

В. Д. АНЦЫГИН, О. А. ГУДАЕВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ
(Новосибирск)

НЕЛИНЕЙНЫЙ ФОТООТКЛИК В СТРУКТУРАХ $M(\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})M$

Кристаллы германата висмута приобрели широкую известность в связи с их использованием в качестве пространственно-временных модуляторов света [1]. Устройства подобного типа представляют собой сэндвич, содержащий кристалл германата висмута, диэлектрик и электроды. Перенос заряда в таких структурах определяется перераспределением полей при освещении. В данной работе исследуется зависимость фототока в структуре $M(\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})M$ от интенсивности падающего света и его спектрального состава.

Показано, что в области малых интенсивностей света наблюдается существенно нелинейный фотоотклик, проявляющийся по-разному в зависимости от длины волны падающего света. В определенных условиях зависимость фототока от интенсивности света является суперлинейной, в других — носит пороговый характер, т. е. при достижении некоторой интенсивности света проводимость образца резко меняется более чем на порядок.

Экспериментальные результаты. Эксперименты проводились на специально легированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ толщиной 0,5—1 мм, площадь электродов 0,1—0,5 см². В качестве электродов использовались Al-, Ti-, Pt-пленки и прозрачные пленки $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$. Электроды наносились методом ВЧ-распыления. На полученных таким образом образцах были измерены люкс-амперные характеристики (ЛАХ) на длинах волн 632,8; 514,5; 488,0 нм для разных величин напряжений на слос. Направление света в кристалле совпадало с направлением поля. На рис. 1, б приведены ЛАХ образца толщиной 0,5 мм с прозрачными электродами для длин волн 514,5 и 488,0 нм. Проводимость образца при некоторой пороговой интенсивности света скачком меняется более чем на порядок и далее вновь линейно изменяется в зависимости от величины падающей мощности света. Величина пороговой интенсивности света уменьшается с уменьшением длины волны (кривые 2 и 3) и с ростом напряжения на образце (кривые 1 и 3). Для данного образца переключение в состояние с большей проводимостью происходит при одной и той же величине тока, однако для образцов, приготовленных в разных условиях, эта величина может быть другой. Измерения ЛАХ производились в стационарном режиме, когда переходный процесс уже заканчивался. Так как переходные процессы в образце на разных участках ЛАХ могут сильно различаться и быть очень длительными, то для каждого значения интенсивности света измерялась зависимость величины фототока от времени. На рис. 2 приведены переходные характеристики переключения для разных интенсивностей света. Время переключения тем меньше, чем больше величина превышения по интенсивности света над порогом. Переключение начинается не сразу после включения света; имеется время задержки, величина которого тем меньше, чем больше превышение по интенсивности света над порогом переключения. Контрольные эксперименты показали, что слабая неоднородность поглощения по толщине образцов, имеющая место для длин волн 514,5 и 488,0 нм, не сказывается на рассматриваемых эффектах. На рис. 3 приведены ЛАХ на длине волны 632,8 нм. ЛАХ имеют суперлинейный участок в области малых интенсивностей света, а далее линейны до больших мощностей, приводящих к разогреву образца.

Описанные выше нелинейные эффекты, возникающие при освещении структуры $M(\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})M$, могут быть связаны с явлениями, происходящими как в объеме кристалла, так и на границе электрод — кристалл. Если контакт $M - \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ является омическим, то ток в структуре МДМ контролируется объемными свойствами диэлектрика. Однако если контакт запирающего типа, то для объяснения описанных явлений необходимо рассмотреть условия на границе электрод — $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Для того чтобы отделить контактные явления от объемных и определить природу контакта $M - \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, нами был использован метод электронного контакта (ЭК) [2]. Электронный луч с энергией 0,5—1 кэВ проникает в приповерхностный слой кристалла и создает в нем резервуар электронов, обеспечивающий необходимый при данном напряжении ток, проходящий через образец, т. е. создает омический контакт с диэлектриком. Потенциал поверхности фиксируется при помощи коллекторной сетки. Вольт-амперные характеристики (ВАХ), полученные в структуре ЭК ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})M$, имеют хорошо выраженный диодный характер. Проводимость образца в пропускном направлении («плюс» на металлическом электроде) почти на два порядка больше, чем эффективная проводимость кристалла в структуре $M(\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})M$. ЛАХ в структуре с ЭК линейны. Данные результаты свидетельствуют о том, что контакт $M - \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ является запирающим, нелинейность ЛАХ обусловлена явлениями у контактов.

