии). Для этого может быть использован внешний управляющий оптический сигнал, либо оптический сигнал, распространяющийся по тому же волноводу. Длина волны управляющего оптического сигнала может совпадать с длиной волны управляемого сигнала. В этом случае управляющему сигналу должна соответствовать мода, имеющая высокий коэффициент поглощения (например, TM₀). Наконец, переключение VO₂-волновода может осуществляться непосредственно управляемым оптическим сигналом за счет его самовоздействия с волноводом. При оптическом управлении время переключения волновода из полупроводникового в металлическое состояние может быть менее 1 пс.

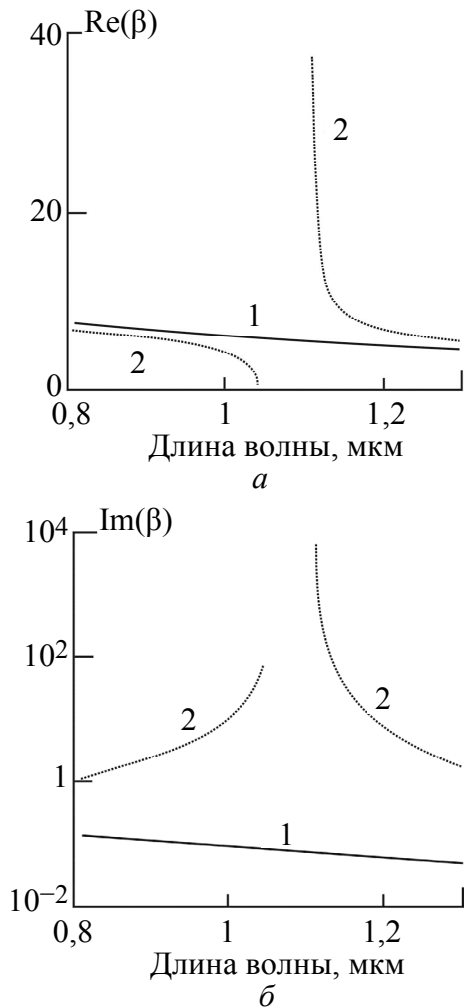


Рис. 2.19. Спектральная зависимость постоянной распространения моды TM₀: а – Re(β); б – Im(β) [61]. 1 – до ФППМ, 2 – после ФППМ

Волновод на основе стеклянного волокна с оболочкой из VO_2

В работе [62] представлены результаты экспериментов и численного моделирования оптических свойств волокон из стекла с оболочкой из пленки VO_2 и слоя наночастиц VO_2 для волноводных мод как низшего, так и высших порядков. Коэффициент модуляции затухания для мод высших порядков при ФППМ может превышать 100, что вполне достаточно для управления оптическими сигналами. В работе показано, что волокна с покрытием из наночастиц имеют преимущества по сравнению с волокнами, имеющими покрытие из пленки VO_2 . Это связано с тем, что покрытие из наночастиц вносит меньшие потери в распространение оптического сигнала до ФППМ. В то же время, так как наночастицы в металлической фазе обладают плазмонным резонансом в спектральном интервале 0,8...1,3 мкм [63], приводящем к увеличению поглощения и рассеяния, коэффициент модуляции затухания в этом спектральном интервале увеличивается. Это делает такие волокна перспективными для управления оптическими сигналами, а также в качестве чувствительных элементов волоконных датчиков температуры.

2.2.8. Болометрическая матрица

За последние годы отмечается существенный прогресс в развитии инфракрасных отображающих систем различного назначения на основе неохлаждаемых микроболометрических матриц (МБМ) [64], [65]. Это касается той области оптоэлектроники, которая связана с разработкой тепловых многоэлементных приемников, предназначенных для регистрации пространственно-энергетических характеристик импульсного и непрерывного излучения. Развитие тепловых приемников идет в направлении разработки интегрального исполнения конструкции, включающей приемник и предусилитель.

В качестве термочувствительного слоя плоскостных приемных элементов МБМ широко используют пленки диоксида ванадия. Тонкие пленки VO_2 (0,1...0,2 мкм) при комнатной температуре имеют сопротивление, удобное для согласования микроболометров со считывающей электроникой, и температурный коэффициент сопротивления [66], обеспечивающий высокую вольтовую чувствительность микроболометров (МБ).

Помимо традиционных направлений разработки тепловых способов преобразования, осуществляется поиск новых физических эффектов, таких, в частности, как ФППМ. Для применения в качестве болометрических

приемников удобнее всего, как показывает опыт, использовать пленки VO_2 толщиной 100...120 нм, в которых ширина петли термического гистерезиса удельного сопротивления составляет 14...18,5 °С, при этом прямая ветвь гистерезиса на протяжении 10...13 °С в зависимости от толщины пленки носит квазилинейный характер, что обуславливает приемлемый динамический диапазон (около 103) пленки VO_2 в качестве термочувствительного слоя. Режим внутренней памяти обеспечивается термостатированием температуры пленки внутри петли гистерезиса (рис. 2.10). При выводе пленки VO_2 ниже точки температурного замыкания петли гистерезиса ее сопротивление возвращается к первоначальной величине, определяемой температурой термостатирования. Структурный ФППМ, протекающий за время, не превышающее, как указано выше, 10...12 с, сопровождается максимальным падением значения удельного поверхностного сопротивления пленки не менее, чем на 2 порядка. Опыты показывают, что пленки VO_2 выдерживают 1010 циклов нагрев–охлаждение без изменения своих эксплуатационных характеристик и переносят нагрев до 300 °С без потери реверсивных свойств.

В конструкции болометра, представленного на рис. 2.20, в качестве термочувствительного элемента использована пленка диоксида ванадия толщиной 0,14 мкм. В температурном диапазоне 36...74 °С ее сопротивление, отнесенное к единице площади поверхности, изменяется в диапазоне $2 \cdot 10^4 \dots 3 \cdot 10^2 \text{ Ом/см}^2$, ширина петли гистерезиса составляет 10 °С. На рис. 2.20 показано, что элементы термочувствительного слоя 2 образуют регулярную структуру на площади приемной площадки приемника, выполненной в форме круга на поверхности подложки 1. При этом условии 24 элемента обеспечивают максимальный коэффициент заполнения $K = 0,245$ площади приемной площадки приемника, выполненной в форме круга 4. Данное количество элементов вполне достаточно для выявления распределения энергии по сечению лазерного пучка. Размеры элемента варьируются от $0,1 \times 0,1$ до $5 \times 5 \text{ мм}^2$, что определяется назначением приемника.

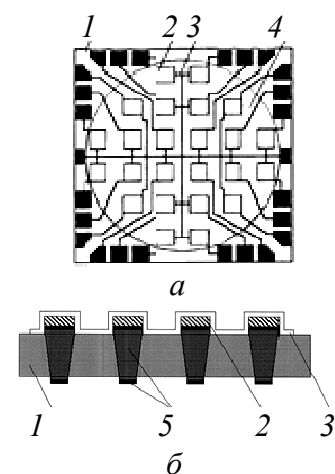


Рис. 2.20. Конструкция матрицы VO_2 -болометра [73]: а – вид сверху; б – разрез. 1 – подложка, 2 – VO_2 -элементы, 3 – защитный слой, 4 – приемная площадка приемника, 5 – выводы

Экспериментально установлено, что величина плотности энергии излучения на длинах волн $0,3 \dots 10,6$ мкм, вызывающая нагрев слоя на 1 °С, линейно связана с длительностью импульса излучения в диапазоне $10^{-9} \dots 1$ с. Таким образом, при изменении температуры термочувствительного слоя под действием регистрируемого излучения в диапазоне $0,1 \dots 13$ °С чувствительность приемника на длинах волн $0,3 \dots 3,39$ мкм и $5,0-10,6$ мкм при длительности импульса излучения в диапазоне $10^{-9} \dots 1$ с составляет $3 \cdot 10^{-6} \dots 1,3$ Дж/см² и $1,35 \cdot 10^{-5} \dots 5,85$ Дж/см², соответственно. Такие значения находятся в соответствии с современной концепцией, описывающей механизм ФППМ, согласно которой оптоэлектронный отклик пленки VO₂ на оптическое возбуждение требует резко различных энергетических затрат для сверхкороткого и длительного энергетических воздействий. В первом случае совершается лишь электронный переход Мотта без совершения перестройки кристаллической структуры, которая требует намного большей поверхностной плотности энергии. Дополнительные потери энергии возникают из-за оттока тепла в опорную подложку.

При исследованиях оказалось, что пороговая чувствительность микроболометров обусловлена не только тепловым и джонсоновским шумами, но и зависит в области низких частот от уровня токового $1/f$ -шума (f – частота соответствующей компоненты Фурье при разложении временной зависимости шумового сигнала в интеграл Фурье) термочувствительного слоя, который для болометра является избыточным шумом. Источником возникновения токового шума в исследованных пленках являются мартенситные превращения, характерные для ФППМ в VO₂ [67]. При фазовом переходе в пленке, начинающемся с появления зародыша новой фазы в толще старой, изменяется объем элементарной ячейки кристалла VO₂, что приводит к возникновению механических напряжений и сопутствующих им дислокаций внутри кристаллитов [1]. В кристаллитах малых размеров механические напряжения сравнительно легко сбрасываются путем вытеснения дислокаций на близко расположенную границу зерна. В более крупных кристаллитах сброс напряжений путем выхода дислокаций на границу затруднен. Кроме того, в крупных зернах возникают одновременно 2–3 мартенситных зародыша, взаимодействующих друг с другом через поле упругих напряжений или через поле мягких оптических фононов [68], причем второй механизм доминирует. При таком механизме зародыши новой фазы упорядочиваются в доменную сверхструктуру [68], сопровождающуюся появлением механических напряжений на стенках доменов.

Важно отметить, что возникновение сверхструктуры в VO_2 может происходить, начиная с температуры 8°C , т. е. намного меньше температуры структурного ФППМ в диоксиде ванадия (67°C). При температурах выше 8°C появление и исчезновение мартенситных зародышей приводит к флуктуации механических напряжений и внутренних деформаций на доменных стенках. Поэтому в пленке с крупными VO_2 -зернами флуктуации рассеяние электронов проводимости на напряженных доменных стенках начинается при температурах, значительно меньших температуры ФППМ, в том числе при рабочей температуре болометра. Эксперименты показали, что уменьшение размеров нанокристаллитов пленки VO_2 ниже значения 60 нм варьированием условий синтеза снижает $1/f$ -шума не менее чем на порядок.

Резюмируя, можно сказать, что используемые для создания болометрических матриц оксиды ванадия, обладая ФППМ, позволяют получать параметры болометрических устройств, недостижимые с помощью обычных полупроводников. При этом в обеих фазах оксиды ванадия имеют термический коэффициент сопротивления (ТКР), лежащий в пределах нескольких градусов на кельвин [69], [70].

Следует сказать, что такой материал, как VO_2 , при комнатной температуре находится в полупроводниковой фазе и благодаря сильным корреляционным эффектам испытывает непрерывный электронный переход Мотта (первый переход Мотта) при росте температуры. Это позволяет ему иметь гораздо более резкую температурную зависимость проводимости, чем обычные полупроводники [9]. Однако ввиду того, что рабочая фаза VO_2 -болометра является высокоомной (порядка нескольких МОм), это приводит к большим значениям шумовых флуктуаций сопротивления, хотя ТКР полупроводниковой фазы достаточно высок: $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{K}$. При температурах, больших

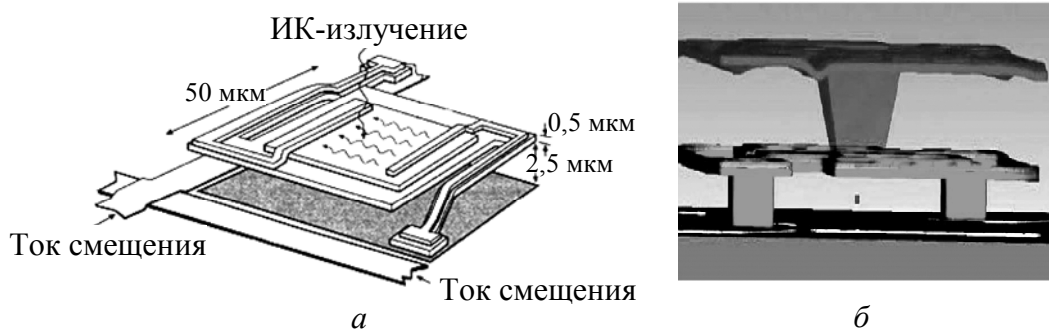


Рис. 2.21. Типичная одноуровневая конструкция болометра [73] (а); образец двухуровневой конструкции болометра со значительно более высокой плотностью монтажа по сравнению с конструкцией а (б) [74]

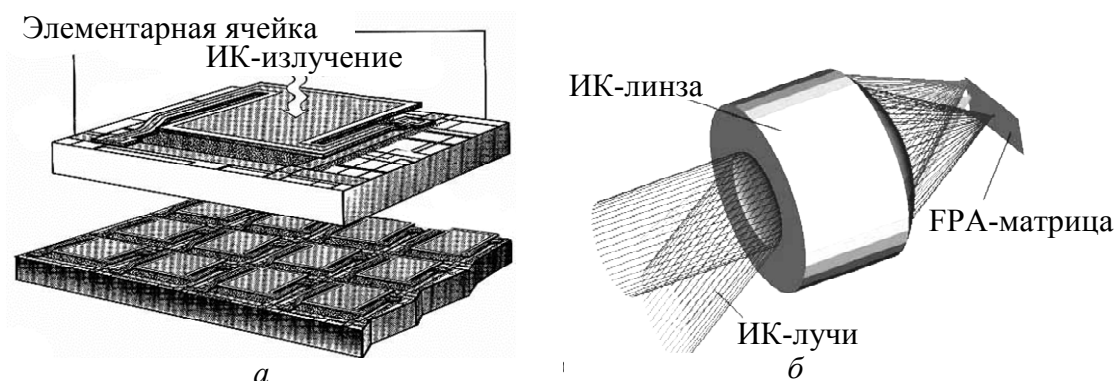


Рис. 2.22. Схема монолитного интегрального ИК-болометра [75] (а);
расположение болометрической матрицы в фокусе инфракрасной линзы (б)

температуры структурного фазового перехода Пайерлса (340 К), VO_2 также испытывает непрерывный фазовый переход Мотта (второй переход Мотта), однако его ТКР составляет здесь 2 %/ К.

Для снижения уровня шумов болометрических матриц при комнатной температуре используются такие материалы, как V_2O_3 , V_4O_7 и V_6O_{13} , находящиеся при 300 К в металлическом состоянии. Они также испытывают непрерывные переходы Мотта при изменении температуры и имеют неплохой ТКР. Предпочтение среди них отдается такому материалу, как V_2O_3 , ввиду простоты синтеза пленок на его основе и, что наиболее важно, высокого значения ТКР. Путем комбинированного легирования Ti и W ТКР пленок может быть доведен до 5,12 %/ К [71]. Уровень шумов здесь в 7–9 раз ниже, чем у оксидов ванадия, находящихся в полупроводниковой фазе [72]. Варианты конструкций вышеупомянутых болометров приведены на рис. 2.21 и 2.22.

2.2.9. VO_2 -переключатель

Электрическое переключение в наностержнях из диоксида ванадия

Явление переключения VO_2 -наностержня из изолирующего в высокопроводящее состояние наблюдалось рядом авторов и в том числе в работе [76] (рис. 2.23). Простейшим объяснением факта переключения является нагрев VO_2 -наностержня джоулевым теплом при превышении протекающим через стержень током порога переключения. В работах [76], [77] в дополнение к этому наблюдался эффект упорядочения вдоль наностержня областей металлической и изолирующей фаз, самоорганизующихся в пространственную решетку. Период такой решетки оказывался зависящим от величины протекавшего тока, т. е. в конечном счете от температуры, поскольку параметры процесса самоорганизации определяются минимумом свободной

энергии материала, который при каждом значении температуры соответствует своему периоду пространственной решетки (рис. 2.24). Очевидно, что на такой решетке может быть осуществлена дифракция лазерного излучения, пространственное положение порядков которой зависит от температуры. Подобное явление наблюдалось еще в 1970-х гг. В. Г. Мокеровым с соавторами [78], [79] на монокристаллических образцах диоксида ванадия. Устройство, содержащее VO_2 -наностержень, источник когерентного излучения и систему оптоволоконных коммуникаций, представляет собой весьма чувствительный наноразмерный взрывобезопасный датчик температуры.

Его единственным недостатком является узкий температурный диапазон работы, ограниченный несколькими градусами вблизи точки ФППМ в VO_2 .

Быстродействующий VO_2 -фототранзистор

Помимо простых переключателей, на базе соединений переходных металлов могут быть созданы более сложные, в своем роде уникальные, устройства. Дело в том, что соединения переходных металлов, в которых имеет место ФППМ, демонстрируют сложное поведение, обусловленное эффектами сильных электронных корреляций, и являются привлекательными для применения их в нанoeлектронике, поскольку имеют свойства, которые не присущи обычным полупроводникам. Однако возможность работы нанoeлектронных устройств на базе ФППМ была продемонстрирована лишь в последние годы после получения достоверной информации о свойствах таких устройств. При этом было устранено одно из главных препятствий, тормозящих развитие оптоэлектроники на базе ФППМ: получение высоких значений сопротивления в полупроводниковой фазе и получение высоких значений скачка сопротивлений (и, соответственно, оптических констант) при ФППМ в VO_2 -переключателе. Успехи в данном направлении оптоэлектроники, достигнутые в последние годы [80], состоят в следующем:

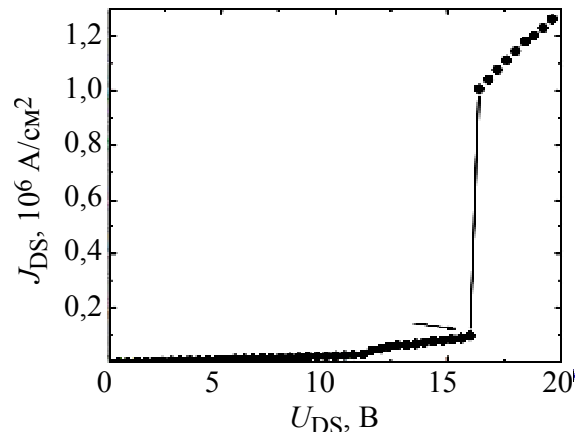


Рис. 2.23. Вольт-амперная характеристика VO_2 -транзистора [76]

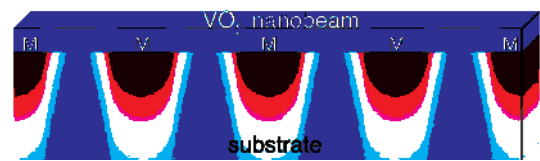


Рис. 2.24. Эффект упорядочения вдоль наностержня областей металлической и изолирующей фаз, самоорганизующихся в пространственную решетку [76], [77]

1. Было достигнуто понимание методов получения VO_2 -интерфейса, формирующего прототип ФППМ-переключателя.

2. Была разработана фундаментальная концепция управления величиной проводимости туннельного контакта с помощью ФППМ. Было показано, что в таком контакте металлическая или полупроводниковая фазы материала эффективно управляют потоками носителей заряда через контакт при иницировании ФППМ. Оптимизация параметров контакта позволяет настраивать параметры переключателя и, в частности, отношение его сопротивлений в положениях «включен»-«выключен» под конкретные приложения.

3. Были разработаны теоретические принципы осуществления акта переключения. При этом прототипом переключателя на базе VO_2 являлся скачок при ФППМ удельного сопротивления кристалла при 67°C в объемных образцах.

Говоря конкретно, следует заметить, что ФППМ в VO_2 проявляется в резком скачке тока через VO_2 -барьер, формирующийся на границе туннельного контакта. Контактное сопротивление испытывает скачок в два порядка значения. Детальное исследование свойств туннельного контакта « VO_2 –металл» показало, что его «рабочая функция» (см. ниже) меняется от 5,2 эВ (при 25°C) до 5,3 эВ (при 90°C).

В конструкции рис. 2.25 контакт представляет собой структуру типа емкостной с атомным ($5\text{ \AA}$) барьерным слоем из Al_2O_3 или HfO_2 . Здесь достигается скачок сопротивления в один порядок значения при термическом ФППМ. Конденсаторы демонстрируют возможность успешного использования структуры для переключения сопротивления от низкого значения к высокому. При анализе вольт-амперных и вольт-емкостных характеристик VO_2 -границы при ФППМ выяснилось, что скачкообразное изменение тока через туннельный контакт управляется изменением концентрации носителей заряда в VO_2 .

В реальной конструкции 200 нм слой VO_2 был сформирован на SiO_2 . Снаружи VO_2 был покрыт 200 нм слоем SiO_2 , синтезированным CVD-методом при 200°C . Верх SiO_2 был протравлен с использованием CF_4 и HF , чтобы открыть VO_2 к окружающему воздуху. Металлические электроды In, Ti, Al, Cr, Ni, Pd или Au были нанесены терморезистивным напылением, Pt – с помощью электронно-лучевого распыления. Рис. 2.25 дает электронно-микроскопическое изображение VO_2 -интерфейса. Используемые структуры имели ширину 232 мкм и радиус центрального электрода 100 мкм. Кон-

трольный кремниевый металл-оксидно-полупроводниковый конденсатор (МОП-структура) был сформирован с VO_2 -электродом наверху (рис. 2.25, а). Конденсаторы « VO_2 -полупроводник-металл» (см. рис. 2.25, в) были сформированы предварительным нанесением TiN на кремний с последующим нанесением 100 нм ванадия при комнатной температуре. Ванадий был частично окислен до VO_2 на воздухе (0,5 торр и 485 °C). VO_2 был предварительно очищен в течение 60 с в 0,5 % HF. HfO_2 был нанесен при 300 °C, а Al_2O_3 был нанесен при 200 °C с TMA = H_2O . Картину структуры в просвечивающем электронном микроскопе показывает рис. 2.25, з.

Детально исследовано поведение контакта « VO_2 -металл» и показано, что он ведет себя подобно туннельному контакту, причем ток через него определяется переходом VO_2 из полупроводникового состояния в металлическое, приводящим к резкому подъему тока. Сопротивление контакта при проходе через ФППМ падает на два порядка.

Рабочая функция (work function, WF), речь о которой шла выше, является важным параметром работы контакта, так как определяет высоту энергетического барьера Φ_B для электронов. Для получения WF -данных высота барьера для VO_2 определялась путем снятия вольт-емкостных характеристик. Высота барьера определялась по положению плоского участка такой характеристики и несколько различалась для Al-, Pd- и Cr-электродов. Для VO_2

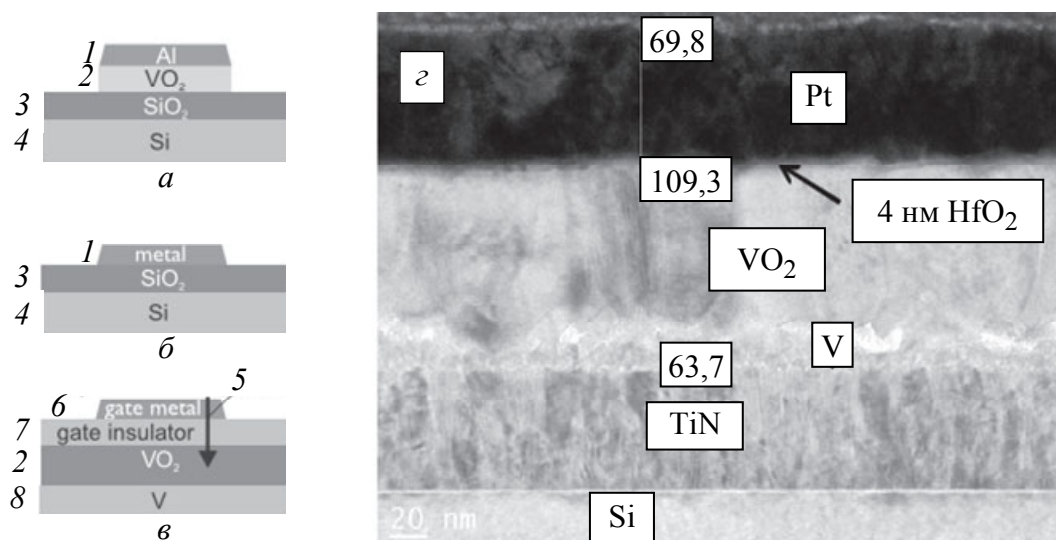


Рис. 2.25. Конструкция туннельного контакта с VO_2 : а, б, в – варианты конструкции измерительной ячейки (б – контрольная ячейка). 1 – Al, 2 – VO_2 , 3 – SiO_2 , 4 – Si, 5 – ток затвора, 6 – металлический затвор, 7 – изолирующий слой затвора, 8 – V; з – электронно-микроскопическое изображение туннельного VO_2 -контакта [80]

при ФППМ высота барьера меняется от 5,2 эВ при 25 °С до 5,3 эВ при 90 °С. Из этих данных может быть определено сопротивление контакта, которое при 25 °С варьировалось от 10^{-4} до 10^{-5} Ом·см² для разных электродов, тогда как при 90 °С оно опускалось до 10^{-7} Ом·см² – технического предела измерений. Температурный ход проводимости контакта подчинялся закону Аррениуса (в отличие от температурного хода холловской подвижности, не подчинявшегося закону Аррениуса), что говорит о том, что проводимость осуществляется главным образом через зону проводимости, а не прыжковым механизмом или рассеянием на дефектах.

Для интерпретации полученных результатов может быть использована модель Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна (WKB), позволяющая рассчитать параметры электронного транспорта через структуру «VO₂-изолирующий слой–металл» при наличии потенциального барьера, формируемого:

1. При отсутствии промежуточного слоя – загибом зон:

$$\varphi(0) = \Phi_B - V - V_{\text{inter}} - \varphi,$$

где V – приложенное напряжение, а высота барьера определяется формулой $\Phi_B = WF_{m,\text{eff}} - \chi$. Здесь χ – сродство к электрону (сродство к электрону определяют как энергию, выделяющуюся в процессе присоединения электрона к атомной системе в ее основном состоянии (например, сродство атома к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации соответствующего изолированного однозарядного аниона)). Величина

$$WF_{m,\text{eff}} = S(WF_m) + (1 - S) CNL$$

определяется пиннинг-фактором S ($S = 0$ для сильного пиннинга; «пиннинг» буквально – «закрепление положения»); здесь CNL – это уровень зарядовой нейтральности на металл-оксидном интерфейсе (charge neutrality level: CNL).

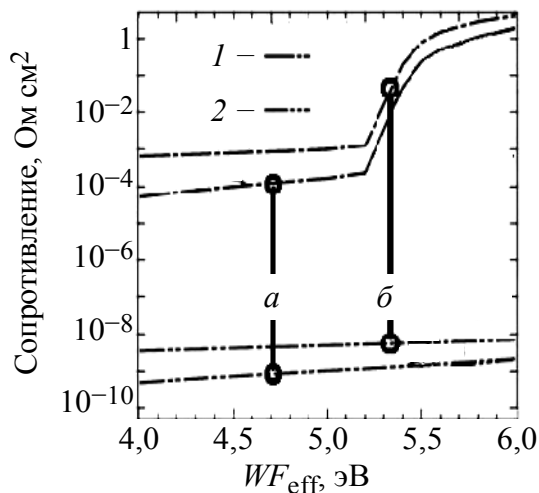


Рис. 2.26. Зависимость сопротивления туннельного контакта от WF_{eff} для контактов с промежуточным слоем. Для значений концентраций носителей заряда: 1 – $N = 1 \times 10^{16}$ см⁻³, 2 – $N = 1 \times 10^{22}$ см⁻³; высота барьера: на контакте, а – 3,6 эВ и без него, б – 1,1 эВ [80]

2. При наличии структуры с промежуточным слоем потенциальный барьер совпадает межслойным барьером высоты ФВ, который представляет собой разность энергетических положений зон проводимости VO₂ и промежуточного слоя.

Эксперименты показывают, что туннельный ток управляется ФППМ, что показывает рис. 2.26, где представлена (для различных значений концентрации носителей заряда) зависимость сопротивления контакта от WF_{eff} (effective work function of electrode), которая в свою очередь зависит от приложенного к структуре напряжения. Напряжение составляет доли вольта. Как видно, при изменении WF_{eff} от 5,2 эВ до 5,5 эВ скачок

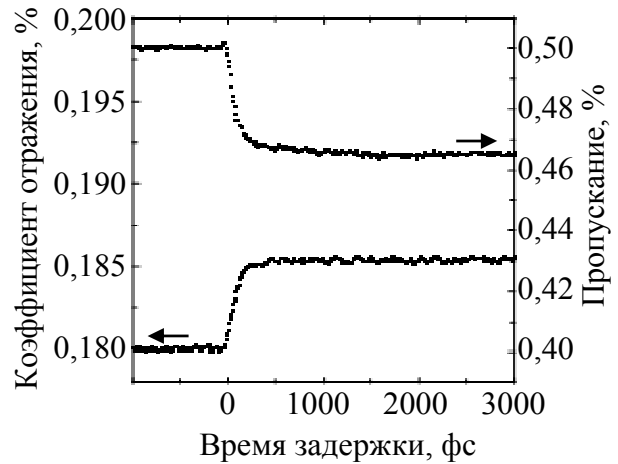


Рис. 2.27. Кинетика оптического отклика пленки VO_2 при фотоиндуцированном ФППМ [18]

сопротивления контакта составляет 3 порядка значения. Таким образом, если VO_2 находится в полупроводниковой фазе, то проводимостью контакта можно эффективно управлять изменением приложенного к нему напряжения. Величина WF_{eff} линейно зависит от падения напряжения на контакте: при 0 В она равна 4,4 эВ, при 1,2 В она равна 5,4 эВ.

Тот же рисунок показывает, что при фотовозбуждении ФППМ лазерным импульсом, при котором концентрация свободных носителей меняется от 10^{16} до 10^{22} см^{-3} , скачок сопротивления контакта может достигать более 5 порядков значения: от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-9} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Это открывает уникальные возможности оптического управления проводимостью туннельного контакта при воздействии на диоксид ванадия сверхкоротких лазерных импульсов. Ключевым моментом в данном случае является рекордная быстрота перестройки электронной подсистемы VO_2 в процессе совершения первого перехода Мотта [9], [18], которая происходит за время порядка 75 фс при фотовозбуждении ФППМ импульсом титан-сапфирового лазера (рис. 2.27).

Таким образом, на таком материале, как VO_2 , может быть синтезирована структура, представляющая собой сверхскоростной туннельный фотодиод, на основе которого может быть создан сверхскоростной фототранзистор. Коллекторный ток такого транзистора управляется инжекцией носителей заряда через фотоуправляемый туннельный контакт, представляющий собой структуру, эквивалентную переходу «эмиттер-база» обычного транзистора.

Изложенный в гл. 2 материал показывает, что, несмотря на 50-летний срок, прошедший с момента открытия в диоксиде ванадия Морином [4] фазового перехода, это явление все эти годы вызывало и продолжает вызывать у исследователей неизменный интерес как в фундаментальном, так и в прикладном планах. По мере накопления знаний о природе и механизмах ФППМ и развития методов синтеза и контроля качества оксидов ванадия предлагались все новые и более разнообразные применения этих оксидов. Последним достижением явились результаты по выращиванию отдельных нанокристаллитов диоксида ванадия различной формы, по сверхбыстрой (фемтосекундной) кинетике процесса развития ФППМ в данном материале и по компьютерному расчету структуры зон с учетом сильных электрон-электронных корреляций. Некоторые предложения по использованию диоксида ванадия уже нашли применение в технике, другие ждут своего часа, а некоторые, возможно, будут использованы в прикладном отношении лишь в отдаленном будущем – настолько богат и разнообразен по своим свойствам данный материал.

Понятно, что все это зависит не только от наличия или отсутствия аналогов, способных с ним конкурировать, но и от сегодняшнего уровня развития техники, т. е. от степени востребованности полученных результатов. Тем не менее развитию данного направления в науке по-прежнему уделяется особое внимание. Сами названия публикуемых статей говорят об этом: «Мотт или Пайерлс?», «Ученые разгадали тайну ФППМ», «Новый VO_2 -транзистор» и т. п. Об этом же говорит и престижность научных журналов, в которых публикуются статьи о диоксиде ванадия: *Nature*, *Phys. Rev.*, *УФН*, *ФТП* [81], [54], [9] и др. Наконец, можно добавить, что практически все научные работы последних пяти лет по исследованию сильнокоррелированных материалов во всех развитых странах поддерживаются либо национальными, либо международными грантами. Авторы надеются, что изложенные в настоящей главе сведения будут способствовать углублению научных исследований и расширению области применения таких чрезвычайно перспективных материалов, как окислы ванадия.

Список литературы к гл. 2

1. Vanadiumoxide / W. Bruckner, H. Opperman, W. Reichelt, G. Wolf, F. A. Chudnovsky, E. I. Terukov. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 252 p.
2. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход полупроводник-металл и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
3. Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Петраковский Г. А. Переход металл-диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. Новосибирск: Наука, 1989. 144 с.
4. Morin F. J. Phys. Rev. Lett. 3, 34 (1959).
5. Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO_2 , V_6O_{13} and V_2O_3 / S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi. Phys. Rev. B, 41, 4993 (1990).
6. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. М.: Мир, 2002.
7. Koethe T. C., Z. Hu, M. W. Haverkort, C. Schüßler-Langeheine, F. Venturini, N. B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H. H. Hsieh, H. -J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng. Phys. Rev. Lett. 97, 116402 (2006).
8. Li W. W., Q. Yu, J. R. Liang, K. Jiang, Z. G. Hu et al. Appl. Phys. Lett. 99, 241903 (2011).
9. Ильинский А. В., Квашенкина О. Е., Шадрин Е. Б. ФТП. 46 (4), 439 (2012).
10. Вонсовский С. В., Кацнельсон М. И. Квантовая физика твердого тела. М.: Наука, 1983.
11. Мотт Н. Ф. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979.
12. Gatti M., Bruneval F., Olevano V., Reining L. Phys. Rev. Lett. 99, 266 402 (2007).
13. Jiang H., Gomez-Abal R. I., Rinke P., Scheffler M. Phys. Rev. B. 82, 045 108 (2010).
14. Ройтбурд А. Л. УФН. 113, 69 (1974).
15. Алиев Р. А., Андреев В. Н., Капралова В. М., Климов В. А., Соболев А. И., Шадрин Е. Б. ФТТ. 48 (5), 874 (2006).
16. Гончарук И. Н., Ильинский А. В., Квашенкина О. Е., Шадрин Е. Б. ФТТ. 55 (1), 147 (2013).
17. Шадрин Е. Б., Ильинский А. В. ФТТ. 42, № 6. С. 1092–1099. (2000).

18. Rini M., Cavalleri A., and Schoenlein R. W., López R., Feldman L. C., and Haglund R. F. *Opt. Lett.* 30 (5), 558 (2005).
19. Kim H., Lee Y., Kim B., Chae B., Yun S., Kang K.-Y., Han K.-J., Yee K.-J., Lim Y.-S.. *arXiv:cond-mat/0608085v1 [cond-mat.str-el]* 3 Aug 2006.
20. Wall S., Foglia L., Wegkamp D., Appavoo K., Nag J., Haglund R. F., St€ahler J., and Wolf M. *Phys. Rev.* 87. 115126 (2013).
21. Tazawa M., Jin P., Tanemura S. *Appl. Opt.* 37 (10), 1858. (1998).
22. Segauld J. P., Giraudo O., Indrigo C. et al. *NLO.* 21. (1-4), 211 (1999).
23. Chain E. E. *Appl. Opt.* 28 (4), 713 (1989).
24. Бугаев А. А., Гурьянов А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. *Письма в ЖТФ.* 3 (4), 145 (1977).
25. Chain E. E. *Appl. Opt.* 30 (19), 2782 (1991).
26. Case F. C. *Appl. Opt.* 30 (28), 4119 (1991).
27. Zhu P., Yamamoto S., Miyashita A. et al. *Phylosoph. Mag. Lett.* 79 (8), 603 (1999).
28. Segauld J. P., Giraudo O., Indrigo C. et al. *NLO.* 21 (1-4), 211 (1999).
29. Кикалов Д. О., Малиненко В. П., Пергамент А. Л. и др. *Письма в ЖТФ.* 25, (8), 81 (1999).
30. Коновалова О. П., Сидоров А. И., Шаганов И. И. *Опт. журн.* 65 (4), 20 (1998).
31. Коновалова О. П., Сидоров А. И., Шаганов И. И. *Опт. и спектр.* 85 (6), 1051 (1998).
32. Коновалова О. П., Сидоров А. И., Шаганов И. И. *Опт. журн.* 66 (5), 13 (1999).
33. Троицкий Ю. В. *Многолучевые интерферометры отраженного света.* Новосибирск: Наука, 1985. 207 с.
34. Сидоров А. И. *Опт. журн.* 67 (6), 39 (2000).
35. Данилов О. Б., Климов В. А., Михеева О. П., Сидоров А. И., Тульский С. А., Шадрин Е. Б., Ячнев И. Л. *ЖТФ.* 73 (1), 79 (2003).
36. Григорьева М. И., Олейник А. С., Смоляков В. Ф. *Электронная промышленность.* (5-6), 108 (1982).
37. Олейник А. С., Смоляков В. Ф., Степанов В. М., Руденко Н. М. *Электронная промышленность.* (5-6), 111 (1982).
38. Андреев В. Н., Олейник А. С., Суров Ю. И., Филиппченко В. Я., Финкельштейн С. Х. *ФТТ.* 22 (12), 3695 (1980).

39. Олейник А. С. Электронная техника. Сер. Электровакуумные и газоразрядные приборы. (1), 42 (1983).
40. Jin P., Xu G., Tazawa M., Yoshimura K. Appl. Phys. A. 77, 455 (2003).
41. Batista C., Ribeiro R., Carneiro J., Teixeira V. J. of Nanosci. and Nanotechn., 9 (7), 4220 (2009).
42. Fukuma M., Zembutsu S., Miyazawa S. Appl. Opt. 22 (2), 265 (1983).
43. Балакин В., Зборовский А. А., Иванов Б. Б., Цукерман Е. В. Письма в ЖТФ. 17 (6), 39 (1991).
44. Миллер Б. М., Цукерман Е. В., Чернявский Ю. В. ЖТФ. 55 (7). 1322 (1985).
45. Агринский П. В., Захарченя Б. П., Цукерман Е. В., Чудновский Ф. А. Письма в ЖТФ. 9 (12), 716 (1993).
46. Chivian J. C., Scott M. W., Case W. E. IEEE J. of Quant. Electr. QE-21 (4), 383 (1985).
47. Бочоришвили Н. Ф., Введенский В. Д., Гербштейн Ю. М. и др. ЖТФ. 59 (10), 83 (1989).
48. Сидоров А. И. Опт. журн. 64 (1), 25 (1997).
49. Сидоров А. И., Соснов Е. Н. Квантовая электроника. 25 (6), 522 (1998).
50. Сидоров А. И. Опт. журн. 65 (1), 27 (1998).
51. Сидоров А. И., Соснов Е. Н. Опт. журн. 66 (7), 48 (1999).
52. Данилов О. Б., Коновалова О. П., Сидоров А. И. и др. Приборы и техника эксперимента. 4 121 (1995).
53. Liu W. T., Cao J., Fan W., Hao Z., Martin M. C., Shen Y. R., Wu J., Wang F. Nano Lett. 11, 466 (2011).
54. Желтиков А. М. УФН. 176 (6), 623 (2006).
55. Михеева О. П., Сидоров А. И. Опт. журн. 68 (4), 48 (2001).
56. Danilov O. B., Belousov V. P., Belousova I. M., Sidorov A. I. Proc. SPIE. 3263, 214 (1998).
57. Остросаблина А. А., Сидоров А. И. Опт. Журн. 72 (7), 36 (2005).
58. Виноградова О. П., Сидоров А. И., Хрущева Т. А., Обыкновенная И. Е., Ермолаева Г. И., Шилов В. Б. Опт. журн. 75 (1), 43 (2008).
59. Виноградова О. П., Обыкновенная И. Е., Климов В. А., Сидоров А. И., Шадрин Е. Б., Ханин С. Д., Хрущева Т. А. ФТТ. 50 (4), 734 (2008).
60. Виноградова О. П., Климов В. А., Шадрин Е. Б., Нащекин А. В., Ханин С. Д., Любимов В. Ю. ФТТ. 50 (7), 1177 (2008).
61. Любимов В. Ю., Сидоров А. И. ЖТФ. 78 (5), 66 (2008).

62. Агафонова Д. С., Грунин В. К., Сидоров А. И. *Опт. журн.* 80 (1), 3 (2013).
63. Rini M., Cavalleri A., Schoenlen R. W., Lopez R., Feldman L. C., Haglud R. F., Boatner L. A., Haynes T. E. *Opt. Lett.* 30 (5). 558 (2005).
64. Хребтов И. А., Маляров В. Г. *Опт. журн.* 64 (6), 3 (1977).
65. Breen T., Kohin M., Marshall C. A., Murphy R., White T., Leary F., Parker T. *Proc.SPIE.* 3698. 308 (1999).
66. Malyarov V. G., Khrebtov I. A., Kulikov Yu. V., Shaganov I. I., Zerov V. Yu., Feoktistov N. A. *Proc. SPIE.* 3819. 136 (1999).
67. Хахаев И. А., Чудновский Ф. А., Шадрин Е. Б. *ФТТ.* 36 (6), 1643 (1994).
68. Вихнин В. С., Гончарук И. Н., Давыдов В. Ю., Чудновский Ф. А., Шадрин Е. Б. *ФТТ.* 37 (12), 3580 (1995).
69. Chen C., Yi X., Zhang J. et al., *Int. J. of Infrared and Millimeter Waves.* 22 (1), 53 (2001).
70. Changhong C., Xinjian Y., Bifeng X., *Acta physica Sinica.* 50 (3), 450 (2001).
71. Sylaios A. J., Schimert T. R., Gooch R. W., McCardel W. L., Ritchey B. A., Tregilgas J. H., *Proc. MRS.* 609, A14.4.1-6 (2000).
72. Han Y. H., Kim K. T., Shin H. J., Moon S. *Appl. Phys. Lett.* 86, 254101-3 (2005).
73. Wood R. A. *Uncooled microbolometer infrared sensor arrays* // P. Capper, C. T. Elliott. *Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices.* Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, (2000). P. 149–174.
74. Zerov V. Y., Malyarov V. G., Khrebtov I. A. *J. of Opt. Techn.* 7 (3), 153 (2004).
75. Kohin M., Buttler N., *Proc. SPIE.* 5406, 447, Orlando, USA (2004).
76. Wu J., Gu Q., Guiton B. S., de Leon N. P., Ouyang L. *Nano Lett.* 6. 2313 (2006).
77. Hyun-Tak Kim, Byung-Gyu Chae, Doo-Hyeb Youn, Sung-Lyul Maeng, Gyungock Kim, Kwang-Yong Kang, Yong-Sik Lim. *New J. Phys.* 6, 1, (2004).
78. Борисов Б. С., Корецкая С. Т., Мокеров В. Г. *Изв. АН СССР. ФТТ.* (1970).
79. Валиев К. А., Капаев Ю. В., Мокеров В. Г., Раков А. В. *ЖЭТФ.* 60 (6), 2175 (1971).
80. Martens K., Radu I. P., Mertens S., Shi X., Nyns L. *J. Appl. Phys.* 112, 124501 (2012).
81. Nakano M., Shibuya K., Okuyama D., Hatano T. *Nature.* 487, 459–462, (2012).

Глава 3. ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ С ОКСИДОМ СВИНЦА

Интерес к исследованиям поверхности и границ раздела фаз возник достаточно давно, а в последние годы стимулируется развитием микро- и нанотехнологий. Общая тенденция к миниатюризации микроэлектронных приборов и устройств, проявляющейся в уменьшении толщины рабочих слоев, синтезе сложных многослойных композиций, приводит к заметному увеличению влияния границ раздела на свойства таких структур, а также к формированию гетерофазных систем, свойства которых определяются взаимным влиянием разных фаз и границами их раздела.

Несмотря на очевидный прогресс в исследованиях в этом направлении, можно отметить известное отставание в развитии физики поверхности и границ раздела, очевидно, связанное с двумя основными причинами экспериментального характера. Во-первых, это существующие сложности в получении объектов, максимально приближенных к модельным, используемым при теоретическом анализе (получение атомарно чистых поверхностей, резких границ раздела и т. п.). Во-вторых, относительно слабое развитие экспериментальных методов исследования поверхности и границ раздела ввиду более жестких требований, предъявляемых к используемым методам. В последние десятилетия в связи с развитием экспериментальной техники и технологии удалось существенно продвинуться в решении технологических и аналитических задач. Разработаны и широко используются технологии молекулярно-атомной эпитаксии, мономолекулярного наращивания, совершенствуется аналитическая база, связанная с зондовыми методами диагностики.

Однако повышение аналитических возможностей физических методов диагностики, приближение области взаимодействия зонда к характерным атомным размерам в значительной степени усложняют интерпретацию экспериментальных результатов, что обусловлено заметным влиянием инструмента на объект исследования. Экспериментальное изучение границ раздела с целью создания адекватных модельных представлений перспективно, на взгляд автора, с использованием комплексного подхода, подразумевающего использование современных физических методов диагностики поверхности и электрофизических методов исследования структур с попыткой выявления особенностей в их свойствах, обусловленных влиянием границ раздела.

В качестве объектов исследования гетерофазных границ и их влияния на параметры рабочих структур были выбраны тонкие поликристаллические пленки узкозонных свинецсодержащих полупроводниковых соединений A^4B^6 и активных диэлектриков на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС). Первые являются базовыми для создания излучателей и приемников ИК-излучения, а использование вторых открывает широкие перспективы для создания энергонезависимых элементов памяти, пьезоэлектрических и электроакустических преобразователей и, как будет показано ниже, фотоэлектрических преобразователей. Исследование таких разных материалов обусловлено, с одной стороны, наличием в их составе свинца, а с другой – используемой при их получении высокотемпературной обработкой в присутствии кислорода. Таким образом, на границах кристаллитов создаются условия для формирования новой фазы оксида свинца.

Тогда выбор столь разных объектов исследования позволит с единых позиций, опираясь на ключевое в данном случае понятие «гетерофазная система», объяснить специфические свойства и характеристики фоторезистивных слоев и конденсаторных структур и в определенной степени наметить возможности использования предлагаемого подхода к анализу широкого класса наноструктурированных материалов.

3.1. Гетерофазные структуры на основе тонких поликристаллических пленок селенида свинца $PbSe-PbO-PbSe$

Исследования поликристаллических пленок узкозонных полупроводниковых соединений A^4B^6 ведутся достаточно давно и не потеряли актуальности до настоящего времени. Последнее обусловлено двумя причинами. Во-первых, фоторезисторные структуры на основе таких соединений, прошедшие необходимую процедуру очувствления, с успехом используются в качестве датчиков ИК-излучения среднего диапазона, интерес к которым обусловлен возможностью их использования в приборах и устройствах экологического мониторинга и системах контроля вредных и взрывоопасных газов. Во-вторых, несмотря на то, что к настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, посвященный исследованию фоточувствительных свойств халькогенидов свинца, отсутствует общепринятый взгляд на механизм фотопроводимости. Это связано с противоречивостью и фрагментарностью экспериментальных данных, недостаточной проработанностью вопросов, связанных с физико-химическими свойствами фоточувствительных структур. Рас-

считается достаточно большое число физических моделей фотопроводимости халькогенидов свинца («фотопроводимость в слоях типа PbS» [1]). Большинство из них можно отнести к одному из двух господствующих представлений: концентрационные модели (фотопроводимость обусловлена, в основном, изменением концентрации свободных носителей) и барьерные модели (фотопроводимость обусловлена модуляцией дрейфовых барьеров, в результате чего изменяется эффективная подвижность свободных носителей).

Следует отметить, что в ранних работах основным инструментом исследования свойств фоторезисторных слоев соединений A^4B^6 являлся метод Холла. Однако уже тогда пришло понимание того, что результаты холловских измерений в неоднородных по своим свойствам пленках могут заметно отличаться от таковых для однородных полупроводников, т. е. выводы о преимущественном изменении концентрации или подвижности свободных носителей заряда при фотовозбуждении, сделанные на основе холловских измерений, носят неоднозначный характер, приводящий подчас к диаметрально противоположным выводам. Далее, обсуждая собственные экспериментальные результаты, попытаемся снять известные противоречия в понимании механизмов фотопроводимости резистивных слоев A^4B^6 , основываясь на барьерном механизме транспорта носителей и не привлекая понятие «модуляции барьера». В определенном смысле предлагаемая модель является попыткой объединить две противоборствующие точки зрения на механизм фотопроводимости пленок соединений A^4B^6 , прошедших сенсibiliзирующий отжиг в кислородсодержащей среде.

3.1.1. Материалы, технология и свойства тонких поликристаллических пленок соединений A^4B^6 . Отжиг в кислородсодержащей среде

Методы нанесения тонких пленок полупроводниковых соединений могут быть разбиты на два больших класса. Один объединяет методы, основанные на физическом испарении или распылении материала из источника, например термическое испарение, лазерная абляция или ионное распыление. В другом классе собраны методы, основанные на использовании химических реакций, практическая реализация которых отличается большим разнообразием. В последнее время широкое распространение получили методы золь-гель-технологии и гидрохимического осаждения [2]. Выбор конкретных технологических режимов формирования тонких поликристаллических слоев полупроводниковых соединений зависит от требований к свойствам струк-

тур, к управляемости технологическими параметрами (температура процесса, скорость нанесения и т. п.). Не останавливаясь подробно на методах, технологических параметрах процессов получения тонких пленок соединений A^4B^6 , отметим следующее: для получения монокристаллических пленок напыление осуществляется на ориентирующую подложку (чаще – сколы монокристалла NaCl), нагретую до высоких температур ($\approx 350 \dots 500$ °C). Снижение температуры подложки приводит к разориентации и уменьшению размеров блоков и, наконец, к нанесению поликристаллических пленок. На кристаллическое совершенство слоев влияют также температура испарителя, скорость конденсации, структура и способ обработки поверхности подложки. Технологии поликристаллических пленок более разнообразны, и выделять что-либо, обладающее несомненными достоинствами, затруднительно, а скорее всего и не нужно. Предпочтительными окажутся методы, позволяющие наиболее полно решать научные и практические задачи с учетом технических, технологических, квалификационных и иных возможностей.

Ниже мы приводим результаты, полученные на поликристаллических пленках селенида свинца, синтезированных методом термического испарения в вакууме. Общеизвестные недостатки данного метода (неравновесные условия испарения, невозможность управления характеристиками слоев в процессе роста) не играют при синтезе поликристаллических слоев существенной роли, тогда как высокие скорости роста и практически полное соответствие состава шихты и пленки делают метод привлекательным для проведения исследований. В то же время указанная технология нанесения слоев в сочетании с последующим сенсibiliзирующим отжигом позволяет варьировать технологические параметры в широких пределах.

Испарение проводилось в вакуумной камере ($p \sim 10^{-4}$ Па) из танталового испарителя квазизамкнутого типа, нагреваемого прямым током (в интервале температур $900 \dots 1200$ °C). Температура подложек варьировалась от 20 до 250 °C, при этом основным зависимым параметром являлся средний размер кристаллитов. Элементный и фазовый составы свеженанесенных пленок селенида свинца не изменялись. Пленки, полученные при относительно высоких температурах подложки (≥ 200 °C), после проведения сенсibiliзирующего отжига демонстрировали относительно слабую фоточувствительность. По-видимому, это связано с увеличением размера кристаллитов и минимизацией размерных эффектов, ответственных за формирование гетерофазных фоточувствительных структур. Требования к подложкам ограничи-

вались хорошей адгезией и прозрачностью в ИК-области спектра, поэтому в качестве подложек использовались стекло и полированный сапфир, подвергнутые стандартной процедуре предварительной подготовки поверхности.

Состав шихты. Самокомпенсация. Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных исследованиям поликристаллических слоев халькогенидов свинца, в литературе не уделяется достаточно внимания свойствам используемого для синтеза материала (особенно для пленок, нанесенных вакуумными методами), а также их возможному влиянию на параметры фоточувствительных слоев. Можно полагать, что между свойствами используемой для синтеза слоев шихты и свойствами пленок должна проявляться корреляция электрофизических параметров.

Для проверки последнего предположения в качестве испаряемого материала использовалась шихта PbSe с легирующими добавками хлора и висмута. При этом имелась возможность изменения состава шихты ($\text{PbSe}_{1-x} + y\text{Cl}_x$ и $\text{PbSe}_{1-x} + y\text{Bi}_x$) в диапазоне значений x ($0 \dots 1,5$ ат %), y/x ($0 \dots 2$), что позволило варьировать свойства материала в достаточно широких пределах. Выбор состава шихты обусловлен представлениями о самокомпенсации в узкозонных полупроводниках A^4B^6 [3] и надеждой на то, что проявление этого эффекта положительно скажется на свойствах материала при проведении высокотемпературного очувствляющего отжига. Здесь принципиально отметить, что материал используемой шихты обладал n -типом проводимости.

Процессы массопереноса при термическом нанесении тонких поликристаллических слоев селенида свинца контролировались методом электронной (ЭОС) и ионной Оже-спектроскопии (ИОС). Анализ экспериментальных результатов убедительно показывает, что при выбранных режимах испарения элементный состав пленок соответствует испаряемой шихте и характеризуется отсутствием неконтролируемо вводимой примеси (в основном углерода и кислорода), равномерным распределением элементов по глубине слоя. Метод ЭОС из-за недостаточной чувствительности не позволил определить концентрацию легирующей примеси (хлор) в синтезированных пленках. Использование метода ИОС, обладающего более высокой чувствительностью к хлору (при использовании аргона в качестве бомбардирующих ионов) показало, что концентрация хлора в тонких поликристаллических пленках селенида свинца при вариации технологических параметров находится на уровне $10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т. е. в этом случае наблюдается небольшая потеря хлора в результате массопереноса при термическом испарении шихты.



Рис. 3.1. Профиль распределения элементов в пленке после нанесения механической смеси PbSe + CdTe

Для получения пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xSe$ проводилось термическое испарение механической смеси PbSe + CdTe в необходимой пропорции. Исследование распределения элементов по глубине таких образцов методом ЭОС показало, что испарение механической смеси приводит к формированию ярко выраженной двухслойной структуры (рис. 3.1).

На подложке осаждается слой теллурида кадмия, после чего конденсируется поликристаллическая пленка селенида свинца. Очевидно, что это связано с существенным различием в давлении насыщенных паров этих соединений при температуре испарения шихты. Далее будет показано, что высокотемпературная обработка слоев приводит к диссоциации и диффузии кадмия и теллура, причем диффузия происходит с разными скоростями и по различным каналам.

Микроструктура свеженанесенных слоев. Исследования структурных особенностей тонких поликристаллических пленок селенида свинца проводились методами растровой электронной и ионной микроскопии.

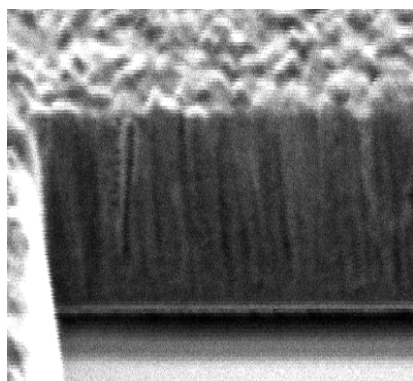


Рис. 3.2. Изображение поверхности и сечения свеженанесенной поликристаллической пленки (метод РИМ) PbSe + CdTe

Срез структуры выполнялся остросфокусированным ионным пучком (Ga^+ , $E_0 = 35$ кэВ) при бомбардировке по нормали к поверхности. Развертка пучка в растр обеспечивала травление «колодца» в пленке на глубину, превышающую ее толщину. Визуализация осуществлялась за счет эмиссии электронов (ионно-электронная эмиссия) под углом к поверхности 45° (рис. 3.2). Проведенные исследования показали, что свеженанесенные слои при температуре подложки $\sim 150^\circ C$ имеют поликристаллическую столбчатую структуру с диаметром зерна менее $0,1$ мкм.

На рис. 3.3 представлен типичный профиль распределения элементов по глубине структур, полученный методом электронной Оже-спектроскопии, для образцов, отожженных в температурном интервале $100...300^\circ C$ в течение 30 мин.

Видно, что как на поверхности, так и в объеме слоев не наблюдается образования оксидных фаз, а соотношение интенсивностей сигналов свинца и селена, а также форма спектральных линий являются типичными для соединения PbSe. Это подтверждает известные литературные данные о низком коэффициенте прилипания ($\sim 10^{-9}$) при адсорбции кислорода на кристаллы A^4B^6 . В работе [4] сообщается, что даже при температурах выше 100 °С для получения монослойного покрытия кислородом в измельченных кристаллах PbSe необходимо несколько часов.

Спад сигнала свинца и селена вблизи поверхности пленки связан с присутствием тонкого слоя ($\sim 2,0$ нм) углеводородных загрязнений (следствие перемещения образца из технологической камеры в Оже-спектрометр), препятствующих выходу низкоэнергетических Оже-электронов свинца и селена (94 и 46 эВ соответственно) (на рисунке не показаны).

Пленки, полученные при термическом напылении из механической смеси селенида свинца и теллурида кадмия, при низкотемпературном прогреве характеризуются незначительным перемешиванием изначально сформированной двухслойной структуры, связанным, по всей вероятности, с диффузией кадмия по границам зерен к поверхности пленки (рис. 3.4).

Обращает на себя внимание различная скорость диффузии Cd и Te, что подтверждает ранее высказанное предположение о том, что локализованный на границе теллурид кадмия не конденсируется в виде отдельной фазы.

Электрофизические параметры свеженанесенных пленок селенида свинца. После нанесения методом термического вакуумного испарения тонкие поликристаллические пленки селенида свинца имели, по данным измерения термоЭДС, *n*-тип проводимости, холловскую концентрацию электронов

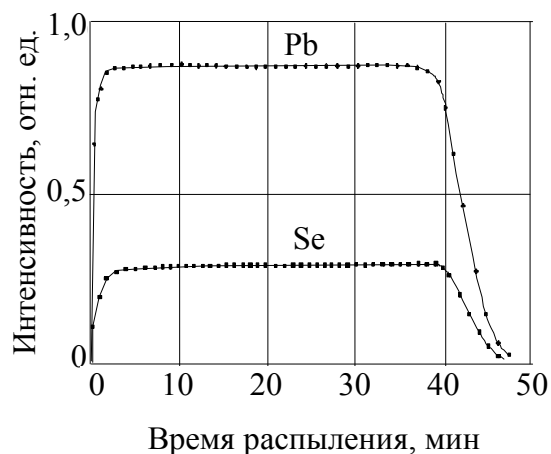


Рис. 3.3. Распределение элементов по глубине поликристаллического слоя селенида свинца после процесса термического нанесения

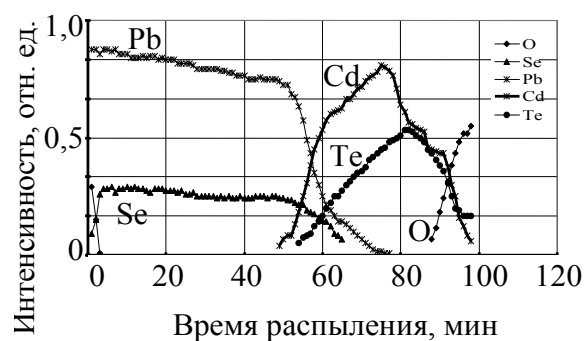


Рис. 3.4. Распределение элементов по глубине пленки, прошедшей термообработку при 300 °С в течение 30 мин

$n \sim 10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и удельное сопротивление $\rho \sim 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, слабо зависящее от температуры (изменение подвижности при рассеянии на фононах $\mu \sim T^{-0,4}$).

Вольт-амперные характеристики резистивных структур на основе свеженанесенных поликристаллических пленок селенида свинца линейны во всем исследованном температурном диапазоне. Это указывает на то, что потенциальный рельеф, который может быть связан с поверхностными состояниями на межзеренных границах (МЗГ), не влияет на процессы электронного транспорта в неотожженных пленках, т. е. подобный рельеф либо отсутствует, либо слишком мал, чтобы контролировать процессы переноса носителей заряда в свеженанесенных пленках.

Отжиг в кислородсодержащей среде. Известно, что для приобретения поликристаллическими пленками халькогенидов свинца фоточувствительных свойств необходим их отжиг в кислородсодержащей атмосфере. Для более детального исследования процессов фазообразования в тонких пленках селенида свинца отжиг в атмосфере кислорода производился последовательно в интервале температур $100 \dots 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Для проведения длительной термообработки использовалась стандартная муфельная печь (СУОЛ-0,25,1/12,5-И 1) со специальным кварцевым объемом для размещения держателя с образцами. Особое внимание уделялось минимизации теплоотвода с держателя образцов и однородности температурного поля. Температура контролировалась термопарой хромель-алюмель, вмонтированной в стенку кварцевой трубы в месте расположения образца.

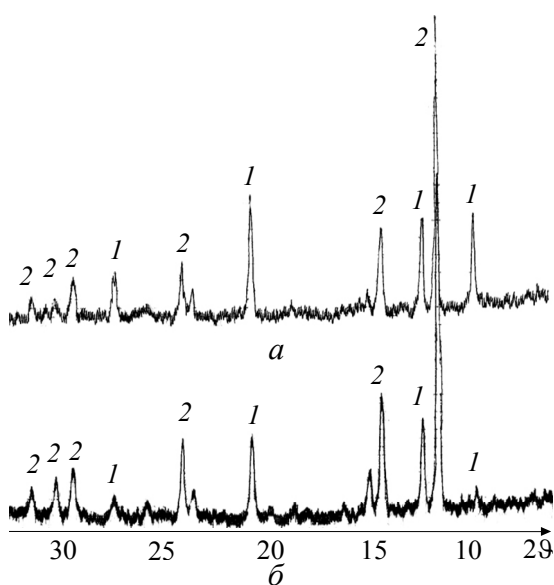


Рис. 3.5. Дифрактограммы образцов, прошедших термообработку при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (б):
1 – PbSe, 2 – PbO_{1,55}

Кратковременный отжиг при высоких температурах (более $500 \text{ }^\circ\text{C}$) проводился в импульсной печи, позволяющей проводить термообработку длительно-стью $2 \dots 30 \text{ с}$. Для минимизации теплоотвода образцы размещались на столике, изготовленном из тонкой никелевой фольги и вывешенном на термопаре Pt-Pt(Rh-10 %), что в свою очередь позволяло контролировать динамику изменения температуры отжига. Использование отражающих экранов позволило увеличить скорость нагрева образцов до $120 \text{ }^\circ\text{C/с}$ при изменении температуры от 25 до $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Обобщая результаты, полученные при прогреве структур в широком интервале температур и при варьировании времени прогрева, можно констатировать, что до 350 °С изменение времени отжига до 30 мин и более не приводит к заметным изменениям химического состава поверхности и объема пленок. Спектры Оже-электронов демонстрируют отсутствие сигнала кислорода как на поверхности, так и в объеме слоев, а также отсутствие какой-либо тенденции в его изменении при варьировании времени отжига.

3.1.2. Исследование процессов фазообразования в системе Pb-Se-O

При отжиге в кислородсодержащей среде следует ожидать протекания интенсивных процессов окисления и фазообразования, приводящих в конечном счете к формированию гетерофазных фоточувствительных структур. Для более детального исследования процессов окисления и фазообразования в системе Pb-Se-O в широком интервале температур были проведены эксперименты с использованием дифференциального термогравиметрического и рентгеновского фазового анализа.

Метод дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА) основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона (прокаленный до 1500 °С оксид алюминия). Регистрируемыми параметрами служат разность их температур, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры образца, эталона или нагревателя, а также изменение массы образца. Изменения температуры и массы образца вызываются физическими переходами или химическими реакциями, связанными с изменением энтальпии. Рентгеновский фазовый анализ проводился по методу Дебая–Шерера для порошкообразных образцов, полученных размельчением и перемешиванием спеченных при различных температурах образцов ДТА. Образцами для исследований служили прессованные таблетки селенида свинца,

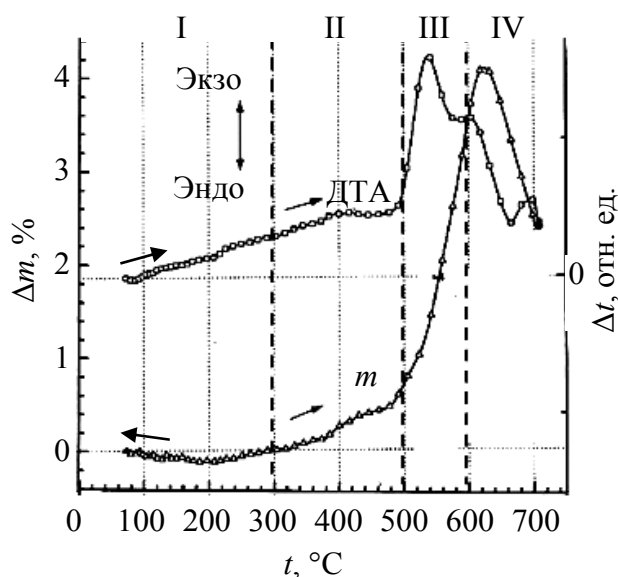


Рис. 3.6. Зависимости сигналов ДТА и приращения массы от температуры

используемого при синтезе тонкопленочных слоев. Масса таблеток определялась чувствительностью метода и варьировалась от 250 до 500 мг [5]. На рис. 3.6 приведены типичные зависимости сигналов ДТА и приращения массы при изменении температуры. Анализ полученных результатов позволяет разделить весь температурный диапазон на четыре области, отличающиеся различными проявлениями эндо- и экзотермических реакций и приращением массы.

В диапазоне температур 100...300 °С (область I) наблюдается небольшая потеря массы в сочетании с эндотермическим эффектом. Такие процессы, как правило, связаны с потерей влаги порошкообразными образцами. Этот результат подтверждает сделанный ранее вывод о неизменности свойств тонких поликристаллических пленок селенида свинца при отжиге их на воздухе до температур ~350 °С. Незначительный прирост массы начинается с температур ~400 °С (область II) и сопровождается небольшим экзотермическим эффектом, связанным с реакцией окисления. Обращает на себя внимание ярко выраженный экзотермический эффект в сочетании с резким приростом массы образца в диапазоне температур 550...600 °С (область III). Приращение массы более чем на порядок превышает наблюдаемое в предыдущем температурном интервале. Подобные эффекты свидетельствуют об интенсивных процессах окисления исходного материала. По всей видимости, именно в этом узком температурном интервале следует ожидать формирования гетерофазной системы и существенного изменения свойств тонких поликристаллических пленок селенида свинца.

При дальнейшем повышении температуры (600...700 °С) наблюдается потеря массы в сочетании с эндотермическим эффектом (область IV). Это может быть связано с частичным разложением образовавшейся оксидной фазы, сопровождающейся визуально наблюдаемым оплавлением образца, начинающимся при температуре 615...620 °С.

В указанных областях был проведен рентгеновский фазовый анализ остатка, основные результаты которого представлены в табл. 3.1.

Анализ экспериментальных данных показал, что в температурном диапазоне 20...400 °С дифрактограмма полностью описывает фазы селенида и селенита свинца, причем PbSe является преобладающей.

В области температур 550...610 °С резкий прирост массы сопровождается не только общим увеличением количества PbSeO₃, но и появлением на внешней поверхности образцов фазы, идентифицируемой как PbSe₂O₅. Можно предположить, что в данной области начинает сказываться диффузия

селена из объема, что подтверждается данными по коэффициентам самодиффузии [6]. Действительно, по сравнению с селенитом указанная фаза обладает большей концентрацией селена.

Таблица 3.1

Результаты рентгеновского фазового анализа

t_{max} , °C	Исходная масса	Фазовый состав	Примечание
380	865,4	PbSe; PbSeO ₃ – следы	Объем
460	883,8	PbSe – преобладает; PbSeO ₃	Объем
575	520,6	PbSe – преобладает; PbSeO ₃	Объем
610	578,7	PbSe – преобладает; PbSeO ₃ PbSe – преобладает; PbSeO ₃ – следы, текстура	Объем Верхняя поверхность
655	499,9	PbSe – преобладает; PbSeO ₃	Объем
		PbSe – следы; PbSeO ₃ – текстура	Верхняя поверхность
		PbSe – следы; PbSeO ₃ – текстура; PbSe ₂ O ₅ – следы, текстура	Нижняя поверхность
710	250,3	PbSe – преобладает; PbSeO ₃	Объем
		PbSeO ₃ – текстура; PbSe ₂ O ₅ – следы, текстура	Верхняя поверхность
		PbSeO ₃ – преобладает; PbSe – следы	Нижняя поверхность

Использование в качестве образцов массивных прессованных таблеток, связанное с особенностями термогравиметрического анализа, в определенной степени осложняет перенос результатов проведенных исследований на тонкие пленки. Для более адекватного сравнительного анализа результатов была проведена серия экспериментов на пленочных структурах. К сожалению, исследование тонких пленок методом ДТА оказывается невозможным из-за ограничений по чувствительности метода, в отличие от рентгеновского фазового анализа. На рис. 3.5, а представлена типичная дифрактограмма слоя, прошедшего термообработку при 400 °C. Обращает на себя внимание появление рефлексов, которые описывают соединение PbO_{1,55}, представляющее собой оксид Pb₂O₃ с избытком кислорода, и отсутствие обнаруженной в массивных образцах фазы PbSeO₃.

Отличие в фазовом составе массивных и пленочных образцов, прошедших идентичную низкотемпературную обработку, может быть объяснено в рамках следующего предположения. Как будет показано далее, свеженанесенные слои имеют, в отличие от материала шихты, высокую ($\sim 10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрацию свободных электронов. По-видимому, процесс массопереноса при нанесении слоев сопровождается незначительной

потерей легколетучего селена, зарегистрировать которую с использованием электронной Оже-спектроскопии не представляется возможным. Концентрация электронов при этом будет определяться большим количеством межузельного свинца, проявляющего себя при комнатной температуре как ионизованный донор [6].

Именно этот избыточный свинец, вводимый в пленку на стадии напыления, обладая повышенной по сравнению с узловым свинцом подвижностью, достаточно легко диффундирует к поверхности, образуя оксид. Более того, можно полагать, что насыщение скорости роста оксидного слоя при достаточно длительном времени отжига (вплоть до 2 ч при 400 °С) связано не только с нарастающим влиянием оксида, препятствующего диффузии, но и с ограниченностью источника свинца.

В массивных образцах, представляющих собой измельченную шихту селенида свинца, синтезированную в технологических режимах, обеспечивающих наиболее низкую концентрацию носителей, процессы окисления протекают в равновесных условиях и согласно фазовой диаграмме Pb-Se-O могут приводить к образованию $PbSeO_{3...4}$ [7], что и наблюдается в эксперименте.

Отличительной особенностью дифрактограмм пленок, прошедших низкотемпературную обработку, является малая интенсивность оксидных фаз по сравнению с основным селенидом свинца, что удачно согласуется с экспериментальными данными, полученными методом ДТА для массивных образцов. При дальнейшем повышении температуры фазовый состав пленок не изменяется, однако интенсивности пиков селенида и оксида свинца становятся соизмеримыми (рис. 3.5, б).

3.1.3. Физико-химические свойства пленок селенида свинца, прошедших отжиг в кислородсодержащей среде

Окисление приповерхностной области. Результаты, полученные методами ДТА и РФА, убедительно показали наличие двух характерных температурных областей, в которых происходит заметное изменение фазового состава объемных и тонкопленочных образцов. На образцах, прошедших отжиг в кислородсодержащей среде именно в этих температурных интервалах, исследовались физико-химические и структурные свойства тонких поликристаллических пленок селенида свинца методами электронной Оже-спектроскопии и растровой ионной микроскопии.

Ранее уже отмечалось, что при температурах до 350 °С заметных изменений свойств пленок не происходит. При увеличении температуры отжига до 400 °С в слоях наблюдаются заметные качественные изменения элементного и фазового составов интерфейсных областей и структуры слоя. На рис. 3.7 представлено распределение элементов по глубине пленки, прошедшей термообработку в течение 10 мин при 400 °С.

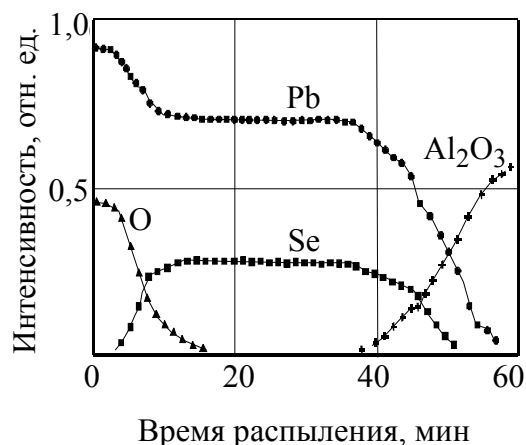


Рис. 3.7. Распределение элементов по глубине пленки, прошедшей термообработку при 400 °С

Послойный анализ проведен методом электронной Оже-спектроскопии и отражает изменение интенсивностей соответствующих линий в спектре Оже-электронов по сравнению с неотожженной пленкой. Видно, что наблюдается существенная трансформация элементного состава приповерхностной области пленки. Это проявляется в значительном увеличении интенсивности линии свинца (переход $N_{45}N_{45}V$, $E_{NNV} = 94$ эВ), появлении сигнала кислорода (переход K_{VV} , $E_{KVV} = 510$ эВ) и заметном уменьшении сигнала, связанного с Оже-переходами в атомах селена (переход $M_{45}VV$, $E_{MVV} = 46$ эВ). Анализируя полученные результаты, можно сделать следующий вывод. Появление сигнала кислорода, увеличение интенсивности линии свинца и практическое отсутствие сигнала, связанного с Оже-переходами в атомах селена ($M_{45}VV$), позволяют утверждать, что в приповерхностной области пленки образуется слой оксида свинца. Оценить толщину этого слоя можно на основе сравнения времени распыления оксида и селенида свинца в предположении, что толщина последнего известна (была измерена непосредственно после напыления пленки).

Однако здесь возникает ряд моментов, которые необходимо учитывать. Во-первых, коэффициенты распыления оксидов и селенидов свинца могут значительно различаться, что, естественно, приведет к изменению времени распыления. Во-вторых, вполне вероятно уменьшение толщины слоя селенида свинца за счет окисления приповерхностной области и ухода легколетучего диоксида селена. В-третьих, определенную неоднозначность вносит достаточно протяженный переходный слой между оксидом и материалом объема. Последнее, очевидно, обусловлено поликристаллическостью исходной пленки, что приводит к неоднородности оксидного слоя по толщине и характерным

особенностям при проведении послойного анализа методом ЭОС. Далее отмеченные моменты будут коротко проанализированы с целью более корректной трактовки экспериментальных результатов.