Обсуждение. Диодный характер ВАХ, полученных в структуре ЭК ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})M$, указывает на то, что контакт $M - \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ — контакт запирающего типа. Расчет распределения пространственного заряда в приконтактной области в общем случае представляет собой сложную задачу, так как плотность локализованных состояний

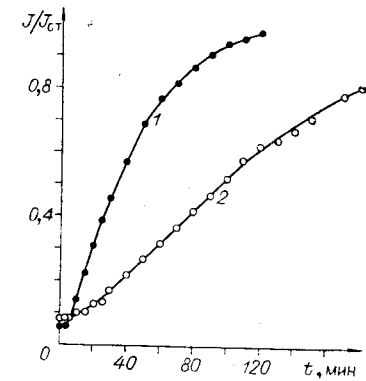
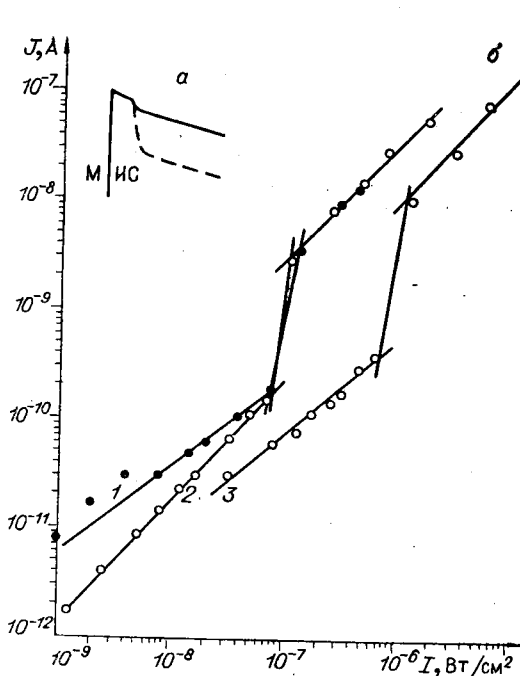


Рис. 2. Переходная характеристика переключения для интенсивностей выше порога f_1 (кривая 1) и f_2 (кривая 2); $f_1 > f_2$; $J_{ст}$ — стационарное значение тока.

Рис. 1. Люкс-амперные характеристики и распределение потенциала у контакта структуры $M(Bi_{12}GeO_{20})M$:

a — энергетическая зонная диаграмма реального контакта $M-Bi_{12}GeO_{20}$; *M* — электрод, *ИС* — переходный слой; *б* — ЛАХ структуры $M(Bi_{12}GeO_{20})M$: 1 — $\lambda = 514,5$ нм, 800 В; 2 — $\lambda = 488,0$ нм, 400 В; 3 — $\lambda = 514,5$ нм, 400 В.

в запрещенной зоне диэлектрика зависит как от энергии, так и от координаты. Рассмотрим модель запирающего слоя в однородном кристалле с полностью ионизированными мелкими донорами и глубокими акцепторами, способными ионизироваться светом; определим зависимость тока от интенсивности падающего света. Покажем, что в рамках этой простой модели можно объяснить суперлинейность ЛАХ в красной области спектра. Для германата висмута она близка к действительности, так как энергия активации проводимости кристалла в структуре с ЭК (т. е. объемной) мала: $E_i < 0,1$ эВ в области температур от 250 до 380 К, а высота барьера на границе $M-Bi_{12}GeO_{20}$, определенная по температурной зависимости в структуре $M(Bi_{12}GeO_{20})M$, равна 0,8–0,9 эВ. Если высота барьера на границе металл — диэлектрик равна ϕ , то ток через барьер определяется выражением [3]

$$j_s = e\mu n_0 E_k \exp [(-\phi + \beta\sqrt{E_k})/kT], \quad (1)$$

где β — константа, зависящая от параметров материала; E_k — поле у катода; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона, μ — подвижность свободных носителей; n_0 — концентрация электронов вдали от контакта.