Литературных данных о коэффициентах распыления оксидов и селенидов свинца мало, и они крайне противоречивы. Единственное, что можно утверждать уверенно – коэффициент распыления селенида свинца значительно больше, чем оксида свинца (во всяком случае, различие более, чем в 5 раз). С целью уточнения различий в коэффициентах распыления была проведена серия контрольных экспериментов по распылению пленок с априорно известной толщиной. Сложность заключалась в том, что исключить зарядку поверхности высокоомных пленок оксида свинца под электронным зондом (а тем более под ионным) можно, снижая толщину слоя до значения менее 100 нм. В этом случае толщина измерялась с использованием атомно-силового микроскопа. Результаты показали, что коэффициент распыления селенида свинца в 7 раз выше, чем для оксида. С учетом полученных данных можно оценить толщину оксидного слоя, образующегося на поверхности пленок, прошедших длительный отжиг при температуре 400 °С. Для исследованных пленок значения толщины оксида на поверхности лежат в пределах 12...15 нм. Ранее, обсуждая результаты исследований методом ДТА, мы отмечали незначительный прирост массы образцов (0,2 %) при температурах ~400 °С. Анализ профиля распределения элементов по глубине для образцов, прошедших отжиг при температуре ~400 °С, показал, что на поверхности образуется тонкий слой оксида свинца ($d \approx 10,0...15,0$ нм). С учетом измеренной толщины слоя оксида на поверхности и значения плотности селенида и оксидов свинца можно оценить приращение массы в диапазоне температур 380...420 °С. Выполненные расчеты дают значение Δm порядка 0,2 %, что хорошо согласуется с данными ДТА.

Варьирование времени отжига при постоянной температуре (400 °С) позволило провести анализ динамики роста оксидной пленки на поверхности при относительно низкотемпературном отжиге. Толщина слоя оксида измерялась по времени его распыления при исследовании профилей распределения элементов по глубине методом электронной Оже-спектроскопии. Видно, что при увеличении времени отжига толщина поверхностного оксида увеличивается, причем $x \sim t^{1/2}$, где x – толщина, t – время отжига, что подтверждает диффузионный механизм образования оксидного слоя на поверхности.

Увеличение температуры отжига поликристаллических слоев на основе селенида свинца в области температур 500...600 °С приводит к качественным изменениям их электрофизических свойств по сравнению с относительно низкотемпературной обработкой. Есть основания полагать, что именно процессы окисления и возможного фазообразования в указанном температурном диапазоне играют определяющую роль в формировании фоточувствительных свойств синтезируемых структур. В связи с этим особый интерес представляет изучение физико-химических и структурных свойств тонких поликристаллических пленок на основе селенида свинца на этапе их высокотемпературной обработки в кислородсодержащей среде. Исследования проводились с использованием электронной Оже-спектроскопии и растровой ионной микроскопии.

На рис. 3.8 приведен типичный профиль распределения элементов по глубине пленок, отожженных при 500 °С в течение 10 с. Обращает на себя внимание более однородное распределение элементов по слою по сравнению с пленками, прошедшими отжиг при меньших температурах.

По сравнению с относительно низкотемпературным отжигом количество кислорода значительно возрастает не только на верхнем и нижнем интерфейсах, но и в средних слоях пленки. При этом на верхнем интерфейсе увеличение концентрации кислорода не сопровождается, как при более низкотемпературной обработке, повышенным содержанием свинца. По-видимому, происходит удаление сформированного на поверхности пленки тонкого слоя оксида свинца. Дальнейшее повышение температуры отжига до 600 °С усиливает отмеченную ранее тенденцию к более однородному распределению элементов по толщине слоя и увеличению содержания кислорода в пленках (рис. 3.9).

Отмеченные особенности в распределении элементов по глубине слоя, на первый взгляд, не укладываются в пред-

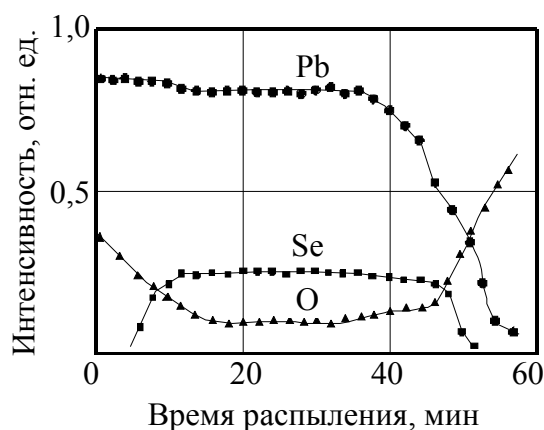


Рис. 3.8. Профиль распределения элементов после термообработки (500 °С)

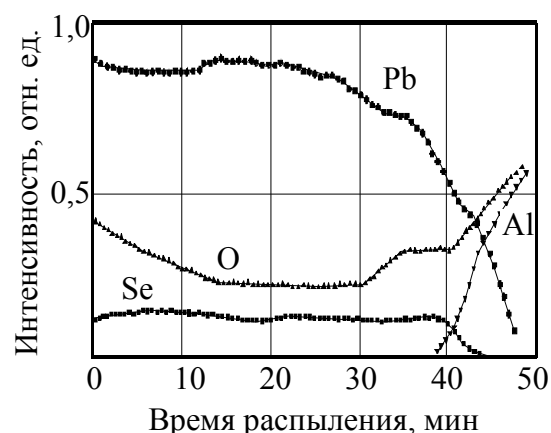


Рис. 3.9. Профиль распределения элементов после термообработки (600 °С)

ставления о строении пленки, состоящей из кристаллитов селенида свинца, окруженных тонкими прослойками PbO_x . Действительно, если представить себе упрощенную структурную модель такого слоя, то при стравливании его ионным пучком неизбежно достигается уровень, при котором поверхностный оксид будет удален. В этом случае сигнал кислорода будет поступать из межзеренных границ, суммарная площадь которых намного меньше площади неокисленных кристаллитов. Оценки показывают, что при толщине оксидных прослоек $\sim 100 \text{ \AA}$ с учетом реальных геометрических размеров кристаллитов селенида свинца сигнал кислорода в объеме пленки должен быть приблизительно в 10 раз меньше, чем в поверхностном оксидном слое. Экспериментально наблюдаемое распределение элементов по глубине слоя (с характерным отношением интенсивностей сигналов свинца, кислорода и селена) может быть связано со следующими причинами. Во-первых, необходимо учитывать форму кристаллитов (селенид свинца) и межзеренной границы (оксид свинца), во-вторых, различие в коэффициентах распыления оксидов и селенидов свинца. Наконец, увеличение сигнала кислорода может быть связано с его адсорбцией на межзеренную границу. Корректный учет этих факторов – достаточно сложная задача, тем более если учесть, что при проведении послойного анализа информация поступает с площади, значительно превышающей размеры кристаллита. Однако качественно их можно понять и учесть при анализе процессов формирования гетерофазных фоторезистивных структур на основе пленок соединений A^4B^6 .

3.1.4. Исследование микроструктуры и электрофизических свойств пленок, прошедших высокотемпературный отжиг в кислородсодержащей среде

Исследования методом электронной Оже-спектроскопии позволили установить, что после отжига ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) пленки представляют собой многослойную гетерофазную систему, сформированную за счет диффузии свинца на интерфейсные границы и образования тонких оксидных слоев. Учитывая особенности структуры неотожженных пленок, можно предполагать определенную неоднородность процессов фазообразования как по поверхности, так и по объему пленки. С целью более детального анализа процессов фазообразования и формирования гетерофазной системы были проведены исследования структуры пленок методом растровой ионной микроскопии.

На рис. 3.10 показан поперечный срез пленки селенида свинца после отжига в кислородсодержащей среде (400 °С), демонстрирующий появление отчетливо выраженных зерен с характерным размером ~1 мкм, а также тонкий слой оксидной пленки (с характерными разрывами) на поверхности.

На рис. 3.11 приведено изображение поверхности образца, прошедшего отжиг при 600 °С. Отчетливо наблюдаются зерна поликристаллической пленки, находящиеся на значительном расстоянии друг от друга и как бы погруженные в высокоомную фазу оксидов свинца. В этом случае не совсем понятны возможные механизмы транспорта носителей в подобной матрице. Зерна селенида свинца разделены толстыми прослойками оксидной фазы. Расчетные значения сопротивления структуры в такой геометрии значительно превышают экспериментально наблюдаемые.

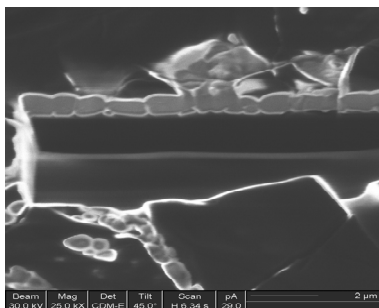


Рис. 3.10. Изображение сечения пленки, прошедшей термообработку при 400 °С, после микропрофилирования остросфокусированным ионным пучком

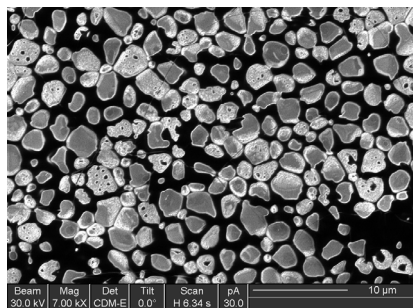


Рис. 3.11. Изображение поверхности фоторезистивного слоя (РИМ)

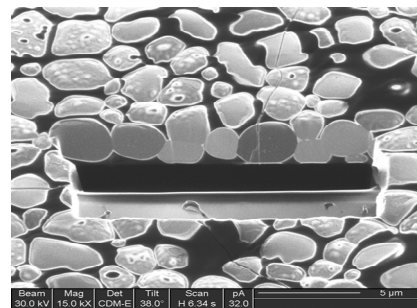


Рис. 3.12. Изображение сечения пленки после термообработки при 600 °С

Полученный с помощью остросфокусированного ионного пучка поперечный срез поликристаллической пленки (рис. 3.12) частично снимает эту проблему. Видно, что в середине пленки (по глубине) кристаллиты достаточно плотно смыкаются друг с другом.

3.1.5. Исследование темновой и фотопроводимости слоев, прошедших высокотемпературный отжиг в кислородсодержащей среде

При приближении к области температур отжига около 600 °С резко возрастает фоточувствительность (отношение $\Delta R/R$), что ведет к значительным изменениям электрофизических параметров пленок. Темновое сопротивление возрастает и в зависимости от параметров отжига лежит в диапазоне 1...10 МОм. По данным измерения термоЭДС *p*-тип проводимости приближается по концентрации к собственному полупроводнику.

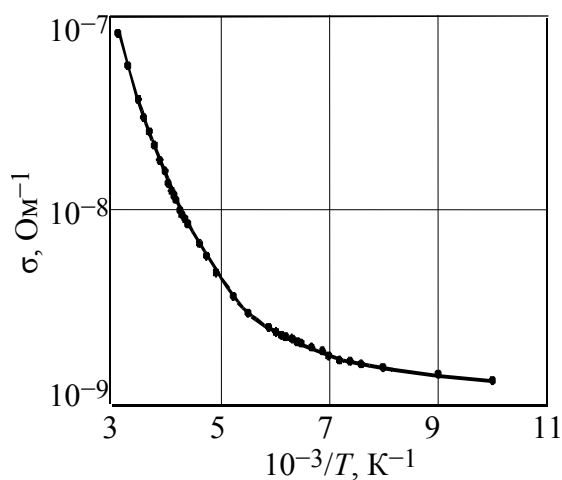


Рис. 3.13. Зависимость темновой проводимости от температуры для пленки, прошедшей термообработку при 600 °С

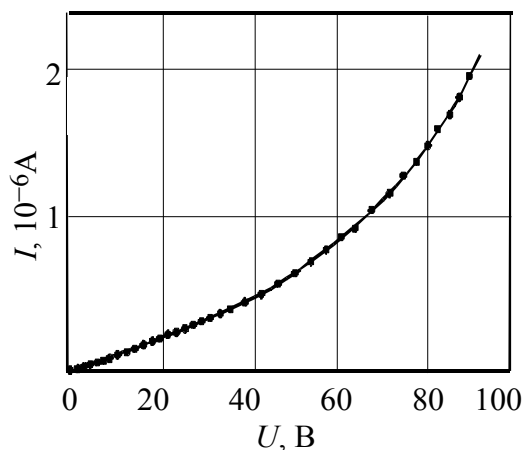


Рис. 3.14. Вольт-амперная характеристика фоторезистивной структуры

Исследование процессов темнового транспорта. На рис. 3.13 приведена экспериментальная зависимость темновой проводимости от температуры.

Обращает на себя внимание большой диапазон изменения проводимости, охватывающий 2...3 порядка (зависит от времени и длительности высокотемпературной обработки). Подобный характер зависимости может быть связан либо с температурным изменением концентрации носителей в случае собственного полупроводника, либо с существенными изменениями транспортных свойств, например с изменением высоты барьеров для электронного транспорта. На графике можно выделить два линейных участка с энергиями активации 0,14 эВ и 20 мэВ в высоко- и низкотемпературной областях соответственно. Изменение энергии активации проводимости в рассматриваемых структурах, по-видимому, связано со сменой механизма транспорта при понижении температуры.

Вольт-амперные характеристики пленок, отожженных при 600 °С, имеют заметную нелинейность, увеличивающуюся при понижении температуры, что однозначно указывает на наличие в пленке барьеров (рис. 3.14).

К настоящему времени не сложилось устоявшегося мнения о причинах формирования барьеров и, как следствие, о механизмах проводимости и фотопроводимости поликристаллических пленок халькогенидов свинца. Связано это, по всей видимости, с отсутствием надежных экспериментальных данных о структуре, фазовом и элементном составах межзеренной границы. Получение подобной информации невозможно без привлечения локальных методов диагностики поверхности и границ раздела. Результаты, обсуждаемые в предыдущей главе, частично восполняют указанный недостаток и позволяют сформулировать представление о гетерофазных границах раздела в поликри-

сталлических пленках, формирующих барьеры, определяющие особенности электронного транспорта и фоточувствительность в исследуемых структурах.

Фотопроводимость. Исследование основных закономерностей фотопроводимости тонких поликристаллических пленок PbSe, прошедших высокотемпературный отжиг в кислородсодержащей среде, проводилось при вариации параметров излучения (интенсивность, длина волны), температуры фоторезистивного слоя, разности потенциалов между электродами.

На рис. 3.15 приведена экспериментальная зависимость проводимости от температуры (по осям отложены в относительных единицах проводимость резистивного слоя и температура, причем последняя уменьшается слева направо).

При исследовании фотопроводимости в качестве источника излучения использовался диод АЛС123 ($\lambda = 0,93$ мкм) с длительностью импульса 0,5 с.

На рис. 3.16 приведена типичная зависимость световой проводимости от обратной температуры, построенная в полулогарифмическом масштабе. Энергия активации в высокотемпературной области составляет $\approx 0,15$ эВ.

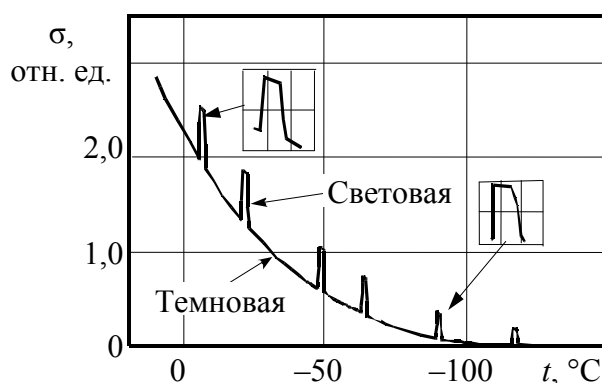


Рис. 3.15. Экспериментальная зависимость проводимости от температуры (импульсы на кривой – изменение проводимости при импульсной засветке)

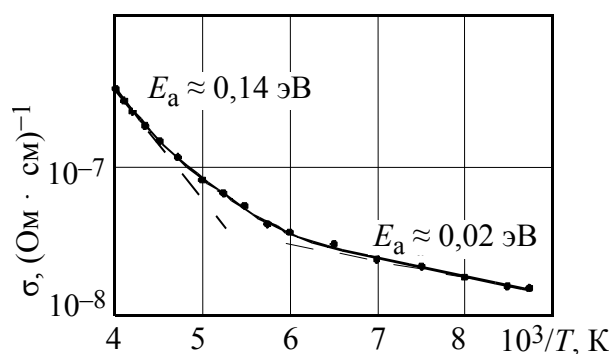


Рис. 3.16. Зависимость световой проводимости от температуры для пленки, прошедшей термообработку при 600 °C

Следует отметить, что согласно полученным экспериментальным данным увеличение фоточувствительности ($\Delta\sigma/\sigma$) слоев при понижении температуры происходит в основном за счет уменьшения темновой проводимости. Более того, с уменьшением температуры фотопроводимость ($\Delta\sigma$) падает. Изменение проводимости при облучении светом (фотопроводимость) определяется известными соотношениями:

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\Delta\mu_n + \Delta p\Delta\mu_p),$$

$$\Delta n = f\tau_n,$$

$$\Delta p = f\tau_p,$$

где f – скорость генерации носителей, τ – время жизни носителей.

При неизменном уровне возбуждения уменьшение фотопроводимости с понижением температуры должно быть связано с уменьшением времени жизни неравновесных носителей заряда. Проведенные эксперименты показали, что время спада фотопроводимости в зависимости от температуры носит немонокотонный характер, причем в низкотемпературной области действительно наблюдается его уменьшение (рис. 3.17). Время фотоответа измерялось по спаду фотопроводимости при засветке образца импульсным излучением светодиода с длительностью импульсов от 0,1 до 100 мкс и фронтами не более 10 нс, а также короткими импульсами полупроводникового лазера (длительность импульса ~ 10 нс и мощность в импульсе ~ 20 Вт). Мы полагаем, что характер зависимости времени спада фотопроводимости от температуры связан с влиянием центров прилипания. Динамика захвата и опустошения ловушек зависит от температуры (точнее, от отношения температуры и энергии их залегания).

Рост проводимости при понижении температуры от комнатной до $T = 150 \dots 170$ К связан с увеличением относительной вероятности захвата неравновесных носителей заряда, а следовательно, с увеличением времени их жизни. При дальнейшем понижении температуры центры прилипания полностью заполняются (вероятность теплового выброса понижается), основным каналом рекомбинации становятся прямые межзонные переходы, приводящие к уменьшению времени жизни и спаду фотопроводимости. В области высоких температур зависимость времени спада фотопроводимости спрямляется в полулогарифмическом масштабе. В

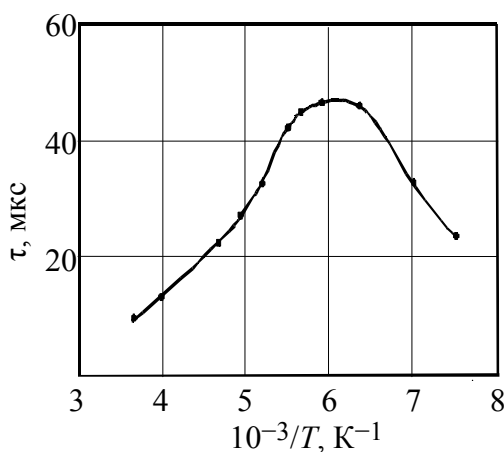


Рис. 3.17. Экспериментальная зависимость времени спада фотопроводимости от температуры для активированной при 600°C пленки селенида свинца

предположении линейного механизма рекомбинации:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_a}{kT} \right],$$

значение энергии активации в высокотемпературной области составляет $0,05$ эВ, что удачно согласуется с глубиной залегания центров прилипания, подтверждая сделанные предположения. Более того, это подтверждается экспериментами по исследованию зависимости фототока от интенсивности облучения при различных температурах. В области низких темпера-

тур изменение фотопроводимости пропорционально корню из интенсивности, а при повышении температуры зависимость стремится к линейной, что характерно для материала с заметной концентрацией центров прилипания.

При понижении температуры вероятность термического выброса носителей с ловушечных центров, а соответственно и рекомбинационных процессов, уменьшается. Это приводит к росту концентрации неравновесных дырок и фототока, ими обусловленного. По-видимому, именно по этой причине при малых интенсивностях засветки на начальном участке температурной зависимости фотопроводимости наблюдается незначительное ее нарастание.

3.1.6. Механизмы электронного транспорта. Модель фотопроводимости

Анализ совокупности полученных экспериментальных данных позволил высказать предположение, что фоторезистивные структуры представляют собой поликристаллические пленки селенида свинца с кристаллитами *n*-типа, разделенными тонкими слоями широкозонного полупроводникового оксида свинца, являющимися барьерами, ограничивающими транспорт носителей. Именно с этих позиций попытаемся проанализировать транспортные и фотоэлектрические свойства подобных структур. За основу рассуждений примем предположение о том, что фоторезистивные структуры представляют собой гетерофазную систему, состоящую из кристаллитов узкозонного полупроводника *n*-типа (концентрация свободных носителей близка к собственной), разделенных тонкими межзеренными границами широкозонного оксида свинца. Последние, очевидно, должны играть роль барьеров, определяющих специфические свойства фоторезисторов на основе халькогенидов свинца. Структурная модель такого рода гетерофазной системы (поликристаллические слои с определенным разбросом по размеру и ориентации зерен, геометрии межзеренных границ) предполагает определенную неоднородность в свойствах (в отличие от классических планарных гетероструктур). Однако с учетом сильной зависимости процессов электронного транспорта от параметров межзеренных границ в объеме пленки можно выделить структурную область, определяющую основные электрофизические и фотоэлектрические свойства слоя и являющуюся объектом физического моделирования.

3.1.6.1. Механизмы электронного транспорта

Электронный транспорт в гетерофазной системе PbSe-PbO-PbSe , очевидно, будет лимитирован высокоомными прослойками широкозонного полупроводника (PbO), причем основными механизмами транспорта электронов будут туннелирование и надбарьерная (термоэлектронная) эмиссия.

Туннелирование. Если слой изолятора (в данном случае широкозонного компенсированного полупроводника) между двумя электродами (зернами) достаточно тонкий, то носители заряда могут непосредственно туннелировать из одного электрода в другой без изменения энергии и участия зоны проводимости (валентной зоны). В этом случае с учетом одномерности барьера плотность туннельного тока от электрода 1 к электроду 2 может быть записана следующим образом:

$$J = \frac{4\pi m q}{h^3} \int_0^{E_m} D(E_x) v dE_x,$$

где E_m – максимальная энергия электронов в электроде; $D(E_x)$ – коэффициент прозрачности (вероятность электрона с энергией E_x преодолеть барьер высотой $\varphi(x)$ и шириной $S_2 - S_1$. Расчет коэффициента прозрачности в рамках приближения ВКБ приводит к следующему выражению [8]:

$$D(E_x) = \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \int \left\{ 2m[\varphi(x) - E_x]^{1/2} dx \right\}\right).$$

Величина v – поставляющая функция, и произведение $v dE_x$ представляет собой разность между числом электронов с энергиями от E_x до $E_x + dE_x$, налетающих в единицу времени на барьер с одной стороны, и числом таких же электронов, налетающих на барьер с противоположной стороны, т. е. $v = v_1 - v_2$, где

$$v_1 = \frac{4\pi m q}{h^3} \int_0^\infty f(E) dE \text{ и } v_2 = \frac{4\pi m q}{h^3} \int_0^\infty f(E) dE.$$

Для трапецеидального барьера, полагая $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_0$, без учета сил зеркального отображения, следуя работам Симмонса и Стреттона [9], [10], можно получить следующие выражения для плотности туннельного тока при низких напряжениях $V \approx 0$:

$$J = V \frac{(2\pi m \varphi_0)^{1/2}}{S} \left(\frac{q}{h}\right)^2 \exp\left[\frac{4\pi S}{h} (2m \varphi_0)^{1/2}\right],$$

где $S = (S_2 - S_1)$ – ширина барьера.

Не приводя громоздкого выражения для промежуточных значений разности потенциалов между электродами, отметим, что для высоких напряже-

ний полученное Симмонсом выражение сводится к известному уравнению Фаулера–Нордгейма для автоэлектронной эмиссии:

$$J = aF^2 \exp[-b/F],$$

где $F = V/S$ – напряженность поля.

Ограничиться областью малых напряжений можно по той простой причине, что с учетом реальной геометрии исследуемых резистивных структур (расстояние между электродами, характерный размер зерна поликристаллической пленки, предельно допустимая разность потенциалов, ограниченная нагревом структуры) падение напряжения на межзеренной границе значительно меньше предполагаемой высоты потенциального барьера. Из приведенного ранее выражения видно, что в этом случае плотность туннельного тока должна линейно зависеть от разности потенциалов между электродами структуры.

В отличие от рассмотренных структур «металл–изолятор–металл», туннельный транспорт носителей заряда в системах «металл–изолятор–полупроводник» («полупроводник–изолятор–полупроводник») должен характеризоваться рядом особенностей. Во-первых, приложенное напряжение будет частично падать на изоляторе, а частично – на полупроводнике. В результате туннельный ток через тонкую пленку изолятора становится функцией от приложенного напряжения не только вследствие изменения средней высоты барьера, но и за счет зависимости поставляющей функции от напряжения. Кроме того, в отличие от металлов, температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда (принимающих участие в процессах электронного транспорта) в полупроводниках также должна сказываться на свойствах поставляющей функции.

Отметим еще один момент, который необходимо учитывать при анализе туннельного транспорта через слой широкозонного полупроводника, содержащего, возможно, захваченный объемный заряд и имеющего высокую плотность ловушечных центров. Влияние первого, как правило, незначительно сказывается на параметрах потенциального барьера, в то же время высокая плотность ловушек может сильно ограничивать туннельный ток [11]. Более подробно влияние ловушечных центров на процессы электронного транспорта в тонких пленках оксида свинца будет рассмотрено при анализе механизма сквозной проводимости в тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторах.

Высокая плотность примесных центров, приводящая к образованию примесных зон (когда локализованные электронные волновые функции примесных состояний перекрываются), может способствовать туннелированию

электронов в зону проводимости по примесным состояниям без возбуждения. Подвижность электронов в этом случае невелика (мала вероятность перехода между удаленными центрами), и заметная проводимость, как правило, проявляется при низких температурах и высокой концентрации примесных состояний. В полупроводниках проводимость по примесной зоне (прыжковая проводимость) возможна только для компенсированных материалов. В этом случае для полупроводника *n*-типа ($N_D > N_A$) все акцепторные центры заняты (заряжены отрицательно), а $(N_D - N_A)$ донорных уровней свободны и обеспечивают возможность перехода с одного центра на другой (свободный). Переход происходит за счет туннелирования без изменения энергии или с поглощением фонона. В любом случае энергия активации прыжкового транспорта невелика и зависит от концентрации примесных центров.

Согласно [12] оксиды свинца являются широкозонными сильно компенсированными полупроводниками с высокой концентрацией примесных центров ($10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$) с достаточно низкой подвижностью. Это позволяет предполагать возможность туннельного транспорта по примесной зоне, во всяком случае при низких температурах [13]. Действительно, экспериментальные результаты, полученные при исследовании температурных зависимостей проводимости фоторезистивных пленок и демонстрирующие активационный характер проводимости, показывают уменьшение энергии активации до $\sim 20 \text{ мэВ}$ в области азотных температур.

Туннельный ток, таким образом, зависит от следующих неизвестных параметров: высоты барьера, его ширины, а также напряжения смещения на границе и положения уровня Ферми (в инверсном слое – для дырок и в объеме зерна – для электронов).

По данным растровой электронной микроскопии и электронной Оже-спектроскопии были оценены размеры кристаллитов и толщина оксидного слоя. С учетом геометрии образцов можно полагать, что средняя толщина оксидной прослойки лежит в диапазоне $20 \dots 100 \text{ \AA}$, а падение напряжения на каждую границу – $0 \dots 0,01 \text{ В}$, в зависимости от прикладываемой к структуре разности потенциалов.

Диапазон изменения оставшихся двух неизвестных величин может быть оценен следующим образом. Положение уровня Ферми однозначно связано с концентрацией свободных носителей заряда. Свеженанесенные слои обладали, по данным холловских измерений, концентрацией электронов порядка $10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$. С учетом сделанного ранее предположения о механизме

окисления кристаллитов селенида свинца, в результате которого происходит обеднение объема зерен избыточным свинцом, можно полагать, что концентрация электронов будет лежать в диапазоне от $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (собственная при комнатной температуре) до 10^{18} см^{-3} .

Высота потенциального барьера для дырок связана с шириной запрещенной зоны и положением уровня Ферми в оксидной прослойке. Согласно литературным данным [12] в системе Pb-O образуется обширный ряд соединений с диапазоном ширины запрещенной зоны от 2,0 до 3,5 эВ, причем в зависимости от условий синтеза материал получается как *n*-, так и *p*-типа. С учетом предположения об инверсии типа проводимости в приповерхностной области кристаллитов селенида свинца и соотношения запрещенных зон можно полагать, что образовавшийся после высокотемпературной обработки PbO имеет *p*-тип проводимости и, являясь сильно компенсированным материалом, обладает достаточно низкой концентрацией свободных носителей (уровень Ферми расположен в нижней половине запрещенной зоны). Таким образом, высота туннельного барьера для дырок лежит в интервале 0,01...1,0 эВ. Отметим, что, несмотря на достаточно большой диапазон возможного изменения высоты барьера, зависимость туннельного тока $j = f(\varphi)$ достаточно слабая. В частности, оценка сопротивления при таком механизме транспорта дырок показала, что различие сопротивления туннельному току в пересчете на одну межзеренную границу незначительно (20...750 Ом, в зависимости от высоты барьера).

Потенциальный барьер для электронов может быть рассчитан как

$$\varphi_n = \Delta E_{\text{PbO}} - \varphi_p,$$

где φ_p – потенциальный барьер для дырок.

Следует отметить, что туннелирование электронов в данном случае происходит не только через оксидный слой, но и, возможно, через потенциальный барьер, образованный при инверсии поверхностной области. Толщина туннельного промежутка, таким образом, увеличивается на ширину области объемного заряда с одной и другой стороны барьера.

Термоэлектронная эмиссия. Наряду с туннелированием надбарьерная (шотковская) эмиссия является одним из основных механизмов переноса зарядов через потенциальный барьер. Достаточно часто оба эти механизма существуют одновременно, и преобладающая роль одного из них зависит от параметров потенциального барьера и температуры. В зависимости от соотношения длины свободного пробега и ширины барьера рассмотрение ведется в рамках

теории термоэлектронной эмиссии либо диффузионной теории. В данном случае в предположении достаточно тонких барьеров, используя первый подход, можно написать следующее выражение для эмиссионного тока:

$$j = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \exp\left(\frac{1}{kT} \left[\frac{q^2 U}{\varepsilon d N} \right]^{\frac{1}{2}}\right),$$

где A^* – эффективная постоянная Ричардсона; T – температура; ϕ – высота барьера; k – постоянная Больцмана; q – заряд электрона; d – ширина потенциального барьера; U – напряжение, падающее на барьере; ε – диэлектрическая проницаемость.

Если барьер организован достаточно высокоомным слоем (оксид свинца – широкозонный компенсированный полупроводник с удельным сопротивлением порядка $10^8 \dots 10^{10}$ Ом·см), когда напряженность поля $E = U/d$ (U – приложенное напряжение, d – толщина слоя), можно получить выражение для тока термоэлектронной эмиссии [80]:

$$J = AT^2 \exp(-\phi/kT) \exp\left\{ \frac{1}{kT} \left[\left(\frac{q^2 \ln 2}{\varepsilon d} \right)^2 + \frac{q^3 U}{\varepsilon d} \right]^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{qU}{kT}\right) \right] \right\},$$

которое при малых U принимает вид

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \exp\left(\frac{q^2 \ln 2}{kT \varepsilon d}\right) \frac{qU}{kT}.$$

Таким образом, если предполагать, что $U \ll kT$, то зависимость тока эмиссии от разности потенциалов по обе стороны потенциального барьера должна быть линейной. В этом случае для объяснения нелинейности вольт-амперных характеристик (темнового тока и при освещении) необходимо привлекать другие механизмы транспорта или предполагать наличие барьеров на границе узкозонного полупроводника и оксидного слоя на МЗГ. Последние могут быть обусловлены зарядом поверхностных состояний и частичным проникновением поля в объем кристаллитов. В принципе и то и другое вполне вероятно. Однако эксперименты с неотожженными пленками селенида свинца показывают отсутствие барьеров на межзеренных границах, связанных с поверхностными состояниями (в запрещенной зоне полупроводника нет уровней, с ними связанных). Возможно ли их появление в результате высокотемпературного отжига в кислородсодержащей среде? В принципе, да. Можно предполагать диффузию кислорода в приповерх-

ностную область кристаллита и появление акцепторных центров, ответственных за приповерхностный изгиб зон. К этому вопросу вернемся при анализе результатов исследования влияния процессов сорбции-десорбции кислорода на свойства фоточувствительных структур.

В отношении другого фактора (проникновения поля в приповерхностную область кристаллитов) можно заметить следующее. Во-первых, перераспределение падения напряжения между слоем оксида и узкозонным полупроводником, очевидно, зависит от свойств того и другого, возможно, изменяемых в процессе формирования гетерофазных границ. Во-вторых, эффект поля, влияющий на изгиб зон в приповерхностной области, может быть обусловлен зарядкой межзеренной границы раздела вследствие сорбции кислорода на поверхность пленки оксида. Более подробно остановимся на этом позднее, а сейчас отметим, что в этом случае потенциал поверхности может достигать достаточно больших значений (во всяком случае, значительно больших, чем падение напряжения на границе раздела, создаваемое внешним источником).

Отличительной особенностью термоэлектронной эмиссии является нелинейная зависимость плотности тока от приложенного напряжения (во всяком случае, при $qV \geq kT$). Предполагая наличие туннельного тока дырок, можно считать, что наблюдаемая в эксперименте нелинейность ВАХ слоев связана с надбарьерным транспортом. Отметим, что высота потенциального барьера для электронов достаточно большая ($> 1,5$ эВ), и термоэлектронная эмиссия должна давать крайне незначительный вклад в транспортные процессы. По-видимому, надбарьерно электронами преодолевается только инверсионный изгиб зон, а далее, как и в случае дырок, происходит туннелирование через слой оксида.

Таким образом, в рамках предложенных механизмов электронного транспорта с учетом электрофизических свойств селенида и оксида свинца можно предложить идеализированную модель гетерофазной системы PbSe-PbO-PbSe, формирующуюся как результат высокотемпературного отжига поликристаллических пленок селенида свинца в кислородсодержащей среде (рис. 3.18). Особенностью предлагаемой модели является *p*-тип проводимости тонкого слоя оксида свинца. Именно в подобной конфигурации удастся понять «*p*-тип» проводимости отожденных и фоточувствительных слоев халькогенидов свинца и объяснить сам факт их фоточувствительности при комнатной температуре. Более того, расчеты в рамках предлагаемой модели показали удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных

ВАХ фоторезистивных структур при разумных значениях высоты потенциального барьера (0,3 и 1,5 эВ для дырок и электронов соответственно) при ширине барьера $\approx 5,0$ нм. Прилагательное «разумный» использовано в том смысле, что значения этих параметров, фигурирующие в расчетах, не противоречат их оценкам из экспериментальных данных.

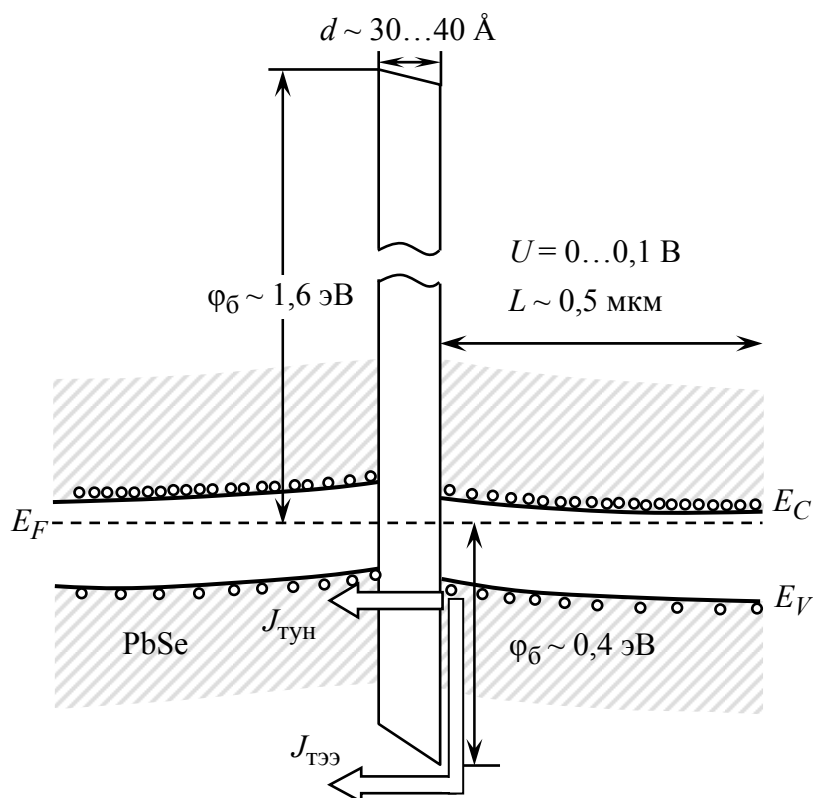


Рис. 3.18. Зонная диаграмма гетерофазной межзеренной границы раздела

Таким образом, вблизи комнатных температур темновая проводимость резистивных структур в основном определяется туннелированием дырок через слой оксида свинца. При этом нелинейность вольт-амперных характеристик обеспечивается за счет надбарьерной эмиссии.

3.1.6.2. Влияние процессов сорбции-десорбции на свойства фоточувствительных структур

Известно, что оксиды свинца, формируемые в схожих технологических режимах, обладают *n*-типом проводимости. Однако согласно известным литературным данным, подтверждаемым нашими исследованиями, фоточувствительные слои халькогенидов свинца *демонстрируют p*-тип проводимости (т. е. очувствляющий отжиг приводит к изменению типа проводимости — с электронного на дырочный). Более того, попытки синтезировать фоточувствительные слои селенида свинца с использованием шихты *p*-типа не

увенчались успехом. Таким образом, сам процесс высокотемпературного отжига в кислородсодержащей среде (очувствляющий отжиг) приводит к изменению типа проводимости поликристаллических пленок селенида свинца. При этом термин «демонстрируют» представляется наиболее адекватным сути происходящего. Действительно, исходя из предлагаемой модели, тип проводимости фоторезистивной пленки определяется не объ-

емными свойствами кристаллитов селенида свинца, а шириной и высотой барьеров, сформированных на гетерогранице PbO-PbSe. Точнее, соотношением высот потенциальных барьеров для электронов и дырок. Согласно предлагаемой модели предполагается *p*-тип проводимости слоя оксида свинца. В этом случае именно тонкие межзеренные слои оксида свинца определяют особенности электронного транспорта и фотопроводимости гетерофазной системы PbSe-PbO-PbSe. Остается обсудить вопрос о механизме инверсии типа проводимости тонких слоев оксида свинца.

В связи с этим было сделано предположение о возможном влиянии сорбции кислорода на межзеренную границу и, как следствие, на инверсию типа проводимости тонких пленок оксида свинца. Для проверки этого предположения были проведены специальные исследования, суть которых заключалась в следующем: после откачки вакуумной камеры при комнатной температуре определялся тип проводимости резистивной структуры; далее включался нагрев и снималась зависимость проводимости образца от температуры; затем вновь определялся тип проводимости и в камеру напускался воздух.

В результате подобного циклирования было установлено, что для свеженанесенных пленок прогрев в вакууме до температур ≤ 150 °C, а также последующий напуск воздуха не приводят к каким-либо заметным изменениям (тип проводимости не изменяется, а ее значение незначительно уменьшается).

Для слоев, прошедших высокотемпературную обработку, в рамках проведения полного цикла (откачка – прогрев – напуск) наблюдались карди-

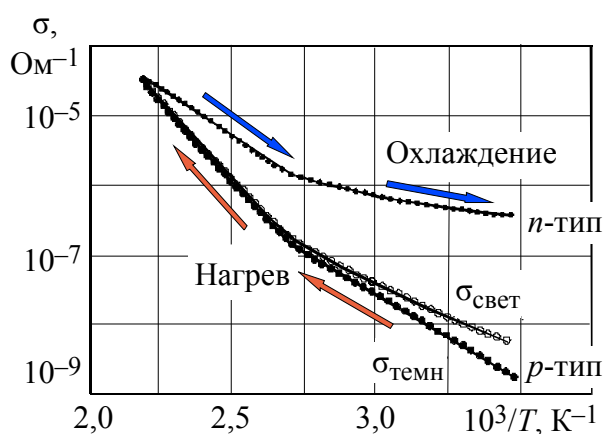


Рис. 3.19. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости в процессе вакуумного отжига

нальные изменения электрофизических параметров. На рис. 3.19 представлены температурные зависимости темновой и световой проводимостей фоточувствительной пленки в процессе вакуумного отжига. В результате прогрева в вакууме значительно (примерно в 100 раз) уменьшается сопротивление пленки, инвертируется тип проводимости ($p \rightarrow n$) и полностью теряется фоточувствительность. Последующий напуск кислорода восстанавливает исходные характеристики слоя (p -тип проводимости, фоточувствительность). Многократное повторение цикла приводило к воспроизводимости результатов. После вакуумного относительно низкотемпературного отжига слои приобретают n -тип проводимости, их сопротивление значительно уменьшается, ВАХ незначительно спрямляются. Если учесть, что температура вакуумного отжига невелика и не должна изменить структуру пленок с гетерофазными межзеренными границами (кристаллиты селенида свинца, окруженные тонким слоем оксида свинца), остается сделать вывод об определяющей роли сорбции кислорода в процессах электронного транспорта и фоточувствительности.

Рассмотрим возможные процессы, происходящие в момент напуска воздуха в камеру на границе «селенид свинца – оксид свинца – атмосфера». С учетом экспериментальных данных и сделанных ранее предположений уровень Ферми располагается в верхней половине запрещенной зоны как оксида, так и селенида свинца. Незначительный изгиб энергетических зон в приповерхностной области кристаллитов может быть связан с поверхностными состояниями и в общем случае по отношению к объему n -типа может обеспечивать как обогащение, так и обеднение приповерхностной области носителями заряда.

Согласно предлагаемой модели на поверхность оксидной фазы происходит сорбция кислорода, создающего акцепторные уровни в запрещенной зоне $PbO_{1,55}$.

Их заполнение электронами инвертирует тип проводимости оксида свинца ($n \rightarrow p$). Согласно оценкам, приводимым в литературе, плотность центров адсорбции в большинстве полупроводниковых соединений лежит в диапазоне $10^{13} \dots 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [14]. Предполагая, что плотность центров адсорбции для атомов кислорода в рассматриваемом случае порядка 10^{13} см^{-2} и учитывая экспериментальные данные о толщине оксидных слоев, окружающих кристаллит, концентрацию свободных носителей заряда в оксиде свинца, можно утверждать, что при 50 %-ном заполнении поверхности оксидной

фазы кислородом все электроны проводимости будут локализованы на акцепторных центрах. Дальнейшая сорбция кислорода, таким образом, будет приводить к захвату на поверхностные состояния электронов из объема кристаллитов, что в свою очередь приведет к накоплению отрицательного заряда на поверхности оксида свинца и, по-видимому, к изменению положения уровня Ферми в объеме кристаллита селенида свинца.

Не останавливаясь подробно на выводе аналитических выражений для потенциала поверхности полупроводника при адсорбции на нее кислорода U_s , рассмотренных в [14], приведем соотношение, полученное в приближении, на взгляд автора наиболее полно соответствующем исследуемым структурам:

$$U_s = kT \left(\frac{qN}{\sigma^*} \right)^2.$$

Здесь N – концентрация адсорбированных акцепторных частиц; q – заряд электрона; σ^* определяется как

$$\sigma^* = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2\pi}} n_v,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость оксида; n_v – концентрация свободных носителей заряда в селениде свинца. Подстановка в это выражение оценочных значений концентраций электронов и поверхностных акцепторных центров показывает, что потенциал может изменяться в достаточно широких пределах. Однако здесь следует учитывать, что высокая концентрация хемосорбированного кислорода ведет к уменьшению концентрации свободных носителей заряда в объеме пленки и, как следствие, к изменению положения уровня Ферми. Последнее в свою очередь приводит к уменьшению вероятности захвата электронов на акцепторные уровни (уменьшается вероятность хемосорбции кислорода). Понятно, что равновесное состояние, определяющее значение поверхностного потенциала, будет определяться концентрацией свободных носителей заряда в объеме зерна и плотностью центров адсорбции на гетерофазных межзеренных границах.

Отметим, что происходящее образование при высокотемпературном отжиге тонких поверхностных слоев оксида свинца играет определяющую роль в формировании электрофизических свойств пленок. Именно на его поверхность происходят сорбция кислорода и образование акцепторных центров, захватывающих электроны из объема кристаллитов, что приводит не только к изменению положения уровня Ферми и обеднению объема зерен, но и к формированию вы-

соких потенциальных барьеров, ограничивающих электронный транспорт. Очевидно, что проявление эффекта следует ожидать тогда, когда число носителей (электронов или дырок), локализованных на поверхности, станет сравнимым или начнет превышать общее число соответствующих носителей, содержащихся в объеме кристалла (в энергетических зонах и на локальных уровнях).

Критерием такого поведения может служить следующее соотношение: $V/S < l$, где S – площадь поверхности; V – объем кристаллита; l – длина экранирования. Именно в этом случае положение уровня Ферми на поверхности кристалла оказывается зависящим от отношения V/S . Пояснить механизм этого эффекта можно на одномерной модели дисперсного полупроводника. Такой моделью является плоскопараллельная пластина полупроводника толщиной $2L$, обе поверхности которой содержат на себе хемосорбированные частицы.

Зонная схема для такого полупроводника (для случая, когда поверхности заряжены отрицательно) представлена на рис. 3.20 [14]. Ось абсцисс предполагается совпадающей с уровнем Ферми. Предположим, что $L > l$ (рис. 3.20, а). В этом случае внутренняя область полупроводника электрически нейтральна, энергетические зоны в его глубине горизонтальны и положение уровня Ферми внутри кристалла оказывается нечувствительным к сорбции на поверхности. При уменьшении толщины ($L < l$) центр кристалла уже не является электрически нейтральным и зоны в нем при той же плотности поверхностного заряда оказываются менее искривленными, чем в предыдущем случае (рис. 3.20, б). Уровень Ферми как внутри кристалла, так и на его поверхности оказывается при этом сдвинутым по сравнению с предыдущим случаем. В случае достаточно тонкой пластинки, когда $L \ll l$ (рис. 3.20, в), зоны можно считать практически полностью спрямленными, а весь объем полупроводника – равномерно заряженным [14]. Ограничимся рассмотрением этого предельного случая, полагая $\varphi_0 = \varphi_L = \varphi$. Тогда положение уровня Ферми можно определить из условия электрической нейтральности всего кристалла.

Это условие имеет вид

$$Q(\varphi) = \sigma(\varphi) + \rho(\varphi) L = 0,$$

где σ и ρ – плотности поверхностного и объемного зарядов соответственно; Q – суммарный заряд пластины. Дифференцируя это выражение по L , имеем

$$\frac{d\varphi}{dL} = \frac{dQ/dL}{dQ/d\varphi} = \frac{\rho}{(d\sigma/d\varphi) + (d\rho/d\varphi)L},$$

откуда с учетом

$$d\sigma/d\varphi > 0, d\rho/d\varphi > 0 \text{ и } \rho > 0, \text{ если } \sigma < 0,$$

получим $d\varphi/dL < 0$ при $\sigma < 0$.

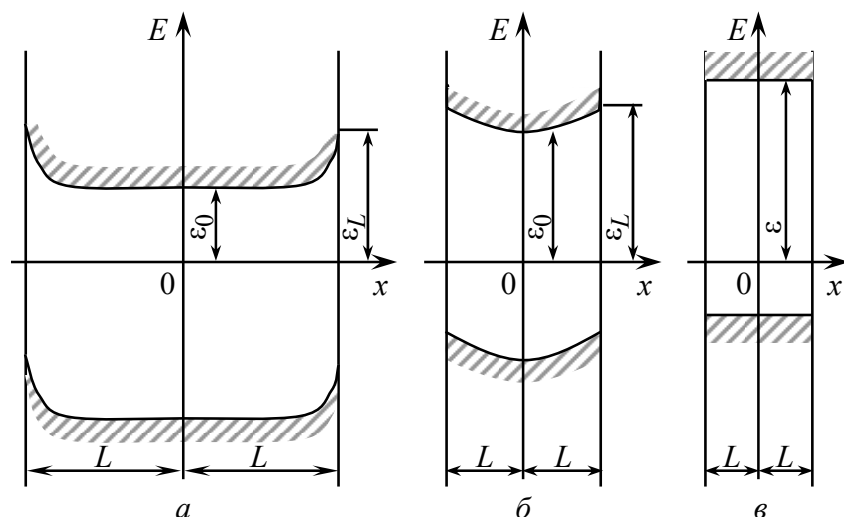


Рис. 3.20. Зонные схемы тонкой полупроводниковой пластины с хемосорбированными на поверхностях частицами в зависимости от толщины

Таким образом, при уменьшении размера кристаллита уровень Ферми смещается вниз, если поверхность заряжена отрицательно ($\sigma < 0$). Поскольку для свеженанесенных пленок селенида свинца не наблюдается заметного влияния барьеров на межзеренной границе раздела и возможной сорбции кислорода, можно полагать, что зарядка поверхности кристаллитов в этом случае отсутствует. По-видимому, не в последнюю очередь это определяется тем, что не выполняется соотношение $L \leq l$, с учетом которого были сделаны выводы о зависимости положения уровня Ферми. Действительно, полагая концентрацию свободных носителей $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и используя выражение для длины экранирования

$$l = \left(\frac{\varepsilon k T}{8 \pi q^2 n} \right)^{1/2},$$

получим $l = 41 \text{ нм}$, что значительно меньше размера кристаллита.

Ситуация кардинальным образом меняется, если рассматривать сорбцию кислорода на поверхность тонкой пленки оксида свинца (гетерофазная межзеренная граница в структурах, прошедших высокотемпературный отжиг в кислородсодержащей среде). Характерные толщины такого рода слоев ($< 10 \text{ нм}$) предполагают выполнение критерия размерного эффекта ($V/S < l$), а следовательно, изменение положения уровня Ферми (вплоть до смены типа проводимости).

Предлагаемая автором структурная модель фоточувствительного поликристаллического слоя селенида свинца предполагает, что кристаллит узкозонного полупроводника покрыт тонкой пленкой оксида свинца. Если толщина пленки мала по сравнению с длиной экранирования, то можно ожи-

дать зависимости адсорбционных свойств и потенциала поверхности пленки от ее толщины и объемных свойств кристаллов селенида свинца. Тонкие (туннельно-прозрачные) пленки оксида свинца, очевидно, удовлетворяют сформулированным ранее условиям, т. е. хемосорбция на их поверхность кислорода (захват электронов на акцепторные центры) определяет *p*-тип проводимости оксидного слоя, а также приводит к изменению положения уровня Ферми в объеме кристаллита за счет захвата электронов проводимости акцепторными адсорбционными уровнями на поверхности оксида свинца. Десорбция кислорода, очевидно, инвертирует свойства системы: исчезает заряд поверхности межзеренной границы, возвращается *n*-тип проводимости оксида свинца и увеличивается концентрация свободных носителей заряда в селениде свинца. Потенциальный барьер для дырок возрастает (снижается для электронов), тип проводимости гетерофазной структуры инвертируется, уменьшается сопротивление, исчезает фотопроводимость.

Отметим еще одно следствие заряда поверхности тонкой пленки оксида свинца, связанное с большой разницей в концентрациях свободных носителей заряда между оксидом и селенидом свинца. В этом случае отрицательный поверхностный заряд компенсируется в основном положительно заряженными донорами в объеме селенида свинца, и максимальная напряженность поля, очевидно, приходится на тонкий слой оксида свинца и может достигать значений $\sim 10^5 \dots 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Это в свою очередь должно приводить к изменению формы потенциального барьера на межзеренной границе (эффект Шотки) и относительному увеличению туннельной составляющей электронного транспорта. Действительно, экспериментально наблюдается снижение нелинейности ВАХ при десорбции кислорода (высота барьера увеличивается, вклад надбарьерной эмиссии уменьшается).

Таким образом, предлагаемая модель электронного транспорта и фотопроводимости тонких поликристаллических пленок селенида свинца, прошедших очувствляющий высокотемпературный отжиг, основанная на представлении о гетерофазных границах раздела и последующей сорбции на них кислорода, описывает основные электрофизические и фотоэлектрические свойства исследованных структур. Это внушает веру в перспективность подхода, основанного на анализе свойств гетерофазных межзеренных границ в поликристаллических пленках, тем более, когда рабочие структуры формируются в аналогичных технологических режимах.

3.2. Гетерофазные структуры на основе тонких наноструктурированных пленок цирконата-титаната свинца

В последние годы интенсивное развитие получила идея интеграции сегнетоэлектрических пленок в технологический цикл полупроводниковой микроэлектроники путем формирования многослойных тонкопленочных структур на поверхности кремниевой подложки [15]–[17]. Эта тенденция нашла свое отражение в появлении нового термина: интегрированные сегнетоэлектрики (integrated ferroelectrics). Оказалось, что уникальные свойства сегнетоэлектрических материалов позволяют значительно улучшить параметры существующих типов приборов, а также создать ряд принципиально новых микроэлектронных устройств [18]–[23]. Вследствие этого возрос интерес к сегнетоэлектрическим пленкам, технологии их формирования и исследованию свойств, однако их практическое использование в микроэлектронике сдерживается отсутствием технологии тонкопленочных материалов высокого качества с воспроизводимыми свойствами [24], [25]. В последнее время удается в ряде случаев добиться контролируемой совместимости тонких сегнетоэлектрических пленок с другими слоями и подложкой в рамках планарной технологии полупроводниковых приборов, что позволяет избежать дорогих и ненадежных гибридных конструкций.

Сегодня сегнетоэлектрические пленки находят применение при создании устройств энергонезависимой памяти, динамической памяти с произвольной выборкой, конденсаторов, микроактюаторов, приемников инфракрасного излучения, оптических процессоров, волноводов и линий задержки, приборов на поверхностных акустических волнах, электронных эмиттеров, акустооптических устройств и т. п. Очевидно, что для каждой области применения можно сформулировать свой перечень требований к сегнетоэлектрическим пленкам, в соответствии с которым будет осуществляться выбор материала сегнетоэлектрика и технологии его осаждения на подложку. Учитывая, что целью работы является исследование границ раздела в тонкопленочных структурах с сегнетоэлектрическими пленками ЦТС, предназначенных для использования в элементах функциональной электроники, можно ограничить круг рассматриваемых свойств.

Отмеченная ранее тенденция к микроминиатюризации приборов и устройств микроэлектроники и идея интегрирования сегнетоэлектрических слоев в технологию полупроводниковой электроники обуславливают повышенный интерес к структурам на основе тонких субмикронных пленок сегне-

тоэлектриков. Несмотря на то, что уменьшение толщины слоя до нескольких нанометров сохраняет основные сегнетоэлектрические свойства материалов, возникает ряд сложностей, обусловленных проявлениями размерного эффекта. Одной из широко обсуждаемых в литературе последних лет проблем является заметное увеличение деградационных эффектов при уменьшении толщины сегнетоэлектрического слоя.

При исследовании деградационных процессов в сегнетоэлектриках принято выделять два типа воздействий, приводящих к ухудшению эксплуатационных характеристик сегнетоэлектрических структур: длительное хранение в поляризованном состоянии, проявляющееся в уменьшении остаточной поляризованности образца, и многократное переключение сегнетоэлектрика внешним полем, приводящее в конечном счете к уменьшению переключающего заряда [26].

Независимо от типа воздействия, приводящего к деградационным явлениям, можно констатировать, что последние проявляются в ухудшении электрофизических характеристик структур (в уменьшении емкости и переключаемого заряда, возрастании токов утечки, в появлении в ряде случаев остаточной поляризованности и аномалий в форме петель диэлектрического гистерезиса). В настоящее время единого подхода к объяснению наблюдаемых явлений не существует, хотя основное внимание в большинстве случаев уделяется влиянию интерфейсных границ и прилегающих к ним областей на отмеченные ранее электрофизические характеристики структур. При этом обращается внимание на то, что свойства приэлектродных областей могут существенно отличаться от свойств сегнетоэлектрического слоя, хотя целенаправленные исследования этих областей не проводились. Одной из наиболее обсуждаемых проблем, возникающих при уменьшении толщины пленок сегнетоэлектрика, является поляризационная усталость – процесс, при котором поляризация переключаемого сегнетоэлектрика уменьшается в результате многократного электрического циклирования. Это один из самых серьезных факторов отказа устройства в сегнетоэлектрических тонких пленках. В работах [27]–[29] методами рамановского рассеяния и АСМ было показано, что механизм этого явления проявляется через закрепление доменных стенок, препятствующее процессам переполаризации. Это подтверждалось тем, что практически не наблюдалось образование несегнетоэлектрической фазы при длительном циклировании, а также возможностью частичного восстановления параметров структур в сильных электрических полях.

Большинство исследователей придерживаются мнения, высказанного Скоттом и др. [30] о том, что ключевую роль в процессе усталости играют кислородные вакансии в области интерфейсных границ. Этот вывод был сделан на основе результатов послойного анализа конденсаторной структуры методом электронной Оже-спектроскопии. Анализируя экспериментальные результаты, авторы сделали вывод об уменьшении концентрации кислорода в области пленки, примыкающей к платиновым электродам, понимая под этим рост концентрации кислородных вакансий вблизи интерфейсных областей. Однако никаких подобных изменений не наблюдается при использовании золотых электродов [31]. Ссылки на то, что золото не формирует оксидов, а также на то, что кислород не сорбируется на его поверхности (в отличие от поверхности платины), кажутся малообоснованными. Возвращаясь к роли кислородных вакансий, отметим, что в ряде работ достаточно убедительно продемонстрировано перемещение кислородных вакансий на участки, ориентированные параллельно сегнетоэлектрическому интерфейсу и перпендикулярно к вектору поляризации [32]–[34].

Другая точка зрения на механизм сегнетоэлектрической усталости развивается в работе [35]. Авторы полагают, что основную роль играет инжекция носителей из электродов в пленку сегнетоэлектрика. Последняя приводит к закреплению носителей заряда на интерфейсных ловушках и уменьшению переключаемого заряда.

Все изложенное свидетельствует о неоднозначности экспериментальных результатов и, как следствие, о различии в подходах к пониманию деградационных процессов в сегнетоэлектрических конденсаторах. Далее, развивая подход, основанный на понятии о *гетерофазных границах раздела*, попытаемся изложить свой взгляд на проблему изменения параметров тонкопленочных сегнетоэлектрических структур под воздействием внешних факторов. Здесь же отметим два принципиальных момента, которые, по мнению автора, согласуются с развиваемыми представлениями: отмечаемую большинством исследователей роль кислорода в механизмах закрепления доменных стенок, а также возможную инжекцию носителей заряда в конденсаторных структурах. В остальном нельзя не согласиться со Скоттом [36], считающим: «Чтобы лучше понять механизм усталости, необходимо больше экспериментов, которые пытаются смотреть на проблему новыми способами, одни только стандартные электрические измерения, вероятно, не могут пролить свет на проблему, особенно учитывая сложность сравнения образцов, выращенных в различных лабораториях, с использованием различных методов».

Еще одной проблемой, широко обсуждаемой в литературе применительно к тонкопленочным сегнетоэлектрическим конденсаторам, является возрастание токов утечки при уменьшении толщины пленок [37]–[43]. Подходы к объяснению процессов электронного транспорта крайне противоречивы, хотя отметим, что большинство авторов склоняются к механизму надбарьерной эмиссии через барьеры Шотки на интерфейсных границах.

3.2.1. Материалы и технология тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов

В настоящее время количество сегнетоэлектрических материалов, пригодных для создания многослойных структур, работающих на эффекте переключения, ограничено. Фактически речь может идти о нескольких группах материалов, относящихся к классу сложных оксидов, в том числе со структурой перовскита. Наибольший практический интерес представляют твердые растворы на основе ЦТС $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, характеризующиеся широким спектром значений физических параметров в зависимости от соотношения Zr/Ti и используемые в различных устройствах электронной техники.

Методы получения тонких сегнетоэлектрических пленок. Технология сегнетоэлектрических пленок отличается разнообразием, что в первую очередь обусловлено поисками оптимальных решений при синтезе сложных металлооксидных соединений (стехиометрия, структурное упорядочение, качество поверхности и т. п.) и формировании многослойных структур. В настоящее время наиболее часто используются следующие методы: разложение металлоорганических соединений (MOD), химическое осаждение из газовой фазы (CVD), золь-гель-технология, распыление в газовом разряде, молекулярно-лучевая эпитаксия и лазерная абляция. Не останавливаясь подробно на технической реализации методов получения тонких сегнетоэлектрических пленок, отметим, что все они имеют свои достоинства и недостатки и основным критерием выбора той или иной технологии является качество слоя и интегрированность в современную полупроводниковую технологию. С этих точек зрения наиболее перспективными представляются методы MOCVD и ВЧ-магнетронного распыления. Именно они использовались нами для получения тонких пленок ЦТС.

Неотъемлемой частью технологии сегнетоэлектрических пленок является их высокотемпературная обработка в кислородсодержащей среде, необходимая для формирования перовскитовой (сегнетоэлектрической) фазы. Она может

производиться либо непосредственно в процессе роста пленки при осаждении на горячую подложку (так называемый in-situ метод), либо в результате последующего отжига пленки, осажденной на холодную подложку, в кислородсодержащей атмосфере (так называемый ex-situ метод). Температура отжига пленок ЦТС, обеспечивающая формирование перовскитовой фазы, в обоих режимах достаточно высока (500...650 °С). Очевидно, что именно эта часть технологии сегнетоэлектрических конденсаторов является наиболее проблемной.

Среди негативных последствий такой высокотемпературной обработки следует отметить возможную потерю свинца (точнее, его оксидов), а следовательно, нарушение стехиометрии слоя, химическое взаимодействие материала пленки с нижележащими слоями и подложкой, изменение морфологии нижнего электрода и, как будет показано далее, формирование гетерофазных межзеренных и интерфейсных границ. С другой стороны, именно это сближает объекты исследования, рассматриваемые в данном издании. И в том, и в другом случае технологические режимы должны способствовать формированию гетерофазных границ раздела, наличие и свойства которых могут существенно влиять на параметры рабочих структур. Исследование столь различных по своей природе тонкопленочных систем дает возможность с большей достоверностью выявить специфические свойства гетерофазных границ раздела и механизмы их влияния на рабочие структуры.

ВЧ-магнетронное распыление керамических мишеней ЦТС. Пленки цирконата-титаната свинца осаждались на металлизированные подложки методом высокочастотного магнетронного реактивного распыления керамических наборных мишеней. В качестве мишеней использовались сегнетокерамические мозаичные мишени ЦТС диаметром 100 мм, состоящие из отдельных пластин, спеченных при температуре 1200 °С и притертых друг к другу. Составы используемых мишеней соответствовали области морфотропной границы: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ (стехиометрический состав), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3 + 10\% \text{ PbO}$ (с избытком свинца).

Формирование перовскитовой структуры в пленках ЦТС производилось в результате последующего отжига пленки, осажденной на подложку в кислородсодержащей атмосфере. Время отжига варьировалось от 20 до 60 мин при температурах от 520 до 650 °С.

Химическое осаждение из паров металлоорганических соединений. Осаждение пленок ЦТС производилось на базе CVD-реактора Nexsar-2000. Оборудование MOCVD обеспечивало точность дозирования металлооргани-

ческих предшественников в пределах 1 %. Предшественники растворялись в октане и подавались на испаритель с температурой 645 °С, откуда в потоке 20 % Ar + 80 % O₂ поступали в реактор. Температура подложки во время синтеза поддерживалась равной 545 °С. Соотношение предшественников подбиралось для обеспечения состава, близкого к морфотропной границе $Zr/(Zr + Ti) = 0,4$. Соотношение предшественников $Pb/(Zr + Ti)$, подаваемых в реактор, выбиралось таким образом, чтобы в синтезированной пленке присутствовал небольшой избыток свинца ($Pb/(Zr + Ti) = 1,06...1,08$). Для ряда образцов на нижний иридиевый электрод наносился структурообразующий подслои титаната свинца, получаемый в тех же условиях. Формирование перовскитовой структуры в пленках ЦТС производилось путем быстрого термического отжига в атмосфере кислорода в режиме: нагрев до 600 °С (15 с), выдержка при 600 °С (60 с), охлаждение.

Материалы и методы осаждения электродов тонкопленочных конденсаторов. В качестве электродов конденсаторных структур с пленками ЦТС обычно используются химически инертные материалы, которые не подвержены окислению при повышенных температурах и сохраняют в этих условиях высокую проводимость: благородные металлы, проводящие оксиды, перовскиты, высокотемпературные сверхпроводники.

В описываемых исследованиях в качестве основного материала электродов использовалась платина, обладающая высокой термической и химической стабильностью. Платиновые электроды характеризуются хорошей совместимостью с пленками ЦТС и выступают в роли структурообразующей поверхности. Тонкие пленки платины наносились методом ионно-плазменного осаждения. Основными параметрами процесса являлись температура подложки и потенциал мишени, определяющий скорость распыления. Распыление производилось в атмосфере 95 % Ar + 5 % O₂. Верхние платиновые электроды наносились на сформированные структуры «подложка–электрод–пленка» ЦТС методом ионно-плазменного распыления. Отличительной особенностью формирования верхних электродов являются пониженные температуры осаждения. Конфигурация верхних электродов создавалась за счет использования теневой маски. Электроды имели круглую форму с диаметром 0,13, 0,3 или 0,5 мм.

Помимо платины при формировании тонкопленочных конденсаторных структур использовался иридий. Нижние электроды наносились на оксидированные кремниевые подложки с подслоем титана методом магнетронного распыления иридиевой мишени в среде аргона при температуре подложки

200 °С. Пленки характеризовались шероховатостью поверхности не более 20 нм при толщине 100 нм.

Верхние иридиевые электроды наносились на сформированные структуры в режимах, аналогичных формированию нижнего электрода. Осаждение проводилось с использованием теневой маски, обеспечивающей диаметр полученных электродов 0,35 мм.

3.2.2. Формирование межзеренных границ в наноструктурированных пленках цирконата-титаната свинца ЦТС-PbO-ЦТС

Очевидно, что свойства тонкопленочных многослойных структур в значительной степени определяются интерфейсными границами раздела. Именно на них формируются потенциальные барьеры в полупроводниковых гетероструктурах, в контактах «металл–полупроводник», являющихся основой современной микро- и наноэлектроники. Уменьшение толщины рабочих слоев, безусловно, сопровождается усилением влияния границ раздела на электрофизические параметры тонких пленок, а с учетом их собственных свойств (и динамики изменения) – на параметры многослойных структур в целом. Более того, взаимная диффузия, твердофазные реакции, процессы сорбции-десорбции, протекающие в интерфейсных областях, могут существенным образом влиять на свойства границ раздела и, как следствие, на характеристики приборных структур. Этот фактор является существенным для широкого класса многослойных структур, в том числе структур на основе активных диэлектриков. Методы и способы их формирования (высокотемпературная обработка, агрессивная среда и т. п.), эксплуатации приборов существенным образом стимулируют указанные выше процессы, чем в конечном счете определяют параметры устройств и их временную деградацию (старение). Наконец, технология многослойных структур подразумевает последовательное нанесение различных материалов друг на друга (начиная с подложки), что накладывает определенные требования на кристаллографические, химические и морфологические свойства поверхности предыдущего слоя и предполагает их комплексное исследование с целью оптимизации свойств многослойных структур.

Попытки связать параметры конденсаторных структур с тонкопленочными поликристаллическими активными диэлектриками и их временные изменения со свойствами интерфейсных границ вполне естественны и предпринимались многими исследователями [44]–[47]. В большинстве случаев

многослойные структуры на основе тонких сегнетоэлектрических пленок рассматриваются в рамках модели «поверхностного слоя», основанной на выделении в приповерхностной области на границах раздела с электродами тонких слоев, свойства которых отличны от свойств сегнетоэлектрической пленки. Выделяемый слой может являться областью пространственного заряда (барьеры Шотки) либо проявлять свои свойства в результате механических напряжений, твердофазных реакций и диффузии [48]–[52].

Попытки объяснить свойства и влияние промежуточного слоя предпринимались при исследовании влияния толщины пленок на диэлектрические свойства и токи утечки сегнетоэлектрических конденсаторов. Большинство авторов приходит к выводу, что промежуточный слой между электродом и сегнетоэлектрическим объемом может ухудшать диэлектрические свойства из-за низкой диэлектрической проницаемости и высокой плотности ловушек. Отличается ли этот промежуточный слой составом от объема, все еще является предметом обсуждения. На взгляд автора, это связано с небольшим количеством работ по данной проблеме, использующих современные методы диагностики поверхности, отсутствием систематического, комплексного подхода, подразумевающего сравнительный анализ физико-химических и электрофизических свойств структур, желательно на различных этапах их синтеза и при вариации внешних воздействий. По-видимому, именно это является причиной противоречивости результатов, полученных разными авторами. Другой не менее очевидной причиной является то, что формирование промежуточного слоя, его химический состав и толщина зависят от условий формирования и обработки структур. Кроме того, существенную роль играет материал активного диэлектрика и электродов конденсатора.

В работах [53]–[56] при исследовании тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов делается вывод о существовании в приэлектродной области промежуточного слоя толщиной 50...100 нм. Это подтверждается результатами, полученными методами обратного резерфордовского рассеяния, электронной Оже-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Предлагаются различные механизмы образования промежуточного слоя: диффузия титана из перовскита в подложку, формирование «несовершенной» пленки La около нижнего электрода, диффузия свинца на интерфейсные границы, формирование относительно «широкой» приграничной области «неправильной стехиометрии» в эпитаксиальной пленке $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, сформированной на Pt. В этой области Ti, как показывает рентгеновская фотоэлектронная спек-

троскопия, образует оксиды различной стехиометрии около нижнего электрода, что приводит к образованию пространственного заряда в пленке и, как следствие, к асимметрии в C - U -характеристиках и петлях гистерезиса.

С другой стороны, в работе [57] отрицается формирование промежуточного слоя между PZT и электродами Pt на основе результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и предполагается, что существенную роль в диэлектрических свойствах структур «металл–сегнетоэлектрик–металл» играют механические напряжения из-за различия коэффициентов теплового расширения сегнетоэлектрика и подложки. Не отрицая данного предположения, отметим, что в этом случае трудно объяснить наблюдающуюся в большинстве работ линейную зависимость увеличения диэлектрической проницаемости от толщины. Зависимость диэлектрической проницаемости от толщины также интерпретируется в терминах модели промежуточного слоя. В [57], принимая во внимание емкость промежуточного слоя и его возможную толщину (50 нм), диэлектрическая проницаемость промежуточного слоя в тонких пленках PEZT была оценена как 258. В объеме значение $\varepsilon = 774$ получено экстраполяцией зависимости обратной емкости от толщины и сделано предположение, что промежуточный слой состоит из сегнетоэлектрика с измененной стехиометрией. Поскольку элементный анализ слоя не проводился, неясно, что можно подразумевать под этим термином.

В работе [58], напротив, делается вывод о существовании тонкого диэлектрического слоя (~ 1 нм), природа которого связывается с обедненным слоем в приповерхностной области, возникающим при заполнении поверхностных состояний на границе «металл–сегнетоэлектрик». В этой же статье, анализируя ВАХ и зависимости тока утечки от температуры, сделан вывод о возможности электронного транспорта за счет механизма ТОПЗ. На это указывали зависимость плотности тока от напряжения ($J \sim V^n$), толщины пленки, температуры. С другой стороны в работах [59] и [60], где скептически оценивается возможность использования механизма ТОПЗ для анализа токов утечки и делается вывод о необходимости привлечения разных механизмов электронного транспорта в зависимости от напряжения, температуры, микроструктуры и т. п., ставит под сомнение собственные выводы.

На взгляд авторов, результаты работы [58] убедительно свидетельствуют о том, что электронный транспорт в конденсаторных структурах Pt–ЦТС–Pt, обусловлен ТОПЗ. Другое дело, по каким каналам происходит транспорт носителей. К вопросу о механизмах, обуславливающих появление токов утечки

в тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторах, вернемся в дальнейшем, а здесь еще раз подчеркнем неоднозначность и противоречивость результатов исследований интерфейсных границ раздела и их влияния на параметры структур «металл–сегнетоэлектрик–металл». Несмотря на это, в ряде случаев подобное представление позволяет объяснить изменение свойств пленок активных диэлектриков и рабочих структур на их основе (диэлектрическая проницаемость, форма петель гистерезиса, значение остаточной поляризации, тангенс диэлектрических потерь и т. п.). Однако, к сожалению, довольно часто понятия «граница раздела», «поверхностный слой» привлекаются для объяснения эффектов, не укладывающихся в рамки объемных свойств материалов, составляющих многослойную структуру, без детализации собственных свойств границ раздела и механизмов их влияния на характеристики и параметры элементов электронной техники.

Поскольку исследуемые структуры представляют собой сегнетоэлектрические конденсаторы, стоит еще раз обратить внимание на то, что сложная многослойная структура проходит достаточно жесткую высокотемпературную обработку, заметно влияющую на свойства нижнего интерфейса. Во многом определяющими здесь являются выбор материалов и технологии нижнего электрода и адгезионного подслоя, режимы и способы формирования пленки сегнетоэлектрика. В связи с этим представляется разумным расширить поиск оптимальных решений за счет использования других электродных материалов. Выбор был сделан в пользу иридия. Главным образом это определялось известными электрофизическими свойствами иридия (низким удельным сопротивлением, хорошо согласованным с кремниевыми подложками значением температурного коэффициента линейного расширения и постоянной кристаллической решетки). Проведенные исследования показали, что, помимо отмеченных выше качеств, пленки иридия отличаются хорошими буферными свойствами, исключающими диффузию кремния и титана в электрод. Однако окисление иридия (с учетом его химической активности) при термообработке структур может привести к существенному увеличению сопротивления электрода (за счет окисления иридия), возникновению переходных слоев и ухудшению условий для формирования сегнетоэлектрической фазы ЦТС. Результаты, полученные методом электронной Оже-спектроскопии в режиме послойного анализа при исследовании образцов с иридиевыми электродами, подтверждают образование тонких слоев оксида иридия в области интерфейсных границ.