Величина E_k зависит от распределения заряда в приконтактной области. Если обеднение достаточно сильное, можно считать, что практически все приложенное напряжение U падает на области обеднения, и оценить $E_k \approx U/L_D$ (L_D — эффективная глубина обедненной области). В том случае, когда пространственный заряд обедненной области образован полностью ионизированными мелкими донорами, L_D определяется следующим выражением [3]:

$$L_D = [\varepsilon(\phi + U)/2\pi e n_0]^{1/2}, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая постоянная материала. Таким образом, в модели Шоттки ток должен быть пропорционален $\exp(\beta U^{1/4}/kT)$. На рис. 4 показаны ВАХ структуры $M(Bi_{12}GeO_{20})M$ в темноте и при освещении светом интенсивности f в координатах $\lg j \sim U^{1/4}$. Начиная с некоторого напряжения, ВАХ в широком диапазоне удовлетворяет этой зависимости. Начальный участок ВАХ связан с предэкспоненциальным множителем (1). Область пространственного заряда обедненного слоя сильно влияет на фотоэлектрические свойства $Bi_{12}GeO_{20}$. Это связано с изменением распределения заряда в области обеднения. При освещении концентрация электронов в зоне n_f увеличивается. Согласно (2) при этом глубина области обеднения уменьшается, а поле у катода $E_k \approx U/L_D$ увеличивается. Это приводит к суперлинейной зависимости фототока от интенсивности падающего света. Ток через барьер (1) при освещении светом интенсивности f имеет вид

$$j_f = e\mu(n_0 + \alpha f\tau) E_k(f) \exp [(-\phi + \beta E_k^{1/2}(f))/kT], \quad (3)$$

где α — коэффициент поглощения, τ — время жизни электронов. Если $\alpha f \tau > 1$, то зависимость фототока от интенсивности падающего света можно представить в виде

$$j_f \approx A f^{3/2} \exp [(-\varphi + \beta_1 f^m) / kT],$$

$$m = 1/2, \quad (4)$$

где A и β_1 — константы, зависящие от величины поля.

При увеличении интенсивности света высота барьера на границе $M - \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ уменьшается, это можно наблюдать на рис. 4. Величины отрезков на оси ординат, отсекаемые экстраполированными прямолинейными участками, равны φ_1/kT (с точностью до нормировки тока). С увеличением интенсивности света величина φ_1 уменьшается, в соответствии с этим ВАХ сдвигаются влево.

При достижении определенной интенсивности света ($\sim 10^{-2}$ мВт/см²) ток через барьер на границе $M - \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ увеличивается настолько, что далее контролируется объемом кристалла. В этой области фототок линейно зависит от интенсивности света и напряжения.

Таким образом, данная модель объясняет суперлинейность ЛАХ в красной области спектра при малых интенсивностях света

(см. рис. 3). Она связана с уменьшением глубины области обеднения у катода, возрастанием поля на границе $M - D$ и понижением контактного барьера, обусловленным эффектом Шоттки. Для правильного определения величин A , β_1 , m , однако, в каждом конкретном случае необходимо строго учитывать распределение центров захвата электронов по энергии и координате.

Для того чтобы объяснить переключение в сине-зеленой области спектра, необходимо более детально рассмотреть энергетическую зонную схему $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Германий висмута является материалом с широкой запрещенной зоной ($E_g \approx 3,25$ эВ при комнатной температуре [5, 6]). Хорошая фоточувствительность кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в видимой (синие-зеленой) области спектра обусловлена наличием плеча примесного поглощения [5]. Природа центров, приводящих к этому поглощению, в настоящее время до конца не ясна. Авторы работы [5] показали, что легирование кристаллов алюминием приводит к исчезновению плеча в спектре оптического поглощения. Следовательно, фоточувствительность кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, легированных Al, в синие-зеленой области спектра существенно ниже, чем нелегированных. В работе [4] исследовалась диффузия металлических электродов в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Авторами показано, что ряд металлов хорошо диффундирует в кристалл, образуя переходные слои толщиной десятки нанометров. Прозрачный электрод $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ также диффундирует в кристалл, образуя переходный слой на границе раздела кристалл — электрод. Свойства этого слоя нам, вообще говоря, не известны, но, предполагая, что его фоточувствительность меняется аналогично изменениям при внедрении Al, приходим к энергетической диаграмме контакта $M - \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, изображенной на рис. 1, а. Наличие переходного слоя в экспериментах с красным светом (вне области плеча спектра поглощения) не приводит к принципиальным особенностям в поведении структуры $M(\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})M$ по сравнению с выше рассмотренным, так как фоточувствительность кристалла при легировании металлом существенно изменяется лишь в области плеча поглощения. Ситуация коренным образом меняется при облучении структуры светом в области плеча поглощения. Проводимость объема кристалла увеличивается значительно сильнее, чем проводимость переходного слоя (см. рис. 1, а, штриховая линия). В результате с ростом интенсивности света распределение поля в образце становится все более неоднородным. При интенсивностях вблизи порога в переходном слое создаются очень большие поля ($E > 10^6$ В/см при толщине переходного слоя < 1 мк). ВАХ при таких полях становится нелинейной. По виду ЛАХ