Структурно усовершенствовать пленки ЦТС на иридиевом электроде можно осаждением на него подслоя PbTiO_3 , наличие которого приводит к увеличению размера кристаллитов и степени текстурированности вследствие согласованности кристаллографических параметров решеток подслоя и ЦТС. Однако проведенные исследования показали, что при использовании метода MOCVD не удастся в полной мере сформировать стехиометрический титанат свинца (во всяком случае, с толщинами не более 100 нм). Более того, сформированный таким образом подслой является нестабильным во времени за счет заметной диффузии титана и свинца в пленку поликристаллического цирконата-титаната свинца после проведения процедуры искусственного старения. Очевидно, что при этом заметно изменяются электрофизические свойства конденсаторных структур (подробнее на этом остановимся далее).

В заключение отметим, что намеренно не касались здесь вопросов электрических свойств контактных систем, их возможного влияния на сквозную проводимость в структурах, изменения параметров переходных областей при длительном хранении (старение) и вариации технологических режимов. Эти вопросы в той или иной степени будут рассмотрены далее при обсуждении проблем, связанных с особенностями свойств тонких поликристаллических пленок ЦТС (механизмы старения, транспортные свойства, влияние оптического излучения).

Выше мы обращали внимание на широко обсуждаемую проблему интерфейсных границ «металл–сегнетоэлектрик». Поскольку речь идет о структурах, содержащих поликристаллические, наноструктурированные пленки сегнетоэлектрика, очевидно, что необходимо уделить особое внимание свойствам и роли межзеренных границ применительно к параметрам и характеристикам конденсаторных структур. Очевидно, что экспериментальное исследование подобных объектов с использованием прямых методов диагностики затруднительно, а подчас и невозможно. Попытаемся обойти отмеченные сложности путем комплексного анализа результатов физико-химических и электрофизических исследований объектов при воздействии на них контролируемых внешних факторов и вариации технологических параметров. При этом ограничимся рассмотрением наиболее широко обсуждаемых в литературе проблем, возникающих при синтезе и эксплуатации тонкопленочных структур с сегнетоэлектрическими пленками: механизмов старения, электронного транспорта, самополяризации, а также фотоэлектрических свойств.

Механизм старения. Проблема старения (деградации характеристик) тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов в последние годы привлекает внимание исследователей в связи с общей тенденцией уменьшения толщины слоев в микроэлектронных структурах и, как следствие, усиления де-

градиационных явлений. Это проявляется в уменьшении переключаемого заряда, искажении формы петель диэлектрического гистерезиса и $C-U$ -характеристик, росте токов утечки и тангенса угла диэлектрических потерь.

Анализ механизмов деградационных явлений (процессов старения) в тонкопленочных образцах проводился сопоставлением экспериментальных результатов исследования физико-химических и электрофизических свойств конденсаторных структур сразу после изготовления и после процедуры искусственного старения (выдержка образцов при температуре 120 °С в течение 1000 ч, эквивалентная 10 годам хранения при комнатной температуре).

В табл. 3.2 приведены значения электрофизических параметров, полученных при исследовании серии образцов, различающихся технологическими режимами нанесения слоев, влияющими на избыточную концентрацию оксида свинца в пленке ЦТС. Представлены результаты для конденсаторных структур с толщиной пленок ЦТС 100 нм и составом, как близким стехиометрическому, так и с избытком свинца, предусмотренным технологически. Видно, что процедура старения приводит к ухудшению параметров исследуемых структур. Особо выделим тот факт, что наличие избыточного свинца в пленке (предусмотренного технологически) интенсифицирует деградационные процессы.

Таблица 3.2

Параметры конденсаторных структур до и после старения

Структура: <i>a</i> – после изготовления; <i>б</i> – после старения		$\frac{Pb}{Zr + Ti}$	Толщина пленки ЦТС, нм	Начальное $2P_R$, мкКл/см ²	C , нФ ($f = 1$ МГц, $U = 0$ В)	$tg \delta$ ($f = 1$ Гц, $U = 0$ В)	I , пА ($U = 0,5$ В)
Pt–ЦТС–Ir	<i>a</i>	0,6	100	29,9	8,53	0,35	0,5
	<i>б</i>	0,53	100	9,1	8,26	0,40	0,8
Ir–ЦТС–Ir	<i>a</i>	0,66	100	36,8	6,99	0,25	21,0
	<i>б</i>	0,61	100	8,2	6,17	0,35	30,0

Для выявления возможных причин, приводящих к старению, был проведен сравнительный анализ электрофизических характеристик и физико-химических свойств структур до и после процедуры искусственного старения (выдержка при 120 °С 1000 ч в естественной среде). На рис. 3.21 приведено типичное распределение элементов по глубине свеженанесенных конденсаторных структур (Ir–ЦТС–Ir), полученное методом электронной Оже-спектроскопии.

Кривые представляют собой полные профили распределения элементов по глубине конденсаторной структуры. Полные в том смысле, что анализ начинался с поверхности верхнего электрода и последовательно охватывал все структурные

составляющие сегнетоэлектрического конденсатора. Для корректного сопоставления результатов для образцов, полученных при изменении технологических параметров и внешних воздействий, интенсивности соответствующих Оже-пиков, зависящие от времени ионного травления (переходы $N_{67}VV$, $N_{67}O_{45}O_{45}$, $L_{23}M_{23}M_{23}$, $L_{23}M_{23}M_{45}$, $M_{45}N_{23}N_{45}$, KVV в атомах иридия, свинца, титана, циркония и кислорода), нормировались на сигнал иридия (материал нижнего и верхнего электродов конденсаторной структуры), принятый за единицу.

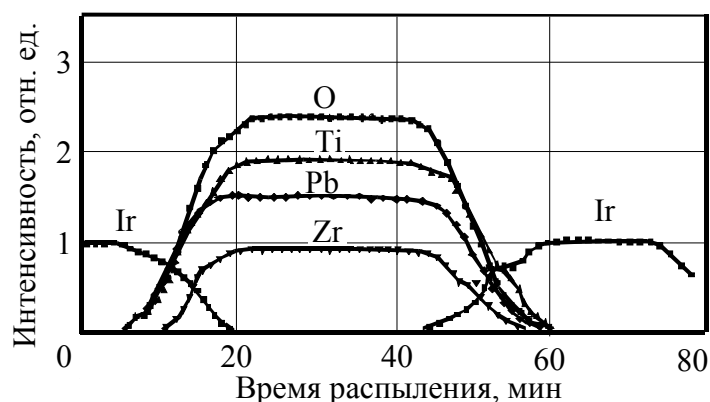


Рис. 3.21. Профили распределения элементов по глубине структуры Ir-ЦТС-Ir до процедуры искусственного старения

Распределение элементов по глубине структуры для свеженанесенных образцов характеризуется однородностью, отсутствием инородных примесей, незначительной протяженностью интерфейсных областей (с учетом поликристалличности пленки).

Исследования подобного рода на образцах стехиометрического состава, прошедших процедуру искусственного старения, выявили значительное увеличение сигнала кислорода и изменение формы профилей распределения элементов по глубине образцов при постоянстве концентрации свинца, циркония и титана (рис. 3.22).

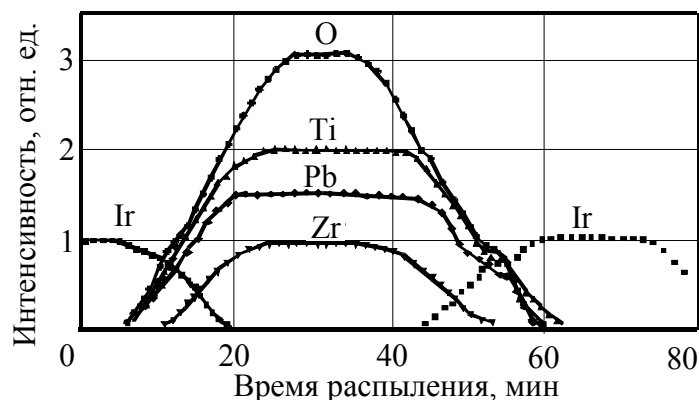


Рис. 3.22. Профили распределения элементов по глубине структуры Ir-ЦТС-Ir после процедуры искусственного старения

Относительная концентрация элементов в металлооксидных матрицах рассчитывалась как площадь под соответствующими кривыми (амплитуда сигнала Оже-электронов как функция времени ионного распыления) и нормировалась на концентрацию циркония как наиболее стабильного компонента металлооксидной пленки.

Исследование образцов, технология которых подразумевала наличие избыточного оксида свинца в пленках ЦТС, показало, что в этом случае существенных различий в концентрациях кислорода в слое сегнетоэлектрика до и после процедуры искусственного старения не наблюдается, хотя по сравнению со «стехиометрическими» пленками содержание кислорода более высокое. Здесь следует напомнить, что и сегнетоэлектрические свойства таких структур, измеренные сразу после их получения, хуже, чем для стехиометрических пленок. В определенном смысле они являются «состаренными» практически сразу после изготовления.

Руководствуясь обсуждаемыми выше представлениями о гетерофазных границах раздела и влиянии адсорбции кислорода на их поверхность, было сделано предположение о том, что повышенное содержание кислорода в пленках ЦТС, прошедших процедуру искусственного старения (а также в пленках с избыточным содержанием свинца), связано именно с адсорбированным кислородом. Для подтверждения этого предположения (как и для структур на основе селенида свинца) состаренные пленки подвергались низкотемпературному вакуумному отжигу при температуре не более 150 °С. Исследования, выполненные на отожденных в вакууме образцах, показали, что концентрация кислорода в пленках заметно уменьшается, а сегнетоэлектрические свойства частично восстанавливаются. На рис. 3.23 приведены профили распределения элементов по глубине образца, полученные после вакуумного отжига.

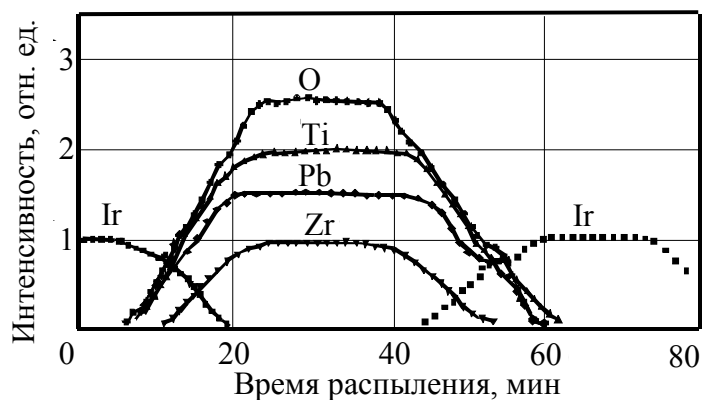


Рис. 3.23. Профили распределения элементов по глубине структуры Ir-ЦТС-Ir после отжига в вакууме при 120 °С в течение 30 мин

Видно, что в целом распределение элементов в слое идентично наблюдаемому для состаренных образцов (рис. 3.22), кроме заметного снижения уровня сигнала кислорода. Это подтверждает предположение о том, что процедура старения сопровождается значительным насыщением кислородом межзеренной границы, при этом последний находится в относительно слабосвязанном адсорбированном состоянии. Кроме того, обращает на себя внимание то, что распределение основных компонентов в металлооксидной матрице сохраняется неизменным по отношению к состаренным образцам. Последнее позволяет предполагать, что в результате проведения искусственного старения происходит формирование гетерофазных межзеренных границ за счет диффузии избыточного свинца из объема кристаллита и образование тонкого слоя оксида свинца, стабильного к относительно низкотемпературному вакуумному отжигу.

Действительно, сопоставляя результаты для свеженанесенных и состаренных образцов, можно заметить незначительное увеличение сигнала кислорода в объеме слоя для структур, прошедших вакуумный отжиг. Факт формирования гетерофазной межзеренной границы в тонких поликристаллических пленках ЦТС в результате их искусственного старения подтверждают также формы профилей распределения элементов по глубине образцов. В рамках простой геометрической модели, задаваясь формой кристаллитов (ЦТС), а соответственно и межзеренной границы (оксид свинца), можно рассчитать форму концентрационных профилей вблизи интерфейсных границ. Суть расчета заключается в том, что интенсивность сигнала Оже-электронов соответствующих элементов зависит от площади эмитирующей поверхности. Ионное травление приводит к изменению площади, соответствующей выходу Оже-электронов из гетерофазной границы раздела (PbO) и ЦТС. Очевидно, первая будет уменьшаться к середине слоя, а вторая – расти. Закон подобного изменения должен отражать геометрические параметры кристаллитов и межзеренных границ, а при их заданности – определять форму распределения элементов по глубине.

Очевидно, что возможно и решение обратной задачи: восстановление усредненных геометрических параметров кристаллита и гетерофазной границы. Усреднение обусловлено значительным различием диаметра электронного зонда (~3 мкм) и размерами зерен поликристаллической пленки. При проведении подобных расчетов необходимо учитывать соотношение интенсивностей Оже-пиков свинца и кислорода в оксиде свинца и ЦТС. Расчетные

данные удовлетворительно согласуются с результатами растровой электронной микроскопии и электрофизических исследований, подтверждая высказанные соображения о структуре тонких гетерофазных пленок ЦТС. Факт формирования гетерофазной (оксид свинца) межзеренной границы экспериментально подтверждается также присутствием отчетливо выраженной фазы PbO на поверхности пленки ЦТС, свободной от электродов и в области интерфейсных границ. Специфика метода электронной Оже-спектроскопии позволяет наблюдать изменение концентрации свинца и кислорода в латеральной плоскости, т. е. на поверхности пленки и в интерфейсных областях (при измерении концентрационных профилей), и практически не обнаруживает сколько-нибудь заметного изменения концентрации кислорода на межзеренных границах в объеме пленки, если его количество определяется фазой оксида свинца.

Это объясняется большими различиями в площадях кристаллита и межзеренной гетерофазной границы в плоскости, параллельной поверхности образца, а также усугубляется тем, что, как в объеме кристаллита (ЦТС), так и на границе раздела, очевидно, присутствуют атомы свинца и кислорода. Диффузия свинца к поверхности кристаллитов и возможное образование оксидов, частично в технологическом цикле, частично (а иногда и в большей степени) при длительном хранении (старение), не должно приводить к изменению его интегрального содержания в объеме пленки. Последнее справедливо, если не предполагать испарения оксидов свинца с поверхности пленок и незначительного (особенно с учетом различия в концентрациях) отличия в амплитудах Оже-линии ($N_{67}O_{45}O_{45}$) свинца в оксиде и ЦТС. Полученные экспериментальные результаты подтверждают неизменность интегрального содержания свинца в таких структурах.

В то же время факт экспериментального наблюдения увеличения сигнала кислорода в объеме пленки, прошедшей процедуру искусственного старения, а также его уменьшения после низкотемпературного вакуумного отжига убедительно свидетельствует о наличии адсорбированного кислорода на межзеренной границе раздела. Экспериментальные исследования конденсаторных структур с тонкими поликристаллическими пленками ЦТС с избытком свинца показали, что последние изначально характеризуются повышенным содержанием кислорода. Этот факт позволяет с большей степенью уверенности утверждать, что повышенное содержание свинца приводит к формированию гетерофазной границы раздела уже на этапе синтеза перовскитовой структу-

ры сегнетоэлектрических пленок (высокотемпературный отжиг в кислород-содержащей среде), а это, в свою очередь, стимулирует сорбцию кислорода и, следовательно, повышение его концентрации в объеме пленки.

Тот факт, что старение сегнетоэлектрических тонкопленочных структур, сопровождающееся ухудшением основных электрофизических параметров, происходит на фоне значительного увеличения концентрации кислорода в объеме пленок, позволил предложить механизм старения, связанный с формированием гетерофазной межзеренной границы и последующей сорбцией на нее кислорода [61], [62]. Правомерность такого подхода подтверждается тем, что в структурах с повышенным содержанием свинца процессы старения интенсифицируются, а также тем, что вакуумный низкотемпературный отжиг приводит к уменьшению концентрации кислорода и частичному восстановлению электрофизических свойств.

Механизм старения сводится к закреплению направления поляризации в областях зерен, прилегающих к заряженной межзеренной границе. Это приводит к уменьшению переключающегося объема в сегнетоэлектрических пленках. Зарядка гетерофазной межзеренной границы, формируемой тонкими слоями полупроводникового оксида свинца, осуществляется за счет сорбции кислорода на поверхность последнего и создания глубоких акцепторных центров, захват электронов на которые приводит к появлению заряда на поверхности, изменению положения уровня Ферми и, возможно, к изменению типа проводимости тонкого слоя полупроводника. Используя метод атомно-силовой микроскопии в электростатическом режиме (емкостная микроскопия), удалось независимым способом зафиксировать уменьшение переключающегося объема (при изменении направления поляризации) в процессе старения, выраженное в уменьшении емкости на межкристаллитной границе. Таким образом, процесс старения структур на основе пленок ЦТС характеризуется значительным увеличением концентрации кислорода в пленках цирконата-титаната свинца и интенсифицируется в пленках ЦТС с избыточным содержанием оксида свинца. Наблюдающееся уменьшение переключающегося заряда в пленках ЦТС под действием электрического поля в результате старения обусловлено сорбцией кислорода на гетерофазных границах кристаллитов, что приводит к закреплению направления поляризации в областях, прилегающих к этим границам.

3.2.3. Механизм сквозной проводимости в конденсаторных структурах с пленками ЦТС

Одной из особенностей конденсаторных структур с тонкими поликристаллическими пленками цирконата-титаната свинца является появление заметных токов утечки, увеличивающихся при их длительном хранении. Более того, особенности технологии формирования структур могут заметно влиять на значения токов утечки.

Электрические свойства границ раздела между платиновыми электродами и перовскито-структурированными металлооксидными тонкими пленками (обычно BST и PZT) представляют значительный интерес из-за перспективы их использования в динамических запоминающих устройствах с произвольным порядком выборки. Поскольку толщина оксидных пленок приближается к нескольким десяткам нанометров (технические требования), их электрофизические свойства начинают значительно отличаться от таковых для объемных материалов. Очевидными представляются две причины подобных различий: первая – очень малая толщина пленок, усиливающая влияние интерфейсных границ раздела; вторая – методы, используемые для изготовления пленок, отличаются от технологии объемных материалов. Очевидно, что эти факторы существенно усложняют интерпретацию электрических свойств тонкопленочных конденсаторных структур. В литературе, как правило, обсуждается влияние интерфейсных границ раздела на характеристики сквозного электронного транспорта.

В общем случае ток утечки через систему «металл–диэлектрик–металл» определяется как объемом пленки, так и электродными интерфейсами. Коротко рассмотрим возможные механизмы электронного транспорта в таких системах.

Туннелирование. Как правило, речь идет не о прямом туннелировании через пленку, что невозможно при типичных толщинах пленок сегнетоэлектрика, а об электронном транспорте через достаточно тонкий (обычно <10 нм) потенциальный барьер на границе «металл–диэлектрик». Инжекция носителей заряда в объем изолятора за счет туннелирования может происходить через барьер на интерфейсе, ширина которого уменьшается при увеличении напряженности поля (эмиссия Фаулера–Нордгейма):

$$J = \frac{A^* T^2}{\phi_B} \left(\frac{qE}{\alpha kT} \right)^2 \exp \left[\frac{2\alpha \phi_B^{3/2}}{3qF} \right],$$

где ϕ_B – высота барьера; F – напряженность поля; $\alpha = 4\pi(2m^*)^{1/2}/h$.

Заметим, что здесь речь идет о способе преодоления потенциального барьера и инжекции носителей в зону проводимости или примесную зону материала слоя. Движение носителей в объеме пленки будет определяться свойствами материала (подвижность, наличие ловушечных центров и т. п.).

Попытки связать экспериментальные данные с туннельным механизмом немногочисленны. Можно упомянуть работы [63], [64], где при относительно низких температурах (100...140 К) и больших напряженностях поля (выше 2.2 МВ/см) в пленках PZT толщиной 450 нм наблюдались токи утечки, обусловленные туннелированием через потенциальные барьеры на интерфейсных границах [65], и где в системе Pt–PZT–Pt с достаточно тонкой пленкой сегнетоэлектрика (6 нм) наблюдались сквозные токи, обусловленные прямым туннелированием.

Токи, ограниченные пространственным зарядом. Этот механизм электронного транспорта характерен для высокоомных материалов с малой подвижностью, для которых время диэлектрической релаксации достаточно велико. Это приводит к тому, что инжектируемые носители заряда, не успевая релаксировать, создают объемный заряд, который в свою очередь ограничивает ток через структуру, т. е. значения тока лимитируются объемом пленки диэлектрика. Необходимым условием механизма ТОПЗ является достаточно высокий уровень инжекции носителей в объем независимо от способа (омический контакт, надбарьерная эмиссия, туннелирование). Экспериментально этот механизм проявляется в степенном характере зависимости тока от напряжения (на участке ТОПЗ) и толщины слоя диэлектрика. Показатель степени существенно зависит от концентрации ловушечных центров, распределения их по энергиям и по толщине образца. При низких напряжениях, когда плотность термически генерированных носителей заряда в объеме намного выше, чем эмиссия из электрода, наблюдается линейная зависимость тока от напряжения.

Механизм Пула–Френкеля. Эмиссия Пула–Френкеля наблюдается при достаточно больших напряженностях поля, когда становится заметным понижение потенциального барьера, препятствующего термическому возбуждению электронов с ловушек в зону проводимости. Для кулоновских лову-

шек выражение для тока практически совпадает с выражением для термоэлектронной эмиссии в модели Шотки:

$$J_{\text{П.-Ф}} = A^* T^2 E \exp\left[(-1/kT)q(\phi_{\text{В}} - \Delta\phi)\right],$$

где $\Delta\phi = (qE/\pi\varepsilon)^{1/2}$ – вызванное полем понижение потенциального барьера (уменьшение глубины ловушечных центров).

Следует отметить, что полевое уменьшение барьера для ловушек в два раза больше, чем для эмиссии Шотки.

Термоэлектронная эмиссия. Этот механизм преодоления потенциального барьера достаточно подробно обсуждался в предыдущих главах, поэтому не будем здесь на нем останавливаться. Отметим лишь, что он должен превалировать при достаточно протяженных барьерах и повышенных температурах, а также то, что при анализе экспериментальных данных необходимо учитывать изменение диэлектрической проницаемости в обедненном слое (что особенно актуально для сегнетоэлектриков).

Обзор литературы по электропроводности Pt/PZT и Pt/BST показывает, что рассмотрение чаще всего базируется на хорошо известной теории контакта «металл–полупроводник», при этом предполагается, что металлооксидные пленки, по существу, являются широкозонными полупроводниками. Обоснованность такого предположения вызывает определенные сомнения, поскольку данные о «полупроводниковых» свойствах перовскитовых сегнетоэлектриков противоречивы. В некоторых работах предполагается дырочная проводимость металлооксидных пленок как следствие непреднамеренного введения низковалентных катионных примесей [66], [67]. В других делают вывод о *n*-типе проводимости, основываясь на экспериментальных фактах, объясняемых шотковским характером электронного транспорта [68]–[71]. В этом случае вывод о типе проводимости делается на основе известного факта, что нелинейные контакты с определенной высотой барьера образуются на границе «металл–полупроводник *n*-типа», когда работа выхода последнего меньше, чем металла.

Однако природа контактов может зависеть не только от работ выхода двух материалов, но и от типа поверхностных состояний, их плотности и распределения в пределах ширины запрещенной зоны на поверхности раздела. Последнее находит подтверждение в работах Скотта [72] и Дея [70], в которых показано, что различные комбинации металл/PZT проявляют выпрямляющие свойства независимо от работы выхода металла. Таким образом,

можно полагать, что граничные состояния доминируют в явлениях проводимости в системах Pt/BST и Pt/PZT и что особенности методов нанесения и режимов обработки тонкопленочных структур приводят к различным состояниям ловушек, а это в конечном счете определяет электрические характеристики интерфейсных границ раздела.

Однако можно упомянуть противоречащий этому результат работы [73], где сообщается о корреляции высоты барьера и работы выхода металла. Следует, правда, отметить, что экспериментально определенная в работе высота барьера несколько отличается от рассчитанной как разность работы выхода металла и сродства к электрону сегнетоэлектрика. С другой стороны, возможно, здесь и нет никакого противоречия, поскольку данные о работах выхода материалов могут значительно различаться (разные методы измерения, способы подготовки поверхности, вакуумные условия и т. п.) [74].

Серьезные противоречия остаются и в оценке ряда важных параметров, которые определяют свойства контактов, включая направление изгиба зон, толщину обедненного слоя и высоту потенциального барьера. Здесь стоит отметить широко обсуждаемый вопрос о свойствах приконтактных областей в системах «металл–сегнетоэлектрик–металл». Именно с ними чаще всего связывают особенности, характерные для конденсаторных структур при уменьшении толщины слоя сегнетоэлектрика. Речь идет о том, полностью или частично по глубине обеднена носителями пленка сегнетоэлектрика. В ряде работ предпочтение отдается модели полного обеднения, главным образом из-за отсутствия максвелловской релаксации в емкостно-частотных характеристиках в диапазоне от нескольких мегагерц до гигагерц и с опорой на результаты анализа ВАХ. В других – модели частичного истощения, опять же с опорой на анализ ВАХ и зависимости диэлектрической постоянной от толщины пленки. На первый взгляд, оба подхода представляются вполне разумными и позволяющими объяснить экспериментальные результаты. Однако противоречивость последних заставляет искать компромиссные решения, чтобы сохранить подход, основанный на формировании барьеров на границе «металл–сегнетоэлектрик».

Вольт-амперная характеристика структуры «металл–полупроводник» в рамках механизма термоэлектронной эмиссии может быть записана следующим образом:

$$J = J_0 \exp[-qU/(kT) - 1],$$

где J_0 – ток насыщения, определяемый выражением

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\phi_B/kT).$$

Здесь A^* – эффективная постоянная Ричардсона: $A^*/A = m^*/m$ (m^* и m – соответственно эффективная масса и масса свободного электрона; A – постоянная Ричардсона, $120 \text{ А} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$).

С учетом эффекта Шотки высоту потенциального барьера ϕ_B в выражении для тока насыщения J_0 надо заменить разностью $\phi_B - \Delta\phi$.

В рамках диффузионной теории Шотки выражение для ВАХ записывается похожим образом, за исключением вида предэкспоненциального множителя в уравнении для тока насыщения, что приводит к более сильной зависимости последнего от напряжения и меньшей чувствительности к температуре. Критерием использования того или иного подхода является соотношение эффективной скорости диффузии и средней тепловой скорости ($v_d = \mu F(x_m)$ и $v_T = (kT/2m^*\pi)^{1/2}$). Отметим, что в сильных электрических полях полевая зависимость дрейфовой скорости носителей становится нелинейной, и с увеличением напряженности поля происходит насыщение дрейфовой скорости ($v_{\text{нас}} = (8E_{\text{о.ф}}/3\pi m_0)^{1/2} \approx 10^7 \text{ см/с}$, где $E_{\text{о.ф}}$ – энергия оптического фонона).

В рамках модели Шотки ширина обедненной области определяется следующим выражением:

$$\omega = \left[\frac{2\varepsilon(\phi_m - \phi_s + qU)}{q^2 N_d} \right]^{1/2},$$

где ϕ_m и ϕ_s – работы выхода металла и полупроводника; N_d – концентрация ионизированных доноров; $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость.

Большинство экспериментов по изучению проводимости тонких сегнетоэлектрических пленок проводилось на конденсаторных структурах, где в качестве электродов чаще всего используется платина. В такой конфигурации структуры представляют собой двойные диоды Шотки, и поэтому вне зависимости от полярности можно получить характеристики только обратного тока насыщения, электрически смещая структуру.

Когда пленка полностью истощена, диаграмма энергетической зоны в пределах пленки почти плоская, и приложение к пленке разности потенциалов U_a приводит к тому, что $\Delta\phi_B$ будет пропорционально $\sqrt{qU_a/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\omega}$ (влияние сил зеркального изображения) и, таким образом, появляется зависимость тока от напряжения $J \sim U^{1/2}$, чаще всего анализируемая при обсуждении экспе-

риментальных результатов. Однако, как правило, не акцентируется внимание на частичном или полном истощении слоя сегнетоэлектрика. В то же время можно показать, что при частичном истощении (ширина обедненного слоя меньше толщины пленки), когда наблюдается характерный изгиб зон, связанный с локальным пространственным зарядом, понижение потенциального барьера можно определить следующим образом:

$$\Delta\varphi_{\text{в}} = \left(q^3 N_d / 8\pi^2 \varepsilon_r^3 \right)^{1/4} (\varphi_{\text{в}} - U_{\text{а}} - kT/q)^{1/4},$$

т. е. $\ln J_0$ должен быть функцией $U^{1/4}$, а не $U^{1/2}$.

Анализируя выражения для ВАХ и ширины обедненной области, следует отметить, что для корректной интерпретации экспериментальных результатов принципиальным является значение диэлектрической проницаемости. Ситуация осложняется тем, что последняя может зависеть не только от отношения времени дрейфа и диэлектрической релаксации, но и от напряженности поля в области обеднения. Большинство авторов сходятся на том, что значение диэлектрической проницаемости обедненной области должно соответствовать высокочастотному диапазону. Так, в работе [71] оценка значения ε_r для пленки SrTiO_3 толщиной 180 нм была получена численной подгонкой ВАХ. Результаты показали, что относительная диэлектрическая проницаемость равна 5,5, а ширина обедненной области – 180 нм, т. е. пленка полностью обеднена, а значение диэлектрической постоянной соответствует высокочастотному диапазону, в котором происходит биполярная релаксация. Сами авторы высказывают сомнение в справедливости полученных ими оценок. Для того чтобы инжектированный электрон «чувствовал» ионную поляризацию SrTiO_3 (время ионной релаксации в $\text{SrTiO}_3 \approx 10^{-13}$ с) во время его транспорта через материал, эффективная диэлектрическая постоянная должна быть намного больше, чем 5,5. При сохранении значения диэлектрической проницаемости расстояние между поверхностью раздела и максимумом потенциальной энергии в обедненной области должно быть порядка 1 нм, что требует необоснованно высокой концентрации носителей.

Другой подход к оценке ширины обедненного слоя пленок BST был предпринят в работе [75] с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (фиксируется сдвиг кинетической энергии $2p^{3/2}$ -линии титана). По их данным, пленки BST с платиновыми электродами, полученные разными методами (магнетронное распыление и MOCVD), характеризуются

шириной области объемного заряда ω приблизительно 70 и 130 нм. Эти номинально нелегированные пленки BST показали электронную проводимость с различными концентрациями носителей, а соответственно и различной толщиной обедненного слоя.

Противоречивые результаты определения основных параметров барьерных структур по экспериментальным данным свидетельствуют, по-видимому, о сомнительности использования подхода, основанного на теории Шотки, для контактов «металл–полупроводник» при анализе процессов электронного транспорта в тонких сегнетоэлектрических пленках. Понимание этого привело авторов [76] к попытке привлечения моттовской модели контакта «металл–полупроводник», суть которой сводится к существованию на границе раздела тонкого диэлектрического слоя. В этом случае снижение высоты барьера за счет сил зеркального изображения можно описать выражением

$$\Delta U_{\text{к}} = \frac{e^{3/2}}{\varepsilon^{1/2} d^{1/2}} \left[(U_{\text{к}} + U)^{1/2} - U_{\text{к}}^{1/2} \right],$$

где $U_{\text{к}}$ – контактная разность потенциалов; d – толщина слоя диэлектрика (предполагается, что средняя длина свободного пробега носителей заряда меньше толщины слоя); e – заряд электрона.

Используя модель частичного обеднения с очень тонким слоем диэлектрика (1 нм) на границе раздела, авторам удалось объяснить зависимость $\ln J$ от $U^{1/2}$ и уменьшение диэлектрической постоянной с уменьшением толщины пленки. Предполагается, что малое значение диэлектрической проницаемости, полученное из анализа ВАХ, соответствует диэлектрическому слою. Определенные затруднения возникают при попытках определить природу этого слоя. Появление в приповерхностной области диэлектрического (сильно обедненного) слоя авторы объясняют следующим образом. Захват носителей на граничные ловушки формирует двойной электрический слой, состоящий из отрицательно заряженной поверхности раздела и положительно заряженной области пространственного заряда, ширина которой, как полагают, составляет приблизительно 10 нм. Малое значение диэлектрической проницаемости обусловлено большим статическим полем постоянной величины в слое. Здесь не совсем понятно, чем такой подход отличается от модели Шотки. Видимо, понимая это, авторы предлагают и другое объяснение появлению диэлектрического слоя. Последнее, по их мнению, может быть связано с сорбцией на поверхность углерода и его соединений, что мотивируется результатами исследования распределения углерода по толщине пленки с использованием ВИМС. Не вызывает сомнения, что на поверх-

ности любого образца присутствует тонкий слой углеводородных загрязнений (особенно если он вносился в измерительную камеру спектрометра через атмосферу), но также и то, что «диэлектрические» свойства такого слоя ни в какой степени не соответствуют обсуждаемой модели.

В последние годы было выполнено много работ по исследованию проводимости тонких диэлектрических пленок перовскитов, например SrTiO_3 , $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) и $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (PZT). Однако существующие противоречия в экспериментальных результатах, во многом связанные с многообразием объектов исследований (различные составы и толщины пленок, материалы электродов, технологии формирования структур, подходы при проведении исследований и т. п.), не позволяют предложить консолидированное мнение о механизме проводимости в тонких сегнетоэлектрических пленках и процессах, ее сопровождающих. Это не может не сказываться на результатах поиска оптимальных технологических решений при создании рабочих структур.

Далее попытаемся, оставаясь в рамках развиваемого механизма временной деградации, проанализировать экспериментальные данные, относящиеся к измерениям токов утечки, зависимостям значений тока от технологических параметров формирования структур, внешних воздействий и разности потенциалов между электродами, и предложить адекватную модель, описывающую основные закономерности электронного транспорта в структурах подобного рода. Априори будем считать, что сквозная проводимость в конденсаторных структурах с поликристаллическими пленками сегнетоэлектрика обеспечивается гетерофазными межзеренными границами, обогащенными оксидом свинца, обладающего полупроводниковыми свойствами.

Для анализа процессов и детализации механизма электронного транспорта были проведены исследования ВАХ конденсаторных структур с пленками ЦТС. Экспериментально измеренные ВАХ представляют собой нелинейные зависимости, типичный вид которых показан на рис. 3.24.

ВАХ симметричны относительно полярности прикладываемого напряжения и характеризуются типичными значениями токов утечки $10^{-12} \dots 10^{-8}$ А.

Процедура искусственного старения приводит к увеличению токов утечки при сохранении характера ВАХ. Аналогичная закономерность наблюдается и для образцов с избыточным содержанием оксидов свинца.

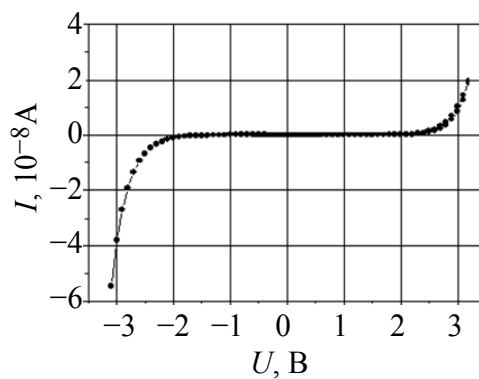


Рис. 3.24. ВАХ структуры Pt–ЦТС–Ir

Измерение ВАХ в структурах с сегнетоэлектрическими пленками осложняется появлением релаксационных токов, и необходима процедура выделения на их фоне истинных токов утечки. Эта проблема обсуждается в ряде работ ([77]–[79]), где предлагаются способы корректного измерения токов утечки. Как правило, используют два подхода, один из которых основан на контроле релаксационного тока и вычитании его из полного измеряемого тока, другой – на длительном стоянии на каждом шаге напряжения. Первый способ подразумевает разделение во времени процессов контроля спада релаксационного тока до значений, существенно меньших тока утечки, и измерение последнего. Для уменьшения времени между двумя режимами измерения можно увеличивать температуру образца, используя различную зависимость релаксационных токов и токов утечки от температуры. При длительной выдержке под напряжением могут наблюдаться деградационные явления, характеризующиеся значительным увеличением тока утечки. Последнее, по-видимому, связано с локальным разогревом, приводящим к пробое структуры. Более того, пошаговое изменение напряжения при небольшом времени стояния в точке, как правило, приводит к пробое структуры при относительно небольших смещениях (по сравнению с постоянным полем). Это, вероятно, обусловлено типичной для ТОПЗ временной зависимостью, связанной с конечностью времени захвата инжектируемых носителей (т. е. значение тока, измеряемого при коротких импульсах, должно приближаться к значениям, характерным для безловушечного материала).

Второй способ разделения релаксационных токов и токов утечки, заключающийся в длительном стоянии в точке (иногда более 300 с), экспериментально более прост, однако определенные сложности могут возникать при небольших напряжениях (влияние зарядных токов высокочастотной емкости тонкопленочных конденсаторов).

Нелинейные ВАХ, подобные полученным для структуры Pt–ЦТС–Ir с толщиной пленок сегнетоэлектрика 100 и 80 нм, часто встречаются в литературе, и для их объяснения привлекаются различные модели, основанные на классических представлениях об электронном транспорте в структурах с объемным зарядом [44], [45], [47], [57], [58], [67], [68], [80]–[84]. Как правило, обсуждаются барьеры Шотки на интерфейсных границах (нелинейность ВАХ). Что касается симметричности ВАХ, то здесь результаты крайне противоречивы. Наблюдаются как симметричные, так и несимметричные характеристики, причем нет однозначной корреляции между их типом и материалом нижнего и верхнего электродов. Приводятся несимметричные ВАХ для струк-

тур с различными электродами и, наоборот, симметричные – для электродов из одного материала. Например, в работе [82] подобную несимметричность вольт-амперных характеристик объясняют различием высоты потенциальных барьеров на границе «пленка–электрод» из-за разных значений работы выхода RuO_2 и Pt (4,9 и 5,65 эВ). Объяснение вполне разумное, если полагать, что особенности электронного транспорта обусловлены термоэлектронной эмиссией через барьеры Шотки на интерфейсных границах и что высота барьера определяется разностью работ выхода материала электрода и электронного сродства BST, а не электронными состояниями на границах раздела.

С другой стороны, в некоторых работах наблюдаются несимметричные ВАХ для конденсаторных структур с одинаковыми электродами [83]. Несимметричность объясняется вакансиями по кислороду, образующимися на границе раздела Pt–(Ba,Sr)TiO₃ при формировании структуры, причем плотность вакансий вблизи верхнего и нижнего электродов различна. Основания для такого вывода, безусловно, есть. Напыление верхнего электрода всегда производится после высокотемпературного отжига в кислородсодержащей среде. Однако далеко не всегда проявляется несимметричность токов утечки относительно полярности прикладываемого напряжения.

Резюмируя, еще раз подчеркнем, что в большинстве работ, посвященных анализу токов утечки в тонкопленочных конденсаторных структурах, рассмотрение ведется в рамках предположения о наличии барьеров Шотки на границах «металл–полупроводник» (сегнетоэлектрик). Даже когда экспериментальные результаты не укладываются в подобную модель, пытаются тем или иным способом обходить противоречия, в целом оставаясь в рамках модели электронного транспорта, ограниченного потенциальными барьерами на границах «металл–сегнетоэлектрик».

Однако такой подход вызывает определенные сомнения по нескольким причинам. Во-первых, образование структур с объемным зарядом предполагает наличие полупроводниковых свойств (*n*-тип проводимости) у сегнетоэлектрических пленок ЦТС с соответствующим соотношением работ выхода металла и полупроводника. Отсюда, вероятно, и противоречивые данные о типе проводимости (например, ЦТС), встречающиеся в литературе. Во-вторых, высокое удельное сопротивление материала (ЦТС) должно приводить к большой ширине обедненной области (значительно превышающей толщину пленки), а следовательно, к уменьшению высоты барьера и, воз-

можно, к изменению положения уровня Ферми. В-третьих, анализируя известное выражение для обратной ветви ВАХ диода Шотки, можно показать, что насыщение тока должно наблюдаться при потенциалах, значительно меньших 1 В. Однако в большинстве экспериментов подобное либо вообще не наблюдается, либо характерное значение потенциала превышает указанное выше. В-четвертых, симметричный вид ВАХ относительно изменения полярности потенциала предполагает идентичность свойств барьеров на верхнем и нижнем интерфейсах структуры, что едва ли возможно, учитывая технологические особенности формирования структур.

Далее попытаемся, оставаясь в рамках развиваемого подхода, основанного на влиянии гетерофазных границ раздела на свойства тонкопленочных поли-

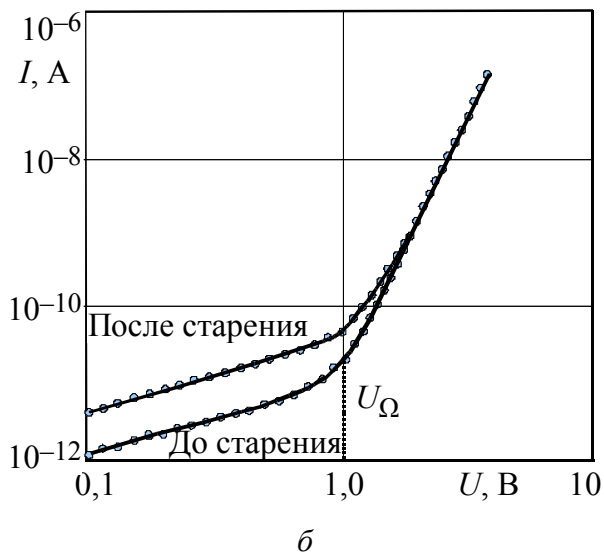
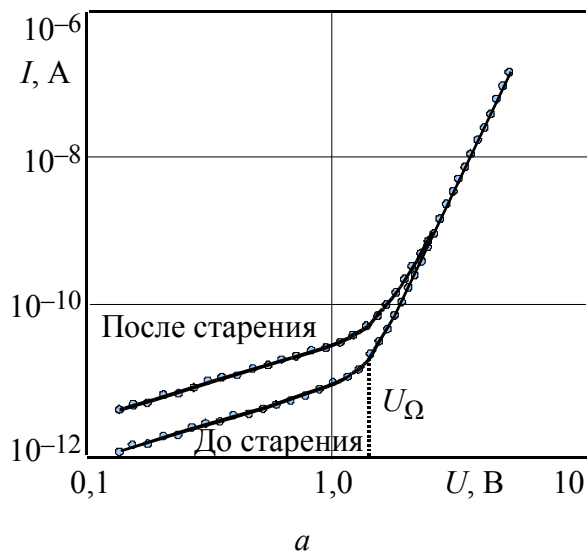


Рис. 3.25. ВАХ структуры Pt-ЦТС-Ir с толщиной пленок сегнетоэлектрика: $a - 100$ и $b - 80$ нм

кристаллических структур, проанализировать механизмы электронного транспорта в конденсаторах на основе тонких пленок ЦТС.

Как показал анализ экспериментальных результатов, ВАХ конденсаторных структур спрямляются в двойном логарифмическом масштабе с двумя характерными участками, соответствующими линейной и степенной зависимостям (рис. 3.25).

Подобный характер ВАХ позволил предположить, что транспорт в рассматриваемых структурах осуществляется по межзеренной границе и может быть описан в рамках механизма ТОПЗ. Последний подразумевает инжекцию носителей через омические контакты (во всяком случае, контактное сопротивление должно быть меньше сопротивления объема). Учитывая, что ширина запрещенной зоны оксидов свинца составляет порядка 2 эВ, подвижность носителей мала (электроны – $5...10$ см²/(В·с), дырки

$\sim 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}))$, а удельное сопротивление достаточно высоко ($\rho = 10^9 \dots 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [78]), есть основания считать, что упомянутое ранее соотношение сопротивлений контактов и объема будет выполняться. Известно, что омический контакт на переходе «металл–полупроводник» формируется при следующих соотношениях работ выхода металла и полупроводника: $\Phi_{\text{М}} < \Phi_{\text{П}}$ (для полупроводника n -типа) и $\Phi_{\text{М}} > \Phi_{\text{П}}$ (для полупроводника p -типа).

Поскольку работа выхода платины и иридия (5,32 и 4,7 эВ соответственно) значительно превышает работу выхода полупроводника (3,8 эВ), то в предположении p -типа проводимости оксида свинца, контакт «металл–полупроводник» должен быть омическим. Экспериментальное определение типа проводимости PbO в сегнетоэлектрической матрице ЦТС представляется весьма затруднительным. В то же время известно, что сорбция кислорода на тонкие слои PbO n -типа ($d < 10 \text{ нм}$) приводит к смене типа проводимости, а именно с ней связаны процессы временной деградации конденсаторных структур, поэтому предположение о p -типе проводимости межзеренного оксида свинца кажется вполне оправданным. Исходя из изложенного, можно утверждать, что контакт «металл–полупроводник» в рассматриваемом случае будет инжектирующим.

В литературе для анализа электронного транспорта в рамках механизма ТОПЗ достаточно часто используют выражение Мотта–Герни [85]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_p \frac{U^2}{d^3}. \quad (3.1)$$

Характерный квадратичный закон проявляется в том случае, когда плотность термически генерируемых носителей (например, дырок p_0) значительно меньше плотности инжектируемых носителей, создающих объемный заряд, определяющий механизм электронного транспорта:

$$qp_0 \mu_p \frac{U}{d} \ll \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_p \frac{U^2}{d^3},$$

где μ_p – дрейфовая подвижность дырок; d – толщина пленки.

В обратном случае должна наблюдаться линейная ВАХ.

Когда приведенное неравенство превращается в равенство, наблюдается переход от квадратичной зависимости к линейной. Условие такого перехода

можно записать следующим образом (U_{Ω} определяется как точка перехода от омической проводимости к ТОПЗ):

$$U_{\Omega} = \frac{9}{8} \frac{qp_0 d^2}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (3.2)$$

Перепишав это уравнение в виде

$$\frac{d^2}{\mu_p U_{\Omega}} = \frac{8}{9} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{qp_0 \mu_p}, \quad (3.3)$$

можно сделать вывод о том, что переход от омической проводимости к ТОПЗ наблюдается при равенстве времени дрейфа носителей

$$t = \frac{d^2}{\mu_p U_{\Omega}}$$

и времени диэлектрической релаксации

$$\tau_d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{qp_0 \mu_p}.$$

Однако при выводе выражения Мотта–Герни (3.1) одним из основных является предположение об отсутствии в материале ловушек. Этот идеализированный случай на практике встречается достаточно редко, особенно для поликристаллического материала. В данном случае есть основания полагать, что концентрация ловушек, обусловленная в основном несовершенством кристаллической структуры, будет достаточно велика, а ее распределение по энергиям – непрерывным.

Предполагая, что ловушечные центры характеризуются экспоненциальным распределением (случай, по-видимому, наиболее реалистичный) уровней по энергиям:

$$h(E, x) = \frac{H}{kT_c} \exp\left(-\frac{E}{kT_c}\right) S(x), \quad (3.4)$$

где T_c – константа, характеризующая распределение; H – плотность ловушечных центров; $S(x)$ – пространственное распределение ловушек (для простоты будем считать равным 1), можно получить выражение для ВАХ:

$$J = q^{1-l} \mu_p N_U \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon}{H}\right)^l \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}. \quad (3.5)$$

Здесь $l = T_c/T = d(\ln I)/d(\ln U) - 1$. В этом случае напряжение, соответствующее переходу от омической проводимости к ТОПЗ, можно записать следующим образом:

$$U_{\Omega} = \frac{qd^2H}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\frac{p_0}{N_U} \right)^{\frac{1}{l}} \left(\frac{l+1}{l} \right) \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{l+\frac{1}{l}}. \quad (3.6)$$

Выражение (3.5) удовлетворительно описывает экспериментальные ВАХ конденсаторных структур на участке, соответствующем ТОПЗ ($U > U_{\Omega}$). Определенное из наклона кривых значение параметра $l = [d(\ln I)/d(\ln U) - 1]$ в этом случае равно 4. С другой стороны, по выражению (3.6), с учетом приведенных ранее электрофизических параметров для оксида свинца, можно оценить плотность ловушечных центров в полупроводниковых каналах, ответственных за появление сквозной проводимости. Выполненные с учетом экспериментальных данных расчеты показывают, что плотность ловушечных центров составляет не менее $10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Анализируя выражение для напряжения, соответствующего переходу от омической проводимости к ТОПЗ (3.6), несложно заметить, что значение должно зависеть от толщины пленки ($U_{\Omega} \sim d^2$). Экспериментальное подтверждение такой зависимости будет служить дополнительным аргументом в пользу механизма ТОПЗ при попытках объяснения сквозной проводимости и закономерностей электронного транспорта в конденсаторных структурах с тонкими поликристаллическими пленками сегнетоэлектриков. Имеющиеся экспериментальные результаты по варьированию толщины пленки позволяют утверждать, что отмеченный ранее характер зависимости удовлетворительно выполняется (см. рис. 3.25), значение U_{Ω} изменяется пропорционально квадрату толщины поликристаллической пленки.

В заключение отметим, что характер ВАХ не зависит от технологии получения сегнетоэлектрических пленок и процедуры их искусственного старения. Наблюдаемый рост токов утечки (по абсолютной величине) для состаренных пленок логично связать с изменением «геометрии» границы раздела, т. е. с увеличением суммарной площади каналов, обеспечивающих транспорт носителей через структуру. Очевидно, что такая же тенденция должна наблюдаться и для структур с пленками ЦТС с избытком свинца.

Приведенные экспериментальные результаты и их обсуждение в рамках единого модельного подхода, основанного на анализе свойств межзе-

ренных границ без привлечения представлений о «полупроводниковых свойствах» диэлектрической пленки ЦТС, позволяют объяснить причины возникновения токов утечки и закономерности, связанные с их изменением, в рамках механизма ТОПЗ.

3.2.4. Фотозлектрические свойства структур с сегнетоэлектрическими пленками ЦТС

Исследование оптических и фотозлектрических характеристик тонкопленочных сегнетоэлектрических структур в широком спектральном диапазоне, включая УФ-излучение, представляет безусловный интерес с точки зрения развития физики сегнетоэлектриков и структур на их основе. Это позволяет получить новую информацию о процессах переключения и экранирования, механизмах старения пленок, проводимости, фотодоменном эффекте и пр. [86]–[88]. Кроме научного, несомненный практический интерес представляет возможность использования эффектов, связанных с воздействием оптического излучения, при развитии направления по созданию новых видов энергонезависимой памяти с неразрушающим оптическим считыванием информации.

Большинство экспериментов, посвященных изучению влияния оптического излучения на свойства тонкопленочных сегнетоэлектрических структур, проводилось для области собственного поглощения, т. е. в УФ-диапазоне. Анализ литературных данных приводит к выводу, что неравновесные носители заряда, генерированные квантами света, могут захватываться ловушками на доменных стенках, границах кристаллитов и интерфейсных областях и в определенной степени изменять свойства структур с пленками сегнетоэлектриков.

С учетом изложенного очевидно, что при исследовании фотозлектрических свойств существенное место должно отводиться характеристикам границ раздела как в сегнетоэлектрической пленке, так и в конденсаторной структуре в целом. Однако анализ литературных данных указывает на недостаточность исследований в этом направлении, их противоречивость, особенно при воздействии облучения в видимой области спектра. Последнее может быть связано с тем, что нанесение слоев и формирование структур проводятся с использованием разных технологических приемов, что не может не сказываться на свойствах сегнетоэлектрических пленок и конденсаторных структур, а следовательно, и на однозначности интерпретации экспериментальных результатов.

Изотермическое затухание фототока в структурах ЦТС с избыточным содержанием свинца. Предлагаемая структурная модель тонких поликристаллических пленок ЦТС, основанная на формировании гетерофазных межзеренных границ, заметно влияющих на электрофизические свойства структур, определяющих процессы временной деградации характеристик и возникновения самополяризованного состояния, позволила сделать предположение о влиянии излучения видимого диапазона на фотоэлектрические свойства исследуемых структур. Последнее, очевидно, строится на том, что оксиды свинца, независимо от структурных модификаций, обладают шириной запрещенной зоны около 2 эВ и максимум фоточувствительности для подобного рода слоев должен находиться в интервале 520...650 нм.

Для проверки этого предположения были синтезированы пленки ЦТС толщиной 200...600 нм, содержащие избыток PbO. При коэффициенте поглощения $10^{-3}...10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и относительно высоком содержании оксида свинца разумно предположить усиление возможного влияния излучения видимого диапазона на структуры с учетом увеличения площади гетерофазных границ раздела и толщины пленки.

Облучение конденсаторных структур с верхним полупрозрачным платиновым электродом проводилось ртутной лампой с использованием стеклянного фильтра, полностью отсекающего ультрафиолетовую часть спектра. Через фиксированные промежутки времени измерялись вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики. Проведенные эксперименты показали, что емкость конденсаторных структур практически не изменяется до некоторой критической дозы облучения, после чего ее значение резко уменьшается. Это, по-видимому, обусловлено особенностями измерительной схемы (цифровой мост Е7-12), когда реактивная составляющая импеданса на частоте 1 МГц становится сопоставимой с его активной составляющей или меньше ее. Что касается токов утечки, то их значение катастрофически возрастает по мере увеличения дозы облучения. Измерение токов утечки при непрерывном облучении образцов видимым светом показало их значительное (до шести порядков) увеличение с достаточно большим временем нарастания фотопроводимости (рис. 3.26).

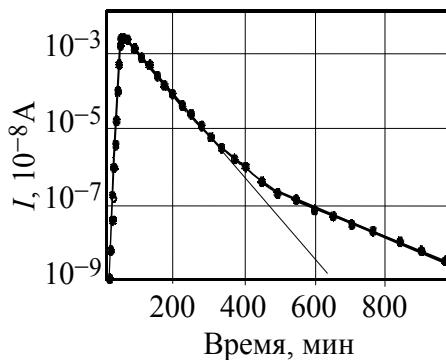


Рис. 3.26. Временная зависимость нарастания фототока при воздействии излучения

При этом следует отметить, что последнее обратно пропорционально интенсивности излучения. После прекращения облучения наблюдался длительный спад фотопроводимости. Подобные долговременные эффекты нарастания и спада фотопроводимости, по-видимому, обусловлены значительной концентрацией глубоких ловушечных центров в материале каналов, ответственных за фоточувствительность структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС. Известно, что параметры такого рода ловушек можно оценить, используя метод изотермического затухания фототока (ИЗТ) совместно с экспериментами по измерению характеристического времени нарастания и спада фотопроводимости в зависимости от температуры. Метод ИЗТ предполагает, что после прекращения фотовозбуждения температура поддерживается постоянной и измеряется время релаксации фототока. Результаты таких экспериментов представлены на рис. 3.26. Если предположить, что время жизни носителей больше времени пролета (в объеме слоя), и пренебречь процессами повторного захвата и рекомбинации, то для зависимости тока от времени (на участке спада фотопроводимости) будет справедливо выражение

$$dJ(t) = \frac{qn_t}{\tau_{\text{осв}}} \frac{x dx}{d},$$

где $\frac{1}{\tau_{\text{осв}}} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$; $\nu = N_{\text{эф}} < \nu \sigma >$; n_t – плотность захваченных носителей; d – толщина пленки. Тогда

$$J(t) = \frac{qn_{t0}d}{2\tau_{\text{осв}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{осв}}}\right).$$

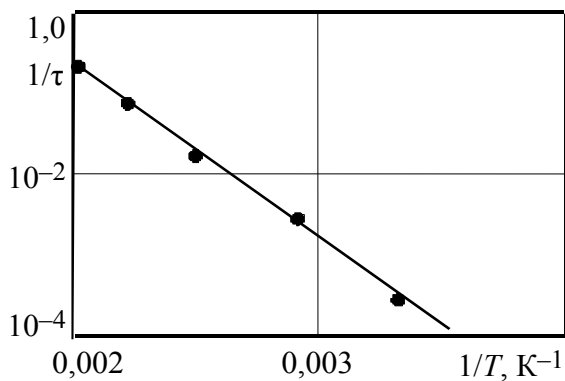


Рис. 3.27. Температурная зависимость времени спада фотопроводимости

Обработка результатов с использованием этого выражения позволяет оценить время нарастания и спада фотопроводимости, которое составляет 100 и 3000 с соответственно. Увеличение температуры образцов приводило к значительному уменьшению времени спада фотопроводимости. Зависимость характеристического времени спада фотопроводимости от температуры приведена на рис. 3.27.

Видно, что зависимость спрямляется в координатах $\ln 1/\tau \sim 1/T$. Это позволяет оценить энергию активации процессов термического освобождения захваченных ловушками носителей, а с учетом времени спада фотопроводимости – концентрацию ловушечных центров.

С использованием зависимостей, приведенных на рис. 3.26 и 3.27, оценивалась плотность и энергия ловушечных центров. Для использованной в экспериментах серии образцов эти значения лежали в области $10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $0,5 \dots 0,7 \text{ эВ}$ соответственно.

Исследование ВАХ подобного рода структур показывает, что их вид аналогичен ВАХ для пленок ЦТС толщиной 100 нм и менее, полученных методом МOCVD. Типичная для данной серии ВАХ в двойном логарифмическом масштабе приведена на рис. 3.28 (кривая 1).

Видно, что ВАХ спрямляется с двумя характерными областями соответственно линейной и степенной зависимостями. Точка перехода от омической проводимости к ТОПЗ сдвигается в область больших значений напряжения и согласно зависимости $U_{\Omega} \sim d^2$. Увеличение показателя степенной зависимости $J \sim U^m$ на участке ВАХ, определяемом токами, ограниченными пространственным зарядом, связано со значительным увеличением концентрации ловушек (более чем на два порядка по значению) в исследуемых образцах.

Измерение ВАХ исследуемых структур после длительной засветки (на участке насыщения фототока) показывает существенное изменение характера зависимости (кривая 2 на рис. 3.28), свойственное транспорту носителей в безловушечном материале, а также для режимов фото-ТОПЗ ($J \sim U^2$). Последнее неудивительно, если принять во внимание, что в процессе длительной засветки (с учетом характерного времени захвата носителей и освобождения ловушек) происходят заполнение ловушек фотогенерированными носителями и реализация безловушечного транспорта.

Фотопроводимость гетерофазных структур ЦТС–РbO–ЦТС. Результаты экспериментальных исследований убедительно показывают, что для образцов, технология которых предусматривает наличие избыточного

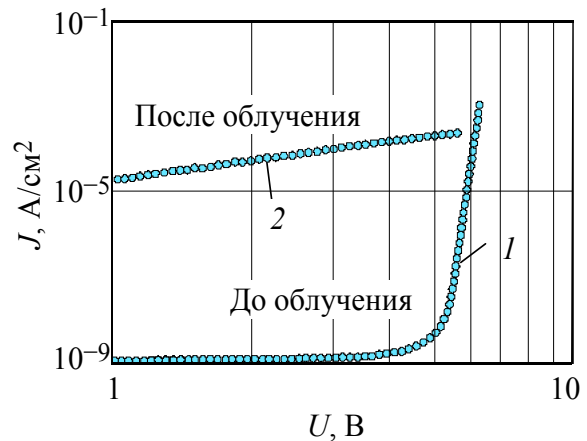


Рис. 3.28. Вольт-амперные характеристики: 1 – темновая и 2 – после 40 мин облучения

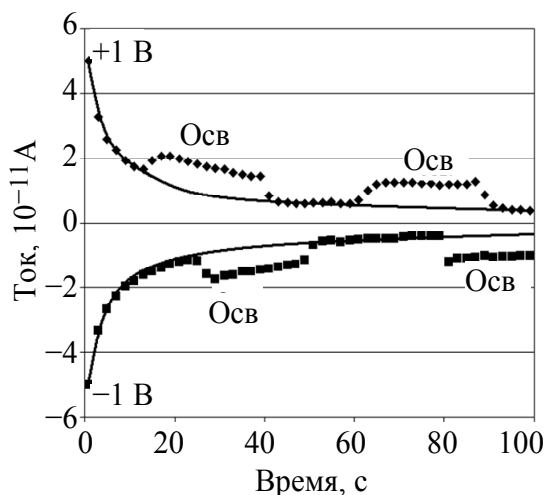


Рис. 3.29. Релаксация темнового и фототока в конденсаторной структуре Pt-PZT-Ir при подаче внешнего напряжения +1 В или -1 В

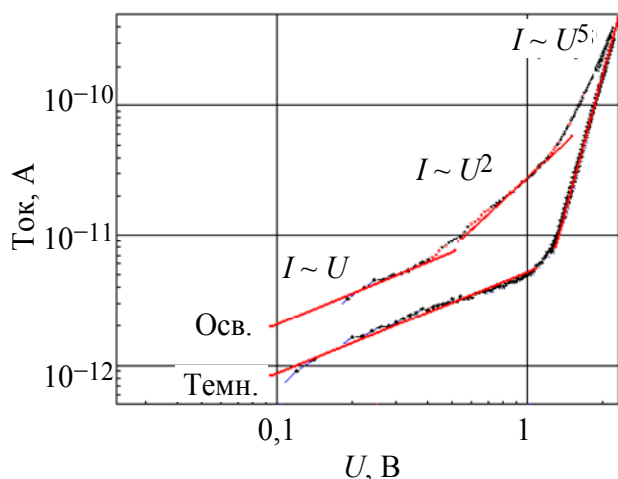


Рис. 3.30. Темновая ВАХ и ВАХ при освещении в видимой области спектра конденсаторной структуры Pt-PZT-Ir

оксида свинца, наблюдается заметное влияние оптического излучения видимого диапазона на характеристики подобных структур. Данный факт позволил обратиться к исследованию фотоэлектрических свойств структур, технология которых не подразумевала заметного содержания избыточного свинца в пленках, а сами образцы отличались значительно меньшими толщинами (менее 100 нм).

Исследования проводились на тонкопленочных конденсаторных структурах с пленками ЦТС, которые были получены методом МОСVD. Облучение осуществлялось галогенной лампой накаливания мощностью 20 Вт с использованием стеклянного фильтра, отсекающего ультрафиолетовую и частично инфракрасную области спектра. Длительность импульсов засветки варьировалась от 1 до 2000 с [89], [90].

Темновые токи и токи, возникающие при воздействии излучения, измерялись как при подаче изменяющейся разности потенциалов на конденсаторную структуру, так и в режиме короткого замыкания. На рис. 3.29 приведены зависимости сквозного тока через конденсаторную структуру, прошедшую процедуру предварительной деполяризации (подача переменного напряжения с уменьшающейся амплитудой) при положительной или отрицательной разности потенциалов между электродами (напряжение 1 В), в условиях периодической импульсной засветки.

Видно, что на фоне спадающей во времени зависимости поляризационного тока (соответствующей полярности) наблюдаются совпадающие по направлению импульсы фотоотклика. Изменение напряжения на кон-

денсаторной структуре приводило к изменению фототока, что отражено на ВАХ (рис. 3.30).

Видно, что в двойном логарифмическом масштабе, в условиях засветки, зависимость тока от напряжения спрямляется с тремя характерными участками: $I \sim U$, $I \sim U^2$ и $I \sim U^5$. Участок зависимости, где ток пропорционален квадрату напряжения, характерен для режима фото-ТОПЗ, когда количество носителей в объеме образца определяется не инжекцией из «омических» контактов, а фотогенерацией. Известно, что характер ВАХ в этом случае, вне зависимости от возможного распределения ловушек по энергиям, характеризуется квадратичной зависимостью тока от напряжения и при экспоненциальном распределении ловушек по энергиям может быть описан выражением [76]

$$J = \frac{9}{8} \mu_p \varepsilon \frac{N_v^{1/l}}{H} \left(\frac{\sigma_{hv} i}{\langle v \sigma \rangle} \right)^{i-1/l} \frac{U^2}{d^3},$$

где i – плотность потока фотонов, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; σ_{hv} – сечение фотоионизации, см^2 ; $l = T_c / T = d \lg J / d \lg U - 1$; H – плотность ловушечных центров; $\langle v \sigma \rangle$ – коэффициент захвата электронов; d – толщина пленки.

На этом же рисунке для сравнения приведена ВАХ темнового тока. Видно, что при низком уровне инжекции, когда носители, захваченные на ловушечные уровни, могут освобождаться под действием света, наблюдается возрастание тока при освещении. Увеличение уровня инжекции с ростом разности потенциалов между электродами приводит к относительному уменьшению доли оптически освобожденных носителей (превалирует термическое освобождение), и вольт-амперные характеристики фото- и темнового токов сливаются. Отметим, что напряжение, при котором это происходит, превышает значение потенциала, соответствующего переходу к режиму ТОПЗ при отсутствии освещения.

Приведенные ранее закономерности, свойственные фотопроводимости структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС в видимой области спектра, включая характерный вид ВАХ, позволяют утверждать, что наблюдаемые эффекты определяются наличием тонких межзеренных слоев оксида свинца, формируемых в процессе синтеза пленок. Именно наличие такого рода гетерофазных межзеренных границ в пленках, оказывающих определяющее влияние на процессы временной деградации структур, и обуславливает их фоточувствительность.

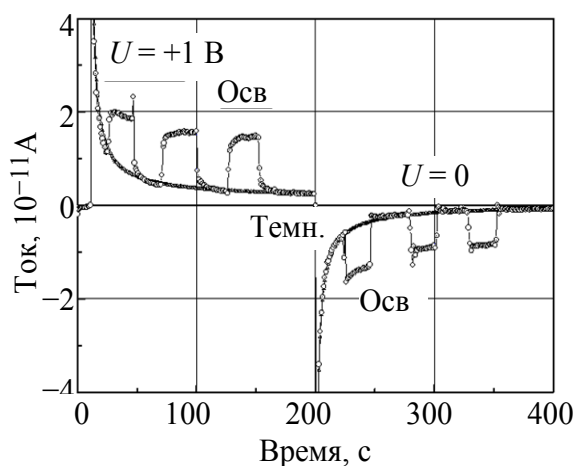


Рис. 3.31. Релаксация темнового и фототока в конденсаторной структуре Pt–PZT–Ir при положительном внешнем напряжении 1 В, приложенном к структуре (левая часть), и после выключения смещения и короткого замыкания внешней цепи (правая часть)

Измерение фотоотклика в режиме короткого замыкания проводилось следующим образом. На образцы подавалось поляризующее напряжение определенной амплитуды и полярности, и регистрировалась типичная зависимость поляризационного тока от времени. Импульсная засветка образца приводила к появлению на фоне ниспадающей кривой характерных импульсов фотоотклика структуры, совпадающих по направлению с пиротоком. После выдержки под

напряжением электроды структур закорачивались через наноамперметр, при этом измерялся ток деполяризации, на фоне которого при периодическом освещении наблюдались импульсы фотоотклика обратной полярности (по отношению к предыдущему случаю). Результаты подобных экспериментов представлены на рис. 3.31.

Режим короткого замыкания реализован после отметки 200 с на оси абсцисс, и принципиально, что направление фототока в этом случае совпадает с направлением вектора поляризации, очевидно, направленного противоположно поляризующему полю. Длительность импульсов засветки варьировалась в широких пределах (до 2000 с), чтобы исключить возможное наложение на регистрируемый сигнал коротких импульсов пиротока. Тот факт, что амплитуда импульсов фототока при приложенном поляризующем напряжении больше, чем в режиме короткого замыкания, в этом контексте представляется вполне естественным, поскольку значение вектора остаточной поляризации очевидно меньше, чем вектора напряженности поля поляризации (при приложении разности потенциалов между электродами структуры). Изложенное иллюстрируется рис. 3.32, где показано направление движения носителей и его изменение в зависимости от режимов проведения измерений фототока.

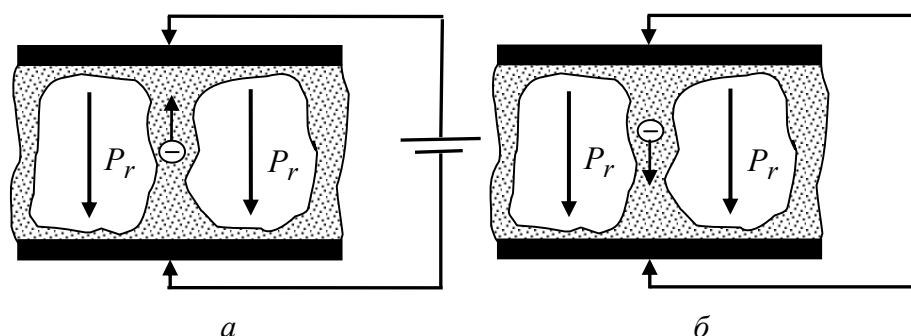


Рис. 3.32. Направление движения носителей заряда в конденсаторной структуре с пленкой ЦТС: *а* – в условиях засветки при подаче напряжения и *б* – в режиме короткого замыкания

Видно, что в режиме короткого замыкания направление движения носителей совпадает с направлением вектора остаточной поляризации. Более того, измерение фототока в зависимости от значения вектора остаточной поляризации (изменяемой поляризующим напряжением) показало однозначную связь между ними. В подтверждение этого на рис. 3.33 приведены основная кривая поляризации тонкопленочной структуры с пленкой ЦТС (*а*) и соответствующая ей зависимость фототока короткого замыкания от значения остаточной поляризации (*б*). Совпадение этих кривых (ход зависимостей) позволяет предположить, что электродвижущей силой, действующей на фотогенерированные в межзеренной границе носители заряда, является остаточная поляризация сегнетоэлектрической матрицы. Генерация избыточных носителей под действием света приводит к изменению состояния системы, выводя ее из равновесия. Нарушение баланса внутреннего поля в сегнетоэлектрике и поля экранирующих зарядов и является, по-видимому, движущей силой, приводящей к появлению тока во внешней короткозамкнутой цепи.

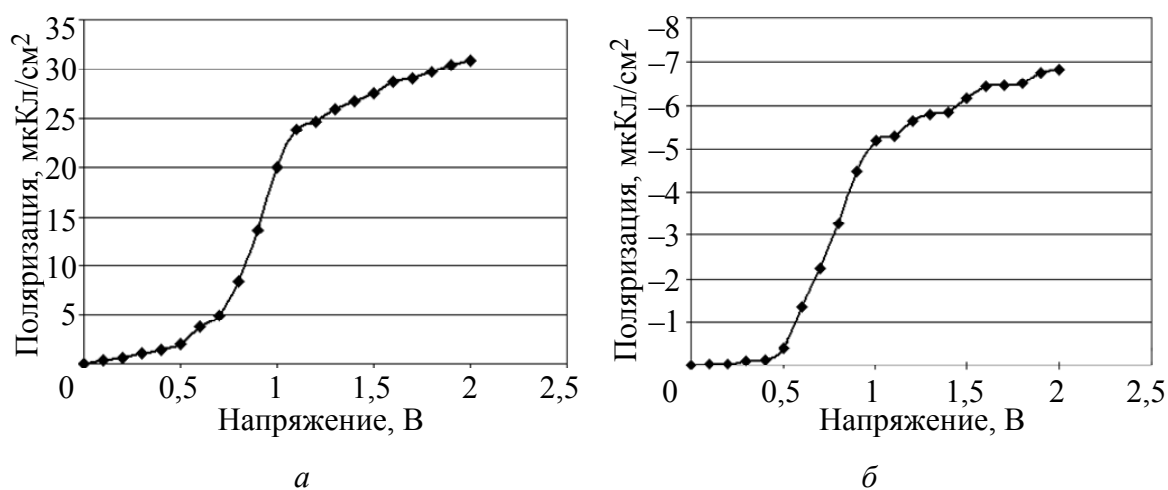


Рис. 3.33. Основная кривая поляризации конденсаторной структуры с пленкой ЦТС (*а*) и зависимость фототока короткого замыкания от поляризующего напряжения (*б*)

Проведенный цикл исследований фотоэлектрических свойств конденсаторных структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС намечает пути возможного использования таких структур в качестве энергонезависимых датчиков излучения в видимом диапазоне спектра, а также дает возможность предложить метод считывания информации из сегнетоэлектрической ячейки памяти по значению и направлению фототока.

Исследование структур на основе тонких поликристаллических пленок селенида и цирконата-титаната свинца, формирование которых предусматривает высокотемпературный отжиг в кислородсодержащей среде, показал, что подход, основанный на представлении о гетерофазных границах раздела, позволяет с общих позиций анализировать механизмы электронного транспорта, фотопроводимости, изменения параметров структур при внешних воздействиях. Процессы сорбции кислорода, приводящие к зарядке межзеренной границы, оказывают существенное, а иногда определяющее влияние на свойства тонких поликристаллических пленок сложных полупроводниковых и диэлектрических соединений.

Электронный транспорт в поликристаллических пленках селенида свинца лимитируется потенциальными барьерами на гетерофазных межзеренных границах и определяется процессами туннелирования и надбарьерной эмиссии. Адсорбция кислорода на поверхность оксидной фазы межзеренной границы определяет высоту потенциального барьера для электронов и дырок, а следовательно, тип проводимости, вид ВАХ и фоточувствительность структур. Десорбция кислорода (низкотемпературный прогрев в вакууме) инвертирует тип проводимости тонкого межзеренного слоя оксида свинца, вызывая тем самым изменение отношения высот потенциальных барьеров для электронов и дырок, положения уровня Ферми в объеме кристаллита и, как следствие, увеличение проводимости гетерофазной структуры, линейность ВАХ и отсутствие фоточувствительности.

Сквозная проводимость (токи утечки) тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов определяется электронным транспортом по межзеренному оксиду свинца с неравномерным распределением ловушек по энергиям и удовлетворительно описывается в рамках механизма ТОПЗ.

Процесс временной деградации конденсаторных структур (уменьшение переключающегося под действием электрического поля заряда) на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС определяется модификацией во

времени элементного и фазового состава границ раздела, приводящей к закреплению поляризации на заряженной межзеренной границе (уменьшение переключающегося объема) вследствие сорбции на нее кислорода.

Фотопроводимость структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС в видимом диапазоне оптического излучения обусловлена фотогенерацией носителей в гетерофазных границах раздела, содержащих оксид свинца. Транспорт неравновесных носителей определяется ТОПЗ при двойной инжекции в материале с высокой концентрацией ловушек и характеризуется квадратичным законом зависимости фототока от потенциалов на электродах конденсаторной структуры.

Все эти проявления носят, на взгляд автора, общий характер, обусловленный ролью гетерофазных границ раздела в наноструктурированных пленках.

Исследование структур на основе тонких поликристаллических пленок селенида и цирконата-титаната свинца, формирование которых предусматривает высокотемпературный отжиг в кислородсодержащей среде, показал, что подход, основанный на представлении о гетерофазных границах раздела, позволяет с общих позиций анализировать механизмы электронного транспорта, фотопроводимости, изменения параметров структур при внешних воздействиях. Процессы сорбции кислорода, приводящие к зарядке межзеренной границы, оказывают существенное, а иногда определяющее влияние на свойства тонких поликристаллических пленок сложных полупроводниковых и диэлектрических соединений.