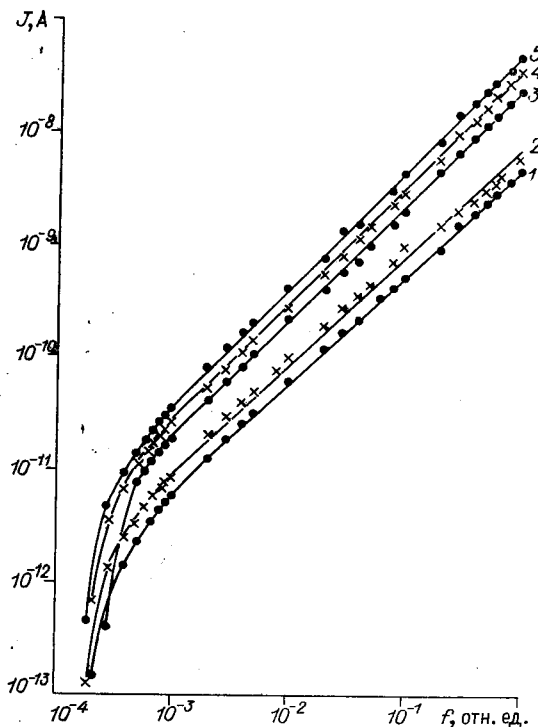
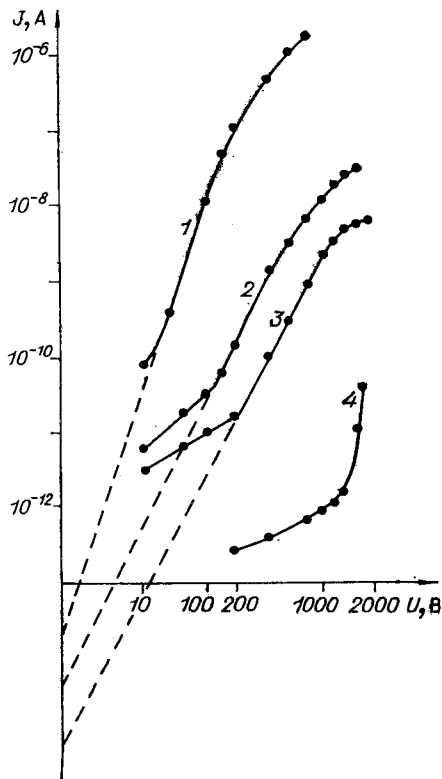


Рис. 3. Люкс-амперные характеристики структуры $M(\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})M$ для разных величин полей (в В), $\lambda = 632,8$ нм:

1 — 200, 2 — 400, 3 — 800, 4 — 1000, 5 — 1200.



в сине-зеленой области спектра можно сделать некоторые выводы относительно типа нелинейности ВАХ переходного слоя. Для того чтобы ЛАХ структуры имела участок с переключением, ВАХ должна быть S-типа. Действительно, после переключения почти все приложенное напряжение падает на объеме кристалла, однако ток в переходном слое тем не менее должен оставаться большим. Нелинейность ВАХ S-типа может быть обусловлена многими причинами: ударной ионизацией, локальным разогревом, неоднородным легированием, приводящим к сильно флуктуирующему потенциалу, и т. д. Нарастание тока продолжается до тех пор, пока он не станет ограничиваться сопротивлением объема.

Рассмотрим теперь вопрос о переходной характеристике переключения. При освещении кристалла светом с интенсивностью, выше пороговой, вначале происходит перераспределение пространственного