Электронный транспорт в поликристаллических пленках селенида свинца лимитируется потенциальными барьерами на гетерофазных межзеренных границах и определяется процессами туннелирования и надбарьерной эмиссии. Адсорбция кислорода на поверхность оксидной фазы межзеренной границы определяет высоту потенциального барьера для электронов и дырок, а следовательно, тип проводимости, вид ВАХ и фоточувствительность структур. Десорбция кислорода (низкотемпературный прогрев в вакууме) инвертирует тип проводимости тонкого межзеренного слоя оксида свинца, вызывая тем самым изменение отношения высот потенциальных барьеров для электронов и дырок, положения уровня Ферми в объеме кристаллита и, как следствие, увеличение проводимости гетерофазной структуры, линейность ВАХ и отсутствие фоточувствительности.

Сквозная проводимость (токи утечки) тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов определяется электронным транспортом по межзерен-

ному оксиду свинца с неравномерным распределением ловушек по энергиям и удовлетворительно описывается в рамках механизма ТОПЗ.

Процесс временной деградации конденсаторных структур (уменьшение переключающегося под действием электрического поля заряда) на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС определяется модификацией во времени элементного и фазового состава границ раздела, приводящей к закреплению поляризации на заряженной межзеренной границе (уменьшение переключающегося объема) вследствие сорбции на нее кислорода.

Фотопроводимость структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС в видимом диапазоне оптического излучения обусловлена фотогенерацией носителей в гетерофазных границах раздела, содержащих оксид свинца. Транспорт неравновесных носителей определяется ТОПЗ при двойной инжекции в материале с высокой концентрацией ловушек и характеризуется квадратичным законом зависимости фототока от потенциалов на электродах конденсаторной структуры.

Все эти проявления носят, на взгляд автора, общий характер, обусловленный ролью гетерофазных границ раздела в наноструктурированных пленках.

Список литературы к гл. 3

1. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимический синтез пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
3. Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И. Самокомпенсация электрически активных примесей // ФТП. 1994. Т. 28, вып. 3. С. 369–384.
4. Левченко В. И., Постнова Л. И., Дикарева В. В. Некоторые особенности адсорбции кислорода пленками сульфида свинца // ФТП. 1987. Т. 21, вып. 3. С. 57.
5. Электронно-зондовая диагностика процессов образования металлооксидов в тонких пленках соединений A^4B^6 / В. А. Ильин, А. А. Петров, М. С. Писаревский и др. // Тр. XVIII совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Таганрог: Изд-во ТГПУ им. А. Н. Толстого, 2001. С. 212–214.
6. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6 . М.: Наука, 1975. 195 с.

7. Поповкин Б. А., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Изучение термодинамического разложения селената и селенита свинца // ЖНХ. 1967. Т. 5, вып. 10. С. 261–264.
8. Simmons J. G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin // J. Appl. Phys. 1963. 34. P. 1793–1803.
9. Simmons J. G. Potential barriers and emission-limited current flow between closely spaced parallel metal electrodes // J. Appl. Phys. 1963. 34. P. 2581–2590.
10. Stratton R. Theory of field emission from semiconductors // Phys. Rev. 1962. 125. P. 67–82.
11. Pitelli E. Tunnel emission into an insulation film with traps // Solid-State Electron. 1963. 6. P. 667–710.
12. Извозчиков В. А., Тимофеев О. А. Фотопроводящие оксиды свинца в электронике. Л.: Энергия, 1979.
13. Mott N. F. On the transition to metallic conduction in semiconductors // Can. J. Phys. 1956. 34. P. 1356–1358.
14. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках / под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М.: Мир, 1969.
15. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / А. С. Валеев, Б. Н. Дягилев, А. А. Львович и др. // Электронная промышленность. 1994. № 6. С. 75–79.
16. Paz de Araujo C. A., Taylor G. W. Integrated ferroelectrics // Ferroelectrics. 1991. Vol. 116. P. 215–228.
17. Gerlach G., Suchaneck G. Properties of sputter and sol-gel deposited PZT thin films for sensor and actuator applications: preparation, stress and space charge distribution, self poling // Ferroelectrics. 1999. Vol. 230. P. 109–114.
18. Scott J. F. The physics of ferroelectric ceramic thin films for memory applications // Ferroelectric Rev. 1998. Vol. 1, № 1. P. 1–129.
19. Storage and erasure of optical information in Pt-PZT-SnO₂ thin film structures / P. V. Afanasjev, V. P. Afanasjev, D. Yu. Bulat et al. // Ferroelectrics. 2005. Vol. 318. P. 35–40.
20. Косцов Э. Г. Тонкопленочные пьезоэлектрические приемники излучения // Микроэлектроника и полупроводниковые приборы: сб. статей. Вып. 10. М.: Радио и связь, 1989. С. 51–66.
21. Petrovsky V. I., Sigov A. S., Vorotilov K. A. Microelectronic applications of ferroelectric films // Integrated Ferroelectrics, 1993. Vol. 3. P. 59–68.

22. Ferroelectric thin films in integrated microelectronic devices / J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo, L. D. Mc. Millan et al. // *Ferroelectrics*. 1992. Vol. 133. P. 47–61.
23. Wu S. Y. A new ferroelectric memory device, metall-ferroelectric-semiconductor transistor // *IEEE Trans. Electron Devices*. 1974. V. ED-21, № 8. P. 499–504.
24. Технология, свойства и применение сегнетоэлектрических пленок и структур на их основе / под ред. В. П. Афанасьева, А. В. Козырева. СПб.: ООО «Техномедиа»; Элмор, 2007.
25. Сигов А. С. Сегнетоэлектрические тонкие пленки в микроэлектронике // *Соросовский образовательный журнал*. 1996. № 10. С. 83–91.
26. Metal-organic chemical vapor deposition of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films for high-density ferroelectric random access memory application / J. K. Lee, J. M. Ku, C. R. Cho et al. // *J. of Semiconductor Technology and Science*. 2002. Vol. 2, № 3. P. 205–212.
27. Scott J. F., Pouligny B. Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films. II. Fatigue and space-charge effects // *J. Appl. Phys.* 1988. 64. P. 1547.
28. Nanoscale imaging of domain dynamics and retention in ferroelectric thin films / A. Gruverman, H. Tokumoto, A. S. Prakash et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. 71. P. 3492.
29. Direct observation of region by region suppression of the switchable polarization (fatigue) in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film capacitors with Pt electrodes / E. L. Colla, S. Hong, D. V. Taylor et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. 72. P. 2763.
30. Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories / J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick et al. // *J. Appl. Phys.* 1991. 70. P. 382.
31. Mills G., Gordon M. S., Metiu H. Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au(111) surface: The role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap // *J. Chem. Phys.* 2003. 118. P. 4198.
32. Brennan C. Model of ferroelectric fatigue due to defect domain interactions // *Ferroelectrics*. 1993. 150. P. 199.
33. Arlt G., Neumann H. Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence // *Ferroelectrics*. 1988. 87. P. 109.
34. Vacancy ordering in reduced barium titanate / D. I. Woodward, I. M. Reaney, G. Y. Yang et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. 84. P. 4650.

35. Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features / A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. L. Colla et al. // *J. Appl. Phys.* 2001. 90. P. 1387.
36. Dawber M., Rabe K. M., Scott J. F. Physics of thin-film ferroelectric oxides // *Cond. Mat.* 2005. Vol. 1. P. 1–47.
37. Влияние условий формирования тонкопленочной системы: диэлектрическая подложка-платина-цирконат-титанат свинца на структуру, состав и свойства пленок цирконата-титаната свинца / В. П. Афанасьев, С. В. Богачев, Н. В. Зайцева и др. // *ЖТФ*. 1996. Т. 66, вып. 6. С. 160–169.
38. Watanabe H., Minara T., Paz de Araujo C. A. Device effects of various Zr/Ti ratios of PZT thin films prepared by sol-gel method // *Integrated Ferroelectrics*. 1992. Vol. 1. P. 293–304.
39. Glinchuk M. D., Morosovska A. N. Ferroelectric thin film self-polarization induced by mismatch effect // *Ferroelectrics*. 2005. Vol. 317. P. 125–133.
40. Electrical characteristics of 25 nm Pb(Zr,Ti)O₃ thin films grown on Si by metalorganic chemical vapor deposition / C. H. Lin, P. A. Friddle, X. Lu et al. // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88, № 4. P. 2157–2159.
41. Asymmetrical leakage currents as a possible origin of the polarization offsets observed in compositionally graded ferroelectric films / R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, G. Le Rhun // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. P. 5583–5591.
42. Structural, ferroelectric and optical properties of PZT thin films / S. K. Pandeya, A. R. Jamesa, R. Ramana et al. // *Physica B*. 2005. Vol. 369. P. 135–142.
43. Characteristics of Pt/SrTiO₃/Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O₃/SrTiO₃/Si ferroelectric gate oxide structure / D. S. Shin, S. T. Park, H. S. Choi et al. // *Thin solid films*. 1999. Vol. 354. P. 251–255.
44. Scott J. F. The physics of ferroelectric ceramic thin films for memory applications // *Ferroelectric Rev.* 1998. Vol. 1, № 1. P. 1–129.
45. Shottky barrier effects in the electronic conduction of sol-gel derived lead zirconate titanate thin film capacitors / Y. S. Yang, S. J. Lee, S. H. Kim et al. // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. P. 5005–5011.
- 46 Tybell T., Ahn C. H., Triscone J. M. Ferroelectricity in thin perovskite films // *Appl. Phys. Letters*. 1999. Vol. 75, № 6. P. 9.
47. Trap Charge Density at Interfaces of MOCVD Pt(Ir)/PZT/Ir(Ti/SiO₂/Si) Structure / L. Delimova, I. Grekhov, D. Mashovets et al. // *Proc. of MRS2005 Fall Meeting*, V. 902E. P. 10–27.

48. Thickness dependence of structural and electrical properties in epitaxial lead zirconate titanate films / V. Nagarjan, I. G. Jenkins, S. P. Alpay et al. // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86, № 1. P. 595–602.
49. Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba, Sr)TiO₃ thin films / C. S. Hwang, B. T. Lee, C. S. Kang et al. // *Appl. Phys. Letters*. 1999. Vol. 85, № 1. P. 287–295.
50. Берман Л. С., Титков И. Е. Структурные дефекты на границе раздела сегнетоэлектрик-полупроводник // *ФТП*. 2004. Т. 38, вып. 6. С. 710–715.
51. Structural characteristics of ferroelectric phase transformations in single-domain epitaxial films / S. P. Alpay, I. B. Misirlioglu, A. Sharma, Z. G. Ban // *Appl. Phys. Letters*. 2004. Vol. 95, № 12. P. 8118–8123.
52. Self-polarized PZT thin films: deposition, characterization and application / G. Suchanek, T. Sandner, A. Deineka et al. // *Ferroelectrics*. 2004. Vol. 289. P. 309–316.
53. Discharging current-voltage characteristics of ferroelectric thin films / S. H. Paek, J. Won, K. S. Lee et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 35. P. 5757.
54. Ferroelectricity in thin perovskite films / M. Alguero, M. L. Calzada, L. Pardo et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 19. P. 1481.
55. Thick-film printing of PZT onto silicon / S. U. Chung, J. W. Kim, G. H. Kim et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 36. P. 4386.
56. Fabrication and Electrical Characterization of Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt Capacitors for Ultralarge-Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Applications / S. O. Park, C. S. Hwang, H. J. Cho et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 35. P. 1548.
57. Thickness Dependence of the Electrical Properties for PZT Films / S. H. Lee, H. J. Joo, J. P. Kim et al. // *Journal of the Korean Physical Society*. 1999. Vol. 35. P. S1172–S1175.
58. Thickness and erbium doping effects on the electrical properties of lead zirconate titanate thin films / M. Es-Souni, N. Zhang, S. Iakovlev, C.-H. Solterbeck // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 440. P. 26–34.
59. Scott J. F. *Ferroelectric Memories*. Berlin: Springer, 2000. P. 79–94.
60. Stolichnov I., Tagantsev A. Space-charge influenced-injection model for conduction in Pb(ZrTi)O₃ thin films // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. P. 3216.
61. Ageing of Thin-Film Capacitor Structures Based on PZT / L. A. Delimova, I. V. Grekhov, D. V. Mashovets et al. // *The 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-8)*. Tsukuba, 15–19 may 2006. P. 35.

62. Effect of interfaces on the properties of polycrystalline thin-film PZT ferroelectric capacitors / L. A. Delimova, I. V. Grekhov, D. V. Mashovets et al. // Abstracts of MRS2006 Fall Meeting, Nov. 27 – Dec. 1, 2006. Boston, MA. P. 607.

63. Nagarajan V., Jenkins I. G., Alpay S. P. Thickness dependence of structural and electrical properties in epitaxial lead zirconate titanate films // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86, № 1. P. 595–603.

64. Constant-current study of dielectric breakdown of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ferroelectric film capacitors / I. Stolichnov, A. Tagantsev, N. Setter et al. // Integrated Ferroelectrics. 2001. Vol. 32. P. 45–54.

65. Resistive switching in metal–ferroelectric–metal junctions / R. Contreras, J. H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser // Appl. Phys. Letter. 2003. 83. P. 4595.

66. Scott J. F. Dielectric breakdown in high- ϵ films for ulsi DRAMs: III. Leakage current precursors and electrodes // Integr. Ferroelectr. 1995. Vol. 9. P. 10.

67. Zheng L., Lin C., Ma T.-P. Current – voltage characteristic of asymmetric ferroelectric capacitors // J. Phys. D. 1996. Vol. 29. P. 457.

68. Fabrication and Electrical Characterization of $\text{Pt}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ Capacitors for Ultralarge-Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Applications / S. O. Park, C. S. Hwang, H.-J. Cho et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. Part 1. Vol. 35. P. 1548.

69. Interface potential barrier height and leakage current behavior of $\text{Pt}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ capacitors fabricated by sputtering process / C. S. Hwang, B. T. Lee, S. O. Park et al. // Integr. Ferroelectr. 1996. Vol. 13. P. 157.

70. Dey S., Lee J.-J., Alluri P. Electrical Properties of Paraelectric $(\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28})\text{TiO}_3$ Thin Films with High Linear Dielectric Permittivity: Schottky and Ohmic Contacts // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. Part 1. Vol. 34. P. 3142.

71. Dietz G. W., Waser R. Charge Injection into SrTiO_3 Thin Films // Thin Solid Films. 1997. Vol. 53. P. 299.

72. Scott J. F. Electrode-dielectric interface in thin-film DRAMs for ULSI // Integr. Ferroelectr. 1994. Vol. 5. P. 103.

73. Waser R. M. Dielectric analysis of intergrated ceramic thin film capacitors // Integr. Ferroelectr. 1997. Vol. 15. P. 39.

74. Фоменко В. С., Подчерняева И. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М.: Атомиздат, 1975.

75. Metallization induced band bending of $\text{SrTiO}_3(100)$ and $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ / M. Copel, P. R. Duncombe, D. A. Neumayer et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 3227.

76. Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba,Sr)TiO₃ thin films / C. S. Hwang, B. T. Lee, C. S. Kang et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85, № 1. P. 342.

77. Electrode influence on the charge transport through SrTiO₃ thin films / Dietz G. W., Antpijhl W., Klee M., Waser R. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 15.

78. Dielectric breakdown in high- ϵ films for ULSI DRAMs / J. E. Scott, B. M. Melnick, L. D. McMillan, C. A. Paz de Aurajo // Integr. Ferroelectrics. 1993. Vol. 3. P. 259.

79. Characterization of conduction in PZT thin films produced by laser ablation deposition / X. Chen, A. I. Kingon, L. Mantese et al. // Integr. Ferroelectrics. 1993. Vol. 3. P. 355.

80. Shottky barrier effects in the electronic conduction of sol-gel derived lead zirconate titanate thin film capacitors / Y. S. Yang, S. J. Lee, S. H. Kim et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 5005–5011.

81. Influence of Pt heterostructure bottom electrodes on SrBi₂Ta₂O₉ thin film properties / S.-H. Kim, D. J. Kim, J.-P. Maria, A. I. Kingon // Appl. Phys. Letter. 2000. Vol. 76. P. 24.

82. Leakage Current Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Films on Doped (Ba,Sr)RuO₃ electrodes / B. S. Kim, S. H. Oh, S. Y. Son et al. // J. of the Korean Physical Society. 2002. Vol. 41, № 2. P. 227–231.

83. Joo J. H., Seon J. M. Improvement of leakage currents of Pt/(Ba,Sr)TiO₃ / Pt capacitors // Appl. Phys. Letter. 1997. Vol. 70. P. 1231.

84. Suppression of leakage current in Ce-doped Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ thin films controlled by different leakage mechanisms / S. Y. Wang, C. C. Wang, S. Y. Dai et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4116.

85. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 413 с.

86. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках PZT / В. К. Ярмаркин, Б. М. Гольцман, М. М. Казанин, В. В. Леманов // ФТТ. 2000. Т. 42, вып. 3. С. 511–516.

87. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики – полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.

88. Brody P. S., Rod B. J. Photovoltages in ferroelectric films // Integr. Ferroelectrics. 1992. Vol. 2. P. 235–245.

89. Simmons J. G., Taylor G.W. High-field isothermal currents and thermally stimulated currents in insulators having discrete trapping levels // Phys. Rev. 1972. B5. P. 1619–1629.

90. Origin of photoresponse in heterophase ferroelectric Pt/Pb(ZrTi)O₃/Ir capacitors / L. A. Delimova, V. S. Yuferev, I. V. Grekhov et al. // Appl. Phys. Letter. 2007. Vol. 91. P. 3.

Глава 4. ЭФФЕКТЫ ФОТОПАМЯТИ В МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Эффект фотопамяти в аморфных оксидах переходных металлов

В процессе изучения электронных свойств аморфных оксидов тантала и ниобия в субмикронных слоях, полученных методом электрохимического оксидирования металлов [1]–[3], было замечено, что в области инфразвуковых частот зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты $\text{tg}\delta(\omega)$ изменяет характер и эволюционирует с течением времени после прекращения воздействия излучения [4]–[6]. Если в исходном состоянии зависимость $\text{tg}\delta(\omega)$ монотонна (кривая 1 на рис. 4.1), то после оптического возбуждения в спектральной области собственного поглощения зависимость $\text{tg}\delta(\omega)$ обнаруживает максимум, который с течением времени после облучения смещается в область более низких частот и возрастает по величине (кривые 2–4 на рис. 4.1). Кроме того, величина максимального значения измеряемой величины ($\text{tg}\delta_{\text{max}}$) возрастает с уменьшением толщины диэлектрика.

Обнаруженный эффект фотопамяти находит объяснение в рамках модели, предполагающей, что в приповерхностном слое оксида толщиной ~ 10 нм, в котором в соответствии с коэффициентом поглощения металлооксида под воздействием оптического возбуждения происходит генерация неравновес-

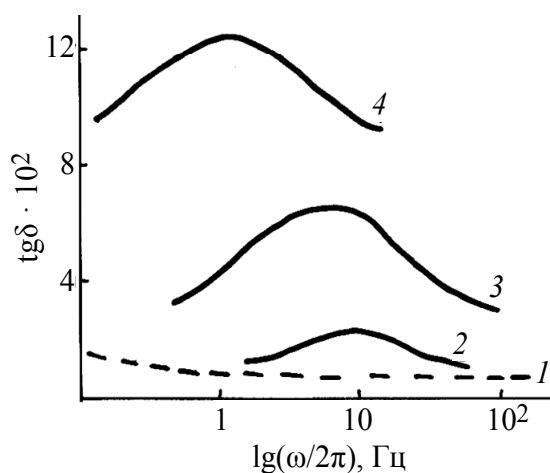


Рис. 4.1. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь аморфного оксида тантала: 1 – в исходном состоянии; подвергнутого воздействию ультрафиолетового излучения в различные моменты наблюдения после прекращения облучения: 2 – 30 мин; 3 – 17 ч; 4 – 22 ч

ных носителей заряда, последние захватываются на локализованные состояния в запрещенной зоне оксида, в результате чего диэлектрик становится двухслойным по проводимости. В условиях прыжкового переноса заряда приповерхностная область с фотоиндуцированными носителями заряда обладает значительно более высокой проводимостью, чем внутренняя, свободная от неравновесных носителей заряда, область. Возникающая в диэлектрике неоднородность по проводимости и является, по-видимому, физической причиной изменения характера частотной зависимости $\text{tg}\delta(\omega)$, по сравнению с «тем-

новой» частотной зависимостью, а наблюдаемая эволюция частотной зависимости $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ со временем обусловлена диффузией или дрейфом (в электрическом поле) электронного пакета вглубь диэлектрика.

Перейдем к математическому описанию предлагаемой модели эффекта фотопамяти [7]–[8]. Рассматривается следующая модель.

Плоский образец диэлектрика толщиной d подвергается воздействию облучения, создающего избыточные носители заряда вблизи одной из поверхностей $x = 0$; толщина обогащенного фотоиндуцированного носителями заряда слоя $d_1 < d$. Далее облучение прекращается, и образовавшийся электронный пакет после захвата электронов на локализованные состояния за счет диффузии или дрейфа начинает распространяться по направлению к противоположной поверхности образца $x = d$. Контакт диэлектрика с электродом на облучаемой поверхности считается для электронов блокирующим, так что они не могут покинуть образец.

Определяются активная и реактивная составляющие проводимости как функции частоты переменного поля $\operatorname{Re}\gamma(\omega) \equiv \gamma'$ и $\operatorname{Im}\gamma(\omega) \equiv \gamma''$ в различные моменты времени после облучения и производная от них величина $\operatorname{tg}\delta(\omega, t) = \frac{\gamma'(\omega, t)}{\gamma''(\omega, t)}$. Учитывая предпосылки модели, можно полагать, что эволюция частотной зависимости $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ со временем зависит от диффузионного расплывания пакета и несет информацию о коэффициенте диффузии и подвижности носителей заряда (см. далее).

Предположим, что электрические свойства материала с неравновесными носителями заряда в рассматриваемой ситуации меняются в пространстве не слишком быстро, так что можно ввести понятие локальной электрической проводимости:

$$\gamma(\omega, x) = \gamma'(\omega, x) + i\gamma''(\omega, x). \quad (4.1)$$

Интегральная проводимость образца в рассматриваемом случае определяется следующим выражением:

$$\gamma^{-1}(\omega) = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dx}{\gamma'(\omega) + i\gamma''(\omega)}. \quad (4.2)$$

При этом предполагается, что скорость эволюции электронного пакета достаточно мала для того, чтобы можно было использовать квазистатическое приближение, и обе части (4.2) зависят от времени наблюдения t .

Дальнейший расчет определяется конкретной зависимостью γ' и γ'' от координаты x . Рассмотрим простейшую двухслойную модель, полагая, что при $0 < x < d_1$ $\gamma' \equiv \gamma'_1$ и $\gamma'' \equiv \gamma''_1$, а при $d_1 < x < d$ $\gamma' \equiv \gamma'_2$ и $\gamma'' \equiv \gamma''_2$. Параметры d_1 , $\gamma'_{1,2}$ и $\gamma''_{1,2}$ зависят, разумеется, от времени наблюдения t . Вопрос о зависимости результатов наблюдения от формы пакета обсуждается ниже.

Выражение для $\text{tg}\delta$ в рассматриваемой модели двухслойного диэлектрика имеет вид:

$$\text{tg}\delta = \frac{d_1\gamma'_1\left[(\gamma'_2)^2 + (\gamma''_2)^2\right] + d_2\gamma'_2\left[(\gamma'_1)^2 + (\gamma''_1)^2\right]}{d_1\gamma''_1\left[(\gamma'_2)^2 + (\gamma''_2)^2\right] + d_2\gamma''_2\left[(\gamma'_1)^2 + (\gamma''_1)^2\right]}, \quad (4.3)$$

где $d_2 = d - d_1$ – толщина свободного от избыточных носителей заряда слоя диэлектрика.

Как известно, в условиях прыжкового переноса заряда величины $\gamma'_{1,2}$ зависят от ω , начиная с очень низких частот. Вместе с тем частотная зависимость прыжковой проводимости начинается с тем более высоких частот, чем выше статическая проводимость диэлектрика. Поэтому далее будем полагать, что проводимость обогащенной неравновесными носителями заряда области от частоты не зависит и равна статической проводимости. Зависимость же $\gamma'_2(\omega)$ должна быть существенной, но поскольку в свободной от фотоиндуцированных носителей заряда $\gamma'_2 \ll \gamma'_1$ величину γ'_2 в конце расчета можно устремить к нулю, для простоты мы временно положим ее также не зависящей от частоты. Реактивные составляющие проводимостей слоев примем равными их поляризационным составляющим.

В этом приближении частотная зависимость $\text{tg}\delta(\omega)$ принимает вид:

$$\text{tg}\delta = \frac{1}{f} \frac{a_2 + b_2 f^2}{a_1 + b_1 f^2}, \quad (4.4)$$

где

$$\begin{aligned} a_1 &= 2\pi \left[d_1 \varepsilon_1 (\gamma'_2)^2 + d_2 \varepsilon_2 (\gamma'_1)^2 \right], \\ a_2 &= d_1 \gamma'_1 (\gamma'_2)^2 + d_2 \gamma'_2 (\gamma'_1)^2, \\ b_1 &= 8\pi^3 \left[d_1 \varepsilon_1 \varepsilon_2^2 + d_2 \varepsilon_2 \varepsilon_1^2 \right], \\ b_2 &= \pi^2 \left[d_1 \gamma'_1 \varepsilon_2^2 + d_2 \gamma'_2 \varepsilon_1^2 \right]. \end{aligned}$$

Здесь $f = \frac{\omega}{2\pi}$, ε_1 и ε_2 – абсолютные диэлектрические проницаемости слоев диэлектрика, которые в силу фотодиэлектрического эффекта могут быть различны.

На рис. 4.2 приведен график зависимости $\text{tg}\delta(f)$, соответствующий (4.4).

Такая зависимость с минимумом и максимумом имеет место в области параметров задачи, когда

$$\frac{a_1}{b_1} > 9 \frac{a_2}{b_2}. \quad (4.5)$$

Если это неравенство не выполняется, $\text{tg}\delta$ с ростом частоты монотонно падает.

Характерные точки на кривой $\text{tg}\delta(\omega)$ имеют следующие координаты:

$$f_{\max} = \sqrt{\frac{a_1}{b_1}}; \quad \text{tg}\delta_{\max} = \frac{b_2}{2\sqrt{a_1 + b_1}}; \quad (4.6)$$

$$f_{\min} = \sqrt{\frac{a_2}{b_2}}; \quad \text{tg}\delta_{\min} = \frac{2\sqrt{a_2 b_2}}{a_1}. \quad (4.7)$$

Наиболее важным в плане объяснения экспериментальной ситуации является случай, когда проводимость обогащенной неравновесными носителями заряда области намного выше, чем проводимость области, свободной от них, а толщина области обогащения мала по сравнению с полной толщиной образца, т. е. $\gamma'_1 \gg \gamma'_2$; $d_1 \ll d$; $d_1 \gamma'_1 \gg d_2 \gamma'_2$.

В этом случае (4.6) и (4.7) приобретают вид:

$$f_{\max} = \frac{\gamma'_1}{2\pi\varepsilon_1}; \quad \text{tg}\delta_{\max} = \frac{d_1\varepsilon_2}{2d\varepsilon_1}; \quad (4.8)$$

$$f_{\min} = \frac{1}{2\pi\varepsilon_2} \sqrt{\frac{\gamma'_2 \gamma'_1 d_2}{d_1}}; \quad \text{tg}\delta_{\min} = 2 \sqrt{\frac{\gamma'_2 d_1}{\gamma'_1 d_2}}. \quad (4.9)$$

Как видно, значение $f_{\max}$ несет информацию о проводимости обогащенной фотоиндуцированными носителями заряда области, а величина $\text{tg}\delta_{\max}$ – о ширине этой области, т. е. о кинетических параметрах диэлектрика. Что же

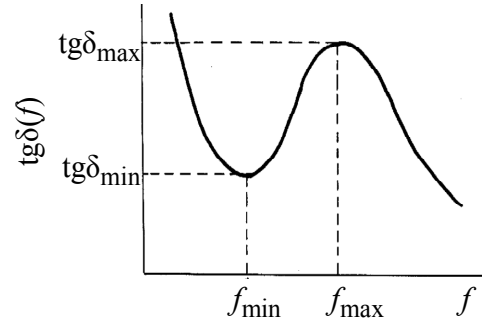


Рис. 4.2. Расчетная частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь образца, подвергнутого неоднородному оптическому возбуждению

касается $f_{\min}$ и $\text{tg}\delta_{\min}$, то эти величины содержат информацию о проводимости свободного от неравновесных носителей заряда слоя.

Важным обстоятельством является тот факт, что величина $\text{tg}\delta_{\max}$ не зависит от γ'_1 . Это позволяет извлекать из временной зависимости $\text{tg}\delta_{\max}$ информацию об изменении ширины электронного пакета в образце диэлектрика без искажающего влияния временной зависимости проводимости обогащенной области (при условии, что $\gamma'_1 \gg \gamma'$).

Обращает на себя внимание также тот факт, что координаты характерных точек частотной зависимости $\text{tg}\delta(\omega)$ не зависят от положения обогащенной области внутри образца. Поэтому, если к образцу приложено внешнее электрическое поле, вызывающее дрейф носителей заряда от катода к аноду, напряженность поля не должна влиять на результаты эксперимента при условии, что время наблюдения не слишком велико, и пакет не покидает образец, а также поле не влияет на ширину пакета. Последнее справедливо для случая электродиффузии в упорядоченных средах. Что же касается сред неупорядоченных, то в них ширина пакета может возрастать с увеличением напряженности поля; при этом в выражении для коэффициента диффузии появляется

$$\text{множитель} \left[1 + \left(\frac{eER_c}{kT} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} [9].$$

Обсудим теперь влияние на результаты формы пакета. Для простоты предположим, что реактивная составляющая проводимости γ'' не зависит от x , а активная составляющая $\gamma'(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$, что в терминах двухслойной модели соответствует $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ и $\gamma'_2 = 0$. Выражение для $\text{tg}\delta$ может быть записано следующим образом:

$$\text{tg}\delta = \frac{\int_0^d \frac{\gamma'(x) dx}{[\gamma'(x)]^2 + (\gamma'')^2}}{\int_0^d \frac{\gamma'' dx}{[\gamma'(x)]^2 + (\gamma'')^2}}. \quad (4.10)$$

Интеграл, находящийся в знаменателе (4.10), определяется как

$$\int_0^d \frac{\gamma'' dx}{[\gamma'(x)]^2 + (\gamma'')^2} = \frac{d}{\gamma''} - \int_0^d \frac{[\gamma'(x)]^2 dx}{\gamma'' \{ [\gamma'(x)]^2 + (\gamma'')^2 \}}. \quad (4.11)$$

При условии достаточно большой толщины образца:

$$d \gg \int_0^{\infty} \frac{[\gamma'(x)]^2 dx}{[\gamma'(x)]^2}.$$

В результате выражение для $\text{tg}\delta$ приобретает форму:

$$\text{tg}\delta = \frac{1}{d} \int \frac{\gamma'(x)\gamma''dx}{[\gamma'(x)]^2 + (\gamma'')^2}. \quad (4.12)$$

Причем функция $\gamma'(x)$ имеет вид $\gamma'(x) = \gamma_0 f\left(\frac{x}{d_1}\right)$, где функция $f(z)$,

$z = \frac{x}{d_1}$, изменяется от 1 при $z = 0$ до 0 при $z = 1$.

Тогда (4.12) преобразуется к виду:

$$\text{tg}\delta = \frac{d_1}{d} \omega\tau \int_0^{\infty} \frac{f(z)dz}{[f(z)]^2 + (\omega\tau)^2}, \quad (4.13)$$

где $\tau = \frac{\varepsilon}{\gamma_0}$.

Проанализируем теперь частотную зависимость $\text{tg}\delta$. Как следует из (4.13), при $\omega\tau \gg 1$ $\text{tg}\delta \sim (\omega\tau)^{-1}$. Для нахождения предела $\text{tg}\delta$ при $\omega\tau \rightarrow 0$ перейдем в выражении (4.13) от интегрирования по z к интегрированию по f :

$$\text{tg}\delta = \frac{d_1}{d} \omega\tau \int_0^1 \frac{f df}{f^2 + (\omega\tau)^2} \frac{dz(f)}{df}. \quad (4.14)$$

При условии, что $\frac{d[\ln f(z)]}{dz dz} \Big|_{z \rightarrow \infty} \rightarrow -\infty$, имеем $\frac{f dz}{df} \rightarrow 0$ при $f \rightarrow 0$ и $\text{tg}\delta \rightarrow 0$.

Поскольку $\text{tg}\delta \rightarrow 0$ на обоих концах интервала изменения $\omega\tau$, частотная зависимость $\text{tg}\delta$ должна обнаруживать максимум на частоте $\omega_{\max}$:

$$\omega_{\max} = \frac{c}{\tau} = \frac{c\gamma_0}{\varepsilon}, \quad (4.15)$$

где c – числовой коэффициент, определяемый, в свою очередь, из следующего уравнения:

$$\int_0^{\infty} \frac{f(f^2 - c^2)dz}{(f^2 + c^2)^2} = 0. \quad (4.16)$$

С учетом (4.13) величина $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ равна

$$\text{tg}\delta_{\text{max}} = \frac{d}{d_1} A, \quad (4.17)$$

где

$$A = c \int_0^{\infty} \frac{f dz}{f^2 + c^2}. \quad (4.18)$$

Таким образом, если известна форма пакета $f(x/d_1)$, используя (4.16) и (4.18), можно найти коэффициенты A и c .

В рассматриваемой в настоящем разделе модели двухслойного диэлектрика, когда $f(z)=1$ при $0 < z < 1$ и $f(z)=0$ при $z > 1$, коэффициент c равен 1, а коэффициент $A=1/2$.

Следует отметить, что положенное в основу определения влияния формы пакета на результаты наблюдений предположение о том, что $\gamma'(x) = \gamma_0 f(x/d_1)$, справедливо на больших значениях времени наблюдения диффузионного (электродиффузионного) процесса, когда коэффициент диффузии не зависит от времени. В противном случае перенос электронного пакета имеет дисперсионный характер, а сам электронный пакет – негауссовскую форму [9].

В заключение отметим, что обнаруженный в аморфных оксидах металлов эффект фотопамати может быть использован для регистрации ультрафиолетового излучения с контролем прошедшего после оптического возбуждения времени.

4.2. Фотоиндуцированные изменения структуры и свойств аморфных пленок оксидов ванадия

Корпускулярная (электронная, ионная) и фотонная обработка материалов широко используется в науке и технике. В большинстве случаев подобные воздействия приводят к модификации свойств поверхности материала [10], [11]. Понимание механизма этих трансформаций поверхности необходимо для эффективного использования корпускулярной и фотонной обработки в технологии тонких пленок.

В полной мере возможности корпускулярно-волновой обработки можно продемонстрировать на примере новых материалов. Одним из перспективных классов материалов с этой точки зрения являются оксиды переходных метал-

лов (ОПМ). Причина высокой чувствительности соединений переходных металлов к такого рода воздействиям связана с электронным строением атомов *d*-элементов. Наличие недостроенной *d*-оболочки приводит к тому, что переходные металлы проявляют в соединениях широкий набор валентных состояний, образуя целый ряд фаз. Причем существуют окислы, не отвечающие формально какому-то целочисленному значению валентности металла. Для большинства ОПМ характерны также значительные отклонения от стехиометрического состава в пределах достаточно широкой области гомогенности [12].

Следствием указанных особенностей электронного строения является также то, что энергии различных химических и структурных преобразований в оксидах *d*-металлов относительно невелики. Это открывает возможность селективного (управляемого, например, выбором длины волны или энергии излучения) воздействия на материал, например лазерной или электронной обработкой с целью модификации физико-химических свойств.

Отметим также, что исследования фотонной модификации свойств пленок ОПМ имеют и важное прикладное значение в плане поиска новых высокоэффективных фоточувствительных сред для записи оптической информации – как в голографической, так и в цифровой форме – и для фоторезистов для субмикронной литографии. В равной мере это относится к ультрафиолетовой (УФ), лазерной, ионно- и электронно-лучевой модификации (электронорезисты).

Известно, что ОПМ могут подвергаться структурным и фазовым трансформациям под действием лазерного излучения. Модификация всегда сопровождается значительными изменениями в оптических и физико-химических свойствах материала. Так, в работе [13] исследовалось влияние ультрафиолетового излучения ArF эксимерного лазера (длина волны 193 нм) с тонкими пленками аморфного оксида титана, выращенного методом лучевой газофазной эпитаксии. Показано, что облучение аморфной TiO_2 пленки ультрафиолетовым излучением ведет к кристаллизации сначала в анатаз, а затем в рутил при энергиях в импульсе 40...50 мДж/см² и дозе более 3 Дж/см². В [14]–[16] исследовалось влияние лазерного излучения (длин волн 1,06 мкм, 0,53 мкм, 0,26 мкм) на свойства тонких пленок оксидов V, Ti, Ta и Nb, полученных электрохимическим окислением.

В [12] на примере аморфной V_2O_5 пленки показана возможность оптической записи информации, где с помощью стандартной лазерной голографической системы записывались дифракционные решетки. Возможность голографической записи была обусловлена изменением кристаллической

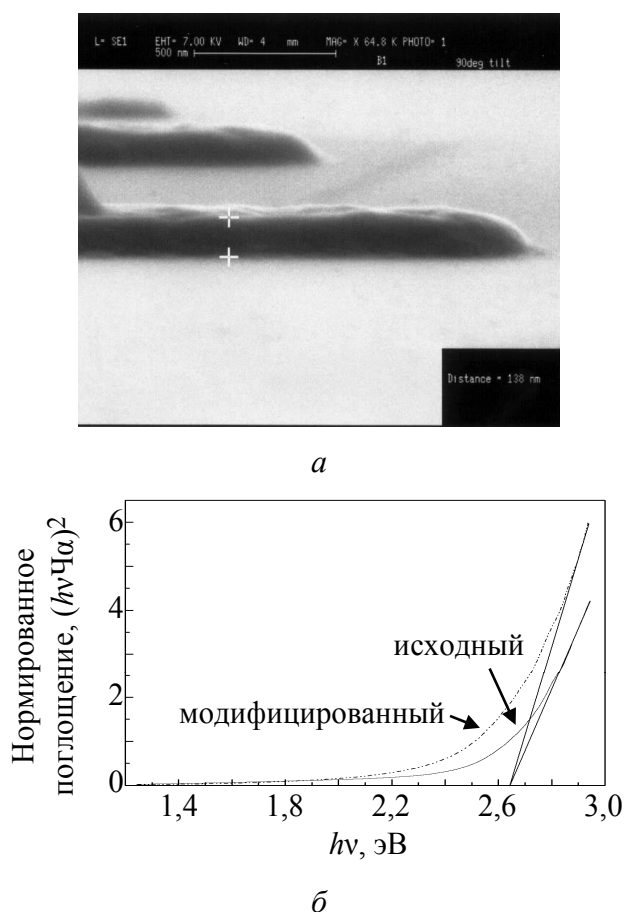


Рис. 4.3. Электронная литография на аморфном VO_2 [25]: *а* – пример; *б* – спектр поглощения и оптический край собственного поглощения аморфной пленки пентаоксида ванадия до и после лазерной модификации

анализ изменения структуры после лазерного воздействия для пленок аморфного V_2O_5 , обладающего наибольшей чувствительностью к лазерному воздействию [14], не проводился.

Отметим, что оксидные пленки, обладающие высокой чувствительностью или низкой пороговой дозой модификации, являются, как правило, аморфными [16], что, с одной стороны, позволяет исследовать влияние структурного разупорядочения на такие эффекты, как переход «металл–изолятор» (ПМИ), а с другой – обеспечивает потенциально высокое разрешение фото(электронно)чувствительных сред на основе ОПМ. Одним из ярких представителей данного класса пленок можно считать аморфные пленки двуокиси ванадия и пентаоксида ванадия.

структуры, а следовательно, и оптических констант пленочного материала в максимумах интерференционной картины. В работе [17], используя электронно-лучевую модификацию, показана возможность проведения литографии с субмикронным разрешением на анодных аморфных V_2O_5 и VO_2 пленках (рис. 4.3), что значительно расширяет область использования данных материалов в качестве неорганических резистов.

Таким образом, модификацию свойств ОПМ вследствие лазерного облучения обычно связывают с процессом кристаллизации изначально аморфных пленок и частичным восстановлением до низших оксидов [14]–[16], причем дозы для инициирования фазовых превращений могут не превышать нескольких единиц мДж/см^2 [16]. Детальный

Синтез аморфных пленок V_2O_5 осуществлялся методом лазерной абляции мишени пентаоксида ванадия с помощью стандартной техники импульсного лазерного осаждения [18].

Для лазерной модификации аморфных пленок использовался KrF эксимерный лазер (СОМРЕХ-102), имеющий следующие характеристики: $\lambda = 248$ нм, длительность импульса 20 нс, площадь пятна 8×24 мм. Экспонирование аморфной пленки пентаоксида ванадия производилось одиночным импульсом с энергиями 100...200 мДж.

Сразу после экспозиции поверхность облученной области пленки меняла цвет. Результат измерения спектра поглощения пленки до и после облучения импульсом с энергией 150 мДж показан на рис. 4.3, б.

Рентгенографирование исходной и модифицированной (доза 75 мДж/см², один импульс) пленки, а также подложки (стекло) проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0 на Mo K α -излучении в интервале углов от 5° до 60° в асимметричной геометрии. Образец устанавливался под углом 5°.

Далее по методике, описанной в [19], из рентгенограммы пленки, не отделенной от подложки, был вычтен вклад, вносимый подложкой, и таким образом была получена рентгенограмма самой V_2O_5 пленки.

Проведенный анализ структуры тонких пленок оксида ванадия, полученных методом лазерной абляции, показал, что до и после ультрафиолетовой лазерной обработки исследуемые V_2O_5 пленки аморфны, восстановление оксида не происходит. Облучение исходной пленки пентаоксида ванадия ведет к уменьшению размеров областей упорядоченного расположения атомов с 2,4 нм до 1,2 нм. Минимальной структурной единицей аморфных оксидных пленок является сильно искаженный кислородный октаэдр. Характеры искажения октаэдра в исходной и модифицированной пленке различны и отличаются от такового для кристаллической фазы. Кроме того, наблюдается дефицит по кислороду в первом координационном многограннике (тетрагональной пирамиде), т. е. небольшая часть пирамид в исследуемых пленках пентаоксида ванадия не достроена (отсутствует одна из вершин).

На основе представленных результатов, а также обнаруженного эффекта уменьшения скорости ионного травления экспонированных областей пленки [18], рассмотрим возможный механизм трансформации свойств пленок аморфного пентаоксида ванадия под действием лазерного ультрафиолетового излучения высокой интенсивности.

Процесс физического распыления материалов характеризуется коэффициентом распыления (КР), который определяется как число атомов, выбиваемых из материала мишени одним падающим ионом.

Согласно теории физического распыления аморфных и поликристаллических материалов, разработанной Зигмундом [20], если энергия падающих под прямым углом к поверхности ионов $E_{\text{и}}$ меньше некоторой величины E^* , КР выражается формулой:

$$S = \frac{3\beta m_{\text{и}} m_{\text{а}} E_{\text{и}}}{\pi^2 (m_{\text{и}} + m_{\text{а}})^2 2E_{\text{суб}}}, \quad (4.19)$$

где β – безразмерный параметр, зависящий от $m_{\text{а}}/m_{\text{и}}$; $E_{\text{суб}}$ – энергия сублимации материала мишени. В области энергий $E_{\text{и}} > E^*$:

$$S = 4,2 \cdot 10^{18} \frac{\sum_{\text{я}}(E_{\text{и}})}{2E_{\text{суб}}}, \quad (4.20)$$

где величина $\sum_{\text{я}}(E_{\text{и}})$ представляет собой ядерное тормозное сечение ионов.

Как видно из представленных выше выражений, КР обратно пропорционален энергии сублимации $E_{\text{суб}}$ материала мишени. При сублимации происходит удаление атомов с поверхности, где действует только половина связей [20]. Следовательно, чтобы удалить атом из объема материала, необходима энергия $2E_{\text{суб}}$. При столкновении с ионом атом не только выбивается из занимаемого им положения, но и внедряется в решетку, смещая другие атомы. Для осуществления такого процесса необходима энергия не менее $4E_{\text{суб}}$.

Из сказанного следует, что энергия сублимации в теории физического распыления Зигмунда характеризует энергию связи атомов вещества мишени.

Таким образом, уменьшение скорости травления, а следовательно, и коэффициента распыления пентаоксида ванадия вследствие лазерной обработки можно объяснить увеличением энергии сублимации экспонированного материала.

С другой стороны, рентгеноструктурный анализ пленок выявил лазерно-индуцированную модификацию атомной структуры V_2O_5 , т. е. наблюдаются изменения топологической разупорядоченности (разупорядоченность ближнего порядка) и нарушения координации атомов металла и кислорода. Подобные трансформации структуры ближнего порядка допускают локальные флуктуации углов и, возможно, длин связи V–O–V, двугранных углов кисло-

родных полиэдров и взаимных расположений последних в сетке оксида. Энергия связи V–O зависит от величины угла V–O–V в кислородном полиэдре [12]. Следовательно, лазерное воздействие может инициировать такое структурное состояние вещества, в котором энергия связи атомов материала увеличится (увеличится энергия сублимации). Это подтверждается в экспериментах по физическому травлению V_2O_5 .

Анализ работ по модификации V_2O_5 показал, что проблеме производства функциональных V_2O_5 и VO_2 микроструктур уделено небольшое внимание. Поэтому далее будут представлены результаты селективного химического травления пленок пентаоксида ванадия после модификации УФ-облучением, при нормальных условиях, с последующим восстановлением до фазы VO_2 .

УФ-модификация (длина волны 402 нм) производилась при нормальных условиях через маску стандартного степпера Karl Suss mA6/BA6. Было установлено, что пленки, полученные термическим осаждением, имеют более высокую чувствительность к УФ-облучению, чем те, которые получены методом лазерной абляции. Это может быть связано с тем фактом, что в случае лазерной абляции осаждаемые молекулы обладают более высокой энергией, что уменьшает количество дефектов и, следовательно, уменьшает степень метастабильности пленки. Поэтому основные результаты, представленные ниже, были получены на пленках, приготовленных термическим осаждением.

Рентгеноструктурный анализ показал, что пленка аморфна – рентгеновский спектр не имеет отдельных дифракционных пиков.

Спектры пропускания пленок до и после УФ-модификации демонстрировали схожее поведение, наблюдалось смещение спектра в коротковолновую область.

Проявление модифицированных пленок проводилось в водном растворе метанола (10:1), при этом процесс проявления происходит как в случае негативного резиста.

На рис. 4.4 представлена фотография поверхности, сделанная при помощи сканирующего электронного микроскопа. Линия V_2O_5 шириной 8 мкм селективно вытравлена в водном растворе метанола после экспонирования дозой ~ 10 Дж/см².

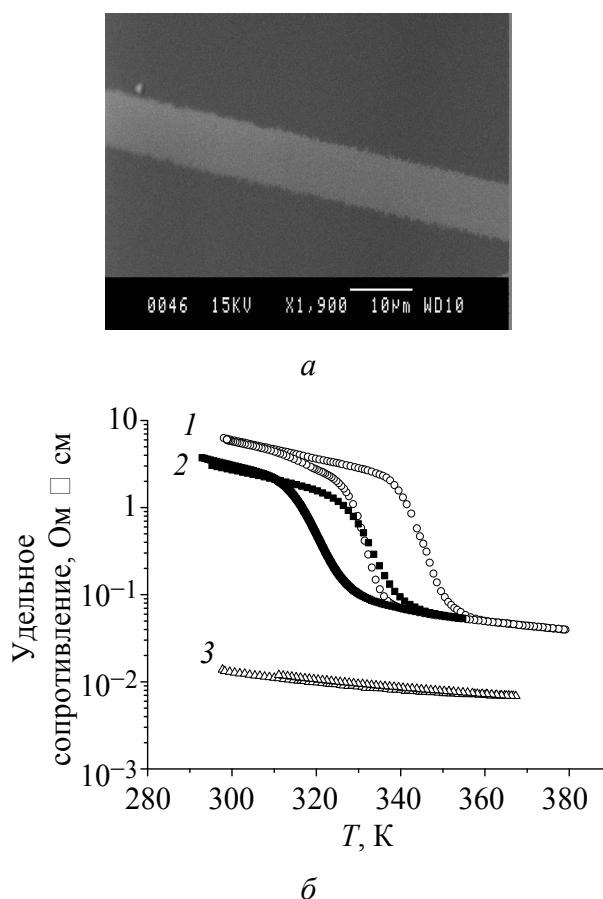


Рис. 4.4. Изображение 8 мкм линии пентаоксида ванадия: *а* – после проявления в водном растворе метанола, вид сверху; *б* – температурных зависимостей сопротивления, полученных с использованием напыления из 1 – Al_2O_3 , 2 – Ta, 3 – Mo лодочек

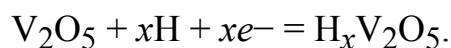
Отметим, что для модификации свойств аморфного V_2O_5 могут быть использованы источники с более короткой длиной волны (< 402 нм), и, следовательно, доза облучения, необходимая для инициирования фотохимических превращений в пленке, будет меньше. Однако в ближней и дальней УФ спектральной области оксиды ванадия, как и большинство материалов, имеют высокий коэффициент поглощения, что неминуемо ведет к ограничению V_2O_5 -резиста по толщине. Возможным решением проблемы может быть использование высокоинтенсивных источников излучения, например, эксимерных импульсных лазеров.

Механизм модификации физико-химических свойств оксида ванадия может быть объяснен в терминах модели двойной инъекции (внедрение ионов водорода):

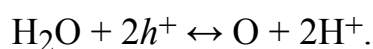
Разрешение V_2O_5 резиста определяется гранулированной (зерновой) структурой пленки. В наших экспериментах размеры зерен после травления составляли около 30...50 нм, и, как показано в работе [21], зерновая структура (морфология) аморфной пленки зависит от типа подложки и ее температуры. После проявления полученные структуры были восстановлены до стехиометрии VO_2 . Процесс восстановления производился методом отжига в кислородной атмосфере (10 мТорр) при $T = 450$ °С в течение 30 мин.

После восстановления структуры обладали ФПМИ и скачком проводимости 1-2 порядка (рис. 4.4, *б*).

Таким образом, было показано, что после процесса УФ-модификации и жидкофазного химического травления получена V_2O_5 структура, которая может быть восстановлена до стехиометрии VO_2 , обладающего ФПМИ.



Источником ионов водорода в данном случае выступают адсорбированные на поверхности пленки молекулы воды. Неподеленная электронная пара на *p*-орбитали атома кислорода притягивается внутренней *d*-орбиталью внешнего катиона ванадия, образуя донорно-акцепторную связь. Данная связь ослабляет внутримолекулярные связи в молекулах воды, а также обеспечивает достаточное количество адсорбированных на поверхности молекул воды. Под действием ультрафиолетового облучения в пленке происходит генерация электронно-дырочных пар. При локализации дырок возле адсорбционного комплекса $\text{V}^{5+}(\text{H}_2\text{O})$ происходит реакция:



Отдельные водородные атомы внедряются в структуру оксида с образованием водородной ванадиевой бронзы $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$. В статье [22] подробно изучен процесс фотоинжекции ионов водорода в пленки аморфного пентаоксида ванадия, полученного при осаждении в парах диметилформамида, усиливающего фотохромный эффект.

Если исходить из практической цели получения структур на основе VO_2 , то логичнее в качестве резиста использовать непосредственно пленки со стехиометрией VO_2 . Ранее нами было показано [17], что перспективными для разработки неорганических резистов являются метастабильные аморфные пленки диоксида ванадия, имеющие высокую чувствительность к фотонному и электронному облучению и демонстрирующие высокое разрешение (~ 100 нм, рис. 4.5).

Изучение влияния условий окисления на чувствительность анодных оксидов к электронному облучению показало, что наивысшей чувствительностью обладают пленки, полученные в электролите на основе ацетона [17]. Состав анодных оксидов ванадия был предварительно изучен в [23] с применением комплекса методов – рентгеноструктурный и электронографический анализ, оптические и электрофизиче-

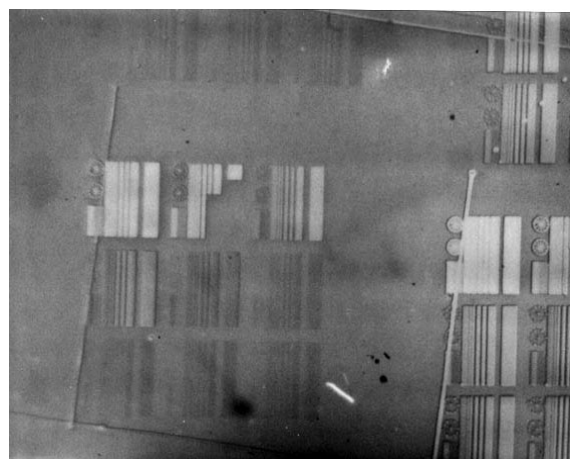


Рис. 4.5. Проявленный рисунок анодных оксидных пленок (АОП) ванадия, экспонированный набором доз электронного облучения (размер кадра 400×400 мкм)

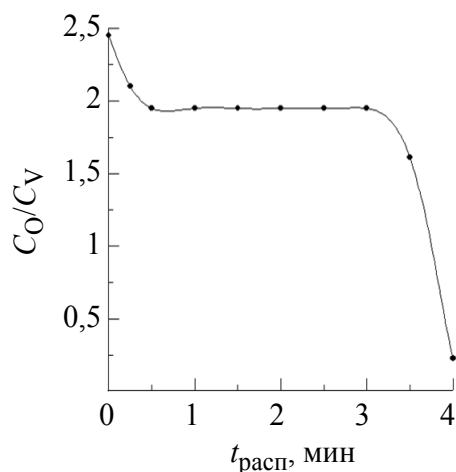


Рис. 4.6. Распределение по толщине оксида отношения концентрации атомов V к концентрации атомов O

ческие исследования и т. д. Анализ данных, приведенных в [17], и дополнительные исследования показали, что режимы окисления, обеспечивающие оптимальное соотношение чувствительности, однородности и времени жизни, приводят к формированию оксида, близкого по составу к двуокиси ванадия.

Для уточнения состава и стехиометрии образующихся оксидов использовалась электронная Оже-спектроскопия [23]. Профили концентрации элементов по толщине структур были получены распылением пленки ионами аргона. На рис. 4.6 приведена зависи-

мость распределения отношения концентрации атомов кислорода C_O к концентрации атомов ванадия C_V по глубине оксида. Видно, что объемная гомогенная часть оксида представляет собой практически стехиометрическую двуокись ванадия. На внешней границе существует слой с избыточным, по сравнению с объемом, содержанием кислорода. Граница с металлом представляет собой плавную область с монотонным уменьшением C_O/C_V .

Структура анодных оксидов ванадия исследовалась в [23], где показано, что выбранные режимы окисления формируют диоксид ванадия с неупорядоченной структурой, область ближнего порядка которого не превышает 10...11 Å. Моделирование структуры ближнего порядка показало, что это не рутил, характерный для металлической фазы VO_2 , и не моноклинное искажение структуры рутила, наблюдаемое в полупроводниковой фазе.

Анодный оксид ванадия может быть, таким образом, охарактеризован как аморфный диоксид ванадия с метастабильным ближним порядком и наличием на внутренней и внешней границах тонких слоев низших и высших оксидов.

Для обработки поверхности использовался лазерный комплекс на основе лазера ЛТИ-411 на алюмоиттриевом гранате (YAG), легированном неодимом (Nd^{3+}), с возможностью работы с преобразованием частоты излучения во вторую гармонику при импульсной накачке в режиме модуляции.

Результатом воздействия лазерного излучения было изменение различных свойств ОПМ; в области воздействия лазерного пучка, например,

наблюдалось изменение оптических свойств, при этом модифицированный участок оставался на пленке после снятия внешнего воздействия. После спектрофотометрических измерений, был выявлен сдвиг интерференционного спектра отражения в коротковолновую область. Этот результат был качественно подобен и для анодных оксидных пленок Ta, Nb, Ti [24]. В отличие от схожести во внешних проявлениях воздействия лазерного излучения на поверхность ОПМ количественные оценки необходимых для модификации плотностей энергии существенно различались (см. табл. 4.1).

Для оксида ванадия минимальная плотность энергии, приводящая к визуальному определению начала модификации оптических свойств (E_0), составила $E_0 = 0,8$ мДж/см² (для $\lambda = 1,06$ мкм).

Таблица 4.1

Пороговые энергии лазерной модификации ($\lambda = 1,06$ мкм)

АОП	Ta	Nb	Ti	V
E_0 , мДж/см ²	28	18	15	0,8

При увеличении плотности энергии лазерного излучения происходило дальнейшее смещение спектра в коротковолновую область, затем оксидная пленка приобретала серую матовую поверхность с низким (меньше 5 %) коэффициентом отражения. В случае дальнейшего увеличения плотности энергии (90...100 мДж/см²) оксид распылялся до поверхности подложки.

Представленные выше результаты были получены при воздействии на материалы одиночных импульсов лазерного излучения, так как было обнаружено, что эффект изменения свойств оксидов имеет пороговый по энергии импульса характер и практически не зависит от длительности или числа импульсов. Следует также отметить, что изменение цвета пленки наблюдалось при воздействии на оксид ванадия непрерывного ультрафиолетового излучения (дуговая ртутная лампа, $\lambda = 0,254$ мкм, мощность излучения $W = 500$ мкВт/см²) в течение нескольких минут, механизм модификации при этом, по нашему мнению, схож с механизмом модификации для пентаоксида ванадия и описан в конце данной главы.

В лазерно-модифицированных пленках анодных оксидов обнаружен эффект селективного химического травления – скорости травления исходных и подвергнутых лазерному воздействию участков сильно отличаются. Ранее нами описаны методы жидкофазного и плазмохимического проявления модифицированных структур, а также перспективы использования пленок в качестве неорганического резиста.

Лазерная обработка меняет также и электрические свойства оксидов. До энергии лазерного излучения $E = 0,6$ мДж/см² проводимость монотонно возрастает приблизительно на порядок, а при более высоких значениях E проводимость растет очень резко. Лазерное воздействие влияет также на характеристики электрического пробоя, напряжение пробоя уменьшается с ростом E , стремясь к нулю, при $E \approx 1,5$ мДж/см².

4.3. Эффект фотопамяти и проблема определения малой подвижности носителей заряда в аморфных оксидах металлов

В настоящем параграфе раскрываются возможности определения малой подвижности носителей заряда в аморфных оксидах переходных металлов на основе экспериментальных данных по частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, измеряемой после воздействия на опытный образец излучения в спектральной области собственного поглощения (4.1). Предлагаемая методика может оказаться полезной для анализа кинетических свойств широкого класса материалов, возможности определения подвижности которых, как известно, ограничены. Так, в материалах с $\mu < 1$ см²/В резко отличаются дрейфовая и холловская подвижность, в результате чего традиционные измерения проводимости и коэффициента Холла не дают возможности получить информацию о μ [25]–[27]. Единственным методом измерения μ в материалах с малой подвижностью является дисперсионный перенос. Однако его особенности в случае прыжкового механизма электропереноса затрудняют однозначную интерпретацию экспериментальных данных и оценку времени пролета носителями заряда образца. Кроме того, время пролета для материалов с крайне низкой подвижностью может оказаться весьма большим, в то время как предлагаемая методика позволяет определять μ на значениях времени, когда электронный пакет еще не покидает образца.

Продолжая анализ модели эффекта фотопамяти, описанной в 4.1, свяжем ширину электронного пакета с коэффициентом диффузии носителей заряда [7]. Для этого введем понятие среднеквадратичного смещения носителей заряда $\bar{X}^2$, определив его как

$$\bar{X}^2 = \frac{\int_0^{\infty} \gamma'(x) x^2 dx}{\int_0^{\infty} \gamma'(x) dx}. \quad (4.21)$$

Учитывая принятую функциональную зависимость $\gamma'(x)$,

$$\bar{X}^2 = \frac{d_1^2 \int_0^\infty z^2 f(z) dz}{\int_0^\infty f(z) dz} = \alpha d_1^2, \quad (4.22)$$

где α – численный коэффициент, равный $1/3$ в случае двухслойного диэлектрика.

В соответствии с (4.17)

$$\bar{X}^2 = \frac{1}{3} \frac{d_1^2}{A^2} (\operatorname{tg} \delta_{\max}). \quad (4.23)$$

Из теории линейного отклика [27] известно, что среднеквадратичное смещение $\bar{X}^2(t)$ после преобразования Лапласа связано с коэффициентом диффузии $D(s)$ следующим соотношением:

$$\overline{X^2(s)} = \frac{1}{2} \overline{X^2(t)}|_{t=0} + \frac{2}{3} D(s). \quad (4.24)$$

Переходя к временному представлению (обратное лапласовское преобразование), получаем временную зависимость $D(t)$:

$$D(t) = \frac{1}{2} X^2(t) = \frac{2}{3} d^2 \frac{d}{dt} [(\operatorname{tg} \delta_{\max})^2]. \quad (4.25)$$

Зависимость $D(t)$ соответствует временной зависимости релаксационного тока: $j(t) = \gamma(t)E$. При этом в случае прыжкового электропереноса в системах с сильной локализацией носителей заряда в переходном режиме выполняется соотношение Эйнштейна:

$$\mu(t) = \frac{e}{kT} D(t). \quad (4.26)$$

Теоретический анализ проводился нами в предположении отсутствия рекомбинации неравновесных носителей заряда. Можно показать, что влияние рекомбинации несущественно, если ее время больше среднего времени ожидания прыжка при диффузионном переносе. Действительно, при наличии рекомбинации в случае немарковской диффузии справедливо следующее уравнение [27]:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \int_0^t F(t-t') \frac{\partial^2 n(x,t')}{\partial x^2} dt' - \frac{n}{\tau_r}, \quad (4.27)$$

где $F(t)$ – зависящая от времени вероятность прыжка.

В условии изменения числа частиц во времени среднеквадратичное смещение определяется следующим выражением:

$$\overline{X^2} = \frac{\int_0^\infty x^2 n(x,t) dx}{\int_0^\infty n(x,t) dx} = \int_0^\infty x^2 v(x,t) dx, \quad (4.28)$$

где функция $v(x,t) = n(x,t) \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{dv(x,t)}{dt} = \int_0^t F(t-t') e^{\frac{t-t'}{\tau_r}} \frac{\partial^2 v(x,t')}{\partial x^2} dt'. \quad (4.29)$$

Умножая (4.29) на X^2 и интегрируя по x от 0 до ∞ , получаем

$$\frac{d\overline{X^2}(t)}{dt} = 2 \int_0^t dt' F(t') \exp\left(\frac{t'}{\tau_r}\right) = 2\tilde{D}^B(t), \quad (4.30)$$

где $\tilde{D}(t)$ – эффективный коэффициент диффузии.

Поскольку коэффициент диффузии $D(t) = \int_0^t dt' F(t')$, измеряемая величина $\tilde{D}(t)$ близка к коэффициенту диффузии в том случае, если $F(t)$ убывает на значениях времени, меньших τ_r .

На основании полученных результатов можно предложить следующую методику определения подвижности (коэффициента диффузии) носителей заряда. Определяется зависимость величины $\text{tg}^2 \delta_{\text{max}}$ от времени, прошедшего после возникновения электронного пакета. На графике этой зависимости выделяется линейный участок (на больших значениях времени), по наклону которого определяется подвижность носителей заряда [7].

Рассматриваемая методика была использована для определения подвижности носителей заряда в аморфном оксиде тантала.

Как видно из рис. 4.7, на времени, превышающем 30 мин после воздействия излучения, временная зависимость $\text{tg}^2\delta_{\text{max}}$ выходит на линейный участок, что говорит о достижении стационарного значения подвижности носителей заряда. Оценка подвижности носителей заряда в аморфном оксиде тантала дает величину $\mu = 10^{-15} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. При изменении толщины оксидного слоя (она оставалась больше толщины слоя, обогащенного носителями заряда) величина μ остается практически неизменной.

Эксперимент показал, что при повышении температуры эффект фотопамяти сохраняется. При этом оцененная из экспериментальных данных подвижность обнаруживает активационный характер изменения с температурой с энергией активации $\sim 0,15 \text{ эВ}$. Это свидетельствует в пользу наличия в аморфных металлооксидах сильной электрон-фононной связи и существенного вклада в энергию активации электропроводности энергии межузельных поляронных перескоков.

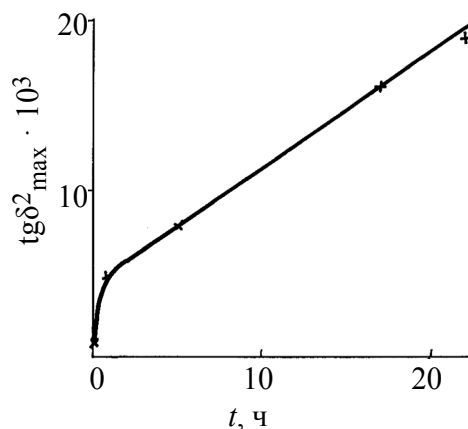


Рис. 4.7. Зависимость квадрата величины максимума тангенса угла диэлектрических потерь оксида тантала, подвергнутого неоднородному оптическому возбуждению, от времени, прошедшего после воздействия оптическому возбуждению

Список литературы к гл. 4

1. Ханин С. Д. Проблемы электрофизики металлооксидных конденсаторных диэлектриков. М.: ЦНИИ «Электроника». Обзоры по электронной технике. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. 1990. Вып. 1 (1524). 57 с.
2. Khanin S. D. Kinetic electronic phenomena in metal oxide dielectric films.- Materials Science Forum. 1995. Vol. 185–188. P. 563–576.
3. Ханин С. Д. Электронные свойства аморфных диэлектрических оксидов металлов // Физика неупорядоченных и наноструктурированных оксидов и халькогенидов металлов / под ред. Г. А. Бордовского. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. С. 69–105.
4. Эффект фотопамяти в анодных оксидных пленках / М. Н. Дьяконов, Л. Г. Карпухина, В. М. Муждаба, С. Д. Ханин // Письма Журн. техн. физ. 1982. Т. 8, № 19. С. 1186–1189.

5. Khanin S. D. Nonstationary electron processes in disordered dielectrics with hopping conduction // Relaxation, charge injection and charge transport: The Dielectric Society Annual Meeting. Canterbury, 1991. P. 84.

6. Khanin S. D. Hopping Electronic Conduction in Metal Oxide Films and their Insulating Properties // Proc. of the 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics. 1992. P. 57–62.

7. Bryksin V. V., Goltsev A. V., Khanin S. D. Relation between the tangent of the angle of dielectric losses and low mobility in dielectrics // Phil. Mag. (b). Vol. 64, № 1. P. 91–100.

8. Ханин С. Д. Модели явлений прыжкового переноса и методы анализа электронных свойств неупорядоченных систем с сильной локализацией носителей // Изв. РГПУ им. А. И. Герцена. Естественные и точные науки. 2002 г. 2(4). С. 47–56.

9. Böttger H., Bryksin V. V. Hopping Conduction in Solids. VCH, 1985. 398 p.

10. Рэди Дж. Промышленное применение лазеров. М.: Мир, 1981. 465 с.

11. Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques / под ред. Pauleau Y. Elsevier Ltd. 2006. 722 p.

12. Ария С. М., Семенов И. Н. Краткое пособие по химии переходных элементов. Изд. ЛГУ, 1972. 141 с.

13. Фазовые переходы в тонких пленках оксида титана под действием излучения эксимерного лазера / П. Митрев, Дж. Бенвенути, П. Хофман, А. Смирнов, Н. Калитеевская, Р. Сейсян // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, вып. 21. С. 17.

14. Effect of Laser Irradiation on the Properties of Transition Metal Oxides / F. A. Chudnovskii, A. L. Pergament, D. A. Schaefer, G. B. Stefanovich // J. Solid state chemistry. 1995. Vol. 118. P. 417.

15. Electrical Transport Properties and Switching in Vanadium Anodic Oxides: Effect of Laser Irradiation / Chudnovskii F. A., Kikalov D. O., Pergament A. L., Stefanovich G. B // Physica Status Solidi A. 1999. Vol. 172, № 2. P. 391–395.

16. Anodic oxidation of vanadium and properties of vanadium oxide films / G. B. Stefanovich, A. L. Pergament, A. A. Velichko, L. A. Stefanovich // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16, № 23. P. 4013.

17. Величко А. А. Переключение в тонкопленочных микро- и наноструктурах на основе оксидов переходных металлов с переходом металл-изолятор: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2002.

18. Черемисин А. Б. Трансформация структуры и электрофизических свойств оксидов переходных металлов при плазменном, лазерном и электронно-лучевом воздействиях: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2009.
19. Smith D. J., McCartney M. R., Bursill L. A. // *Ultramicroscopy*. 1987. Vol. 23, № 3–4. P. 299.
20. Данилин Б. С., Киреев В. Ю. Ионное травление микроструктур. М.: Сов. Радио, 1979. 104 с.
21. Аморфный оксид ванадия – резист для нанолитографии / Стефанович Г. Б., Пергамент А. Л., Величко А. А., Стефанович Д. Г., Кулдин Н. А., Борисков П. П. // Сб. докл. 15-го Межд. Симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике». Харьков. 2003. С. 263–267.
22. Gavriluk A. 1997 Proc. of the SPIE – The Int. Society for Optical Engineering 2968. P. 195–200.
23. Стефанович Г. Б. Переход металл-изолятор в пленочных структурах на основе оксидов переходных металлов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Петрозаводск, 1997.
24. Кикалов Д. О. Лазерная и корпускулярная модификация свойств оксидов переходных металлов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2000.
25. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер, А. Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. М.: Наука, 1981. 383 с.
26. Звягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд. МГУ, 1984. 187 с.
27. Böttger H., Bryksin V. V. Hopping Conduction in Solids. VCH, 1985. 398 p.

Оглавление

Введение	2
Глава 1. Проводящие покрытия и фотоактивные гетероструктуры на основе оксидных полупроводников (Афанасьев В. П., Мухин Н. В., Теруков Е. И.)	4
1.1. Прозрачные проводящие пленки на основе оксидов цинка	4
1.1.1. Прозрачные проводящие оксиды	4
1.1.2. Структурные, оптические и электрические свойства пленок оксида цинка	6
1.1.3. Методы получения поликристаллических пленок оксида цинка	8
1.2. Оксиды меди и цинка и гетероструктуры на их основе	14
1.2.1. Оксиды меди и цинка и гетероструктуры на их основе как перспективные фотоактивные материалы	14
1.2.2. Физико-химические свойства оксидов меди и цинка	15
1.2.3. Оптические и электрофизические свойства оксидов меди и цинка и гетероструктур на их основе	22
Список литературы к гл. 1	31
Глава 2. Оксиды ванадия в оптоэлектронике (Ильинский А. В., Сидоров А. И., Шадрин Е. Б.)	35
2.1. Общие сведения о фазовом переходе в диоксиде ванадия	35
2.1.1. Кристаллическая структура диоксида ванадия	36
2.1.2. Схема энергетических зон диоксида ванадия	37
2.1.3. Общая концепция механизма фазового перехода	39
2.1.4. Кинетика фазового перехода	46
2.2. Синтез и области применения диоксида ванадия	48
2.2.1. Синтез и оптические характеристики поликристаллических пленок диоксида ванадия	48
2.2.2. Управляемые зеркала на основе многослойных интерферометров с пленкой диоксида ванадия с модуляцией двух типов	51
2.2.3. Применения управляемых зеркал с пленкой диоксида ванадия	55
2.2.4. Лазерные локаторы с внутрирезонаторным управлением диаграммы направленности излучения	62
2.2.5. Пассивный лазерный затвор	63

2.2.6. Нелинейно-оптические ограничители лазерного излучения с поликристаллической пленкой VO ₂	65
2.2.7. Оптические волноводы на основе микрокристаллов и пленок диоксида ванадия	69
2.2.8. Болومترическая матрица	72
2.2.9. VO ₂ -переключатель	76
Список литературы к гл. 2.....	83
Глава 3. Фоточувствительные гетерофазные системы с оксидом свинца	
(Мухин Н. В., Петров А. А., Афанасьев В. П., Афанасьев А. В.).....	87
3.1. Гетерофазные структуры на основе тонких поликристаллических пленок селенида свинца PbSe-PbO-PbSe ...	88
3.1.1. Материалы, технология и свойства тонких поликристаллических пленок соединений A ⁴ B ⁶ . Отжиг в кислородсодержащей среде	89
3.1.2. Исследование процессов фазообразования в системе Pb-Se-O	95
3.1.3. Физико-химические свойства пленок селенида свинца, прошедших отжиг в кислородсодержащей среде.....	98
3.1.4. Исследование микроструктуры и электрофизических свойств пленок, прошедших высокотемпературный отжиг в кислородсодержащей среде	102
3.1.5. Исследование темновой и фотопроводимости слоев, прошедших высокотемпературный отжиг в кислородсодержащей среде	103
3.1.6. Механизмы электронного транспорта. Модель фотопроводимости	107
3.1.6.1. Механизмы электронного транспорта	107
3.1.6.2. Влияние процессов сорбции-десорбции на свойства фоточувствительных структур	114
3.2. Гетерофазные структуры на основе тонких наноструктурированных пленок цирконата-титаната свинца.....	121
3.2.1. Материалы и технология тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов	124

3.2.2. Формирование межзеренных границ в наноструктурированных пленках цирконата-титаната свинца ЦТС-PbO-ЦТС	127
3.2.3. Механизм сквозной проводимости в конденсаторных структурах с пленками ЦТС	138
3.2.4. Фотоэлектрические свойства структур с сегнетоэлектрическими пленками ЦТС.....	152
Список литературы к гл. 3.....	162
Глава 4. Эффекты фотопамати в металлооксидных системах (Ханин С. Д.).....	170
4.1. Эффект фотопамати в аморфных оксидах переходных металлов.....	170
4.2. Фотоиндуцированные изменения структуры и свойств аморфных пленок оксидов ванадия	176
4.3. Эффект фотопамати и проблема определения малой подвижности носителей заряда в аморфных оксидах металлов....	186
Список литературы к гл. 4.....	189

Научное издание

Валентин Петрович Афанасьев,
Алексей Валентинович Афанасьев,
Александр Валентинович Ильинский,
Николай Вячеславович Мухин,
Анатолий Арсеньевич Петров,
Александр Иванович Сидоров,
Евгений Иванович Теруков,
Самуил Давидович Ханин,
Евгений Борисович Шадрин

Гетерофазные оксидные системы в оптоэлектронике

Под ред. В. П. Афанасьева

Компьютерная верстка А. М. Абрамовой

Редактор Н. В. Кузнецова

Подписано в печать 20.12.16. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 12,25.

Тираж 500 экз. (1-й завод 1–50 экз.) Заказ 188.

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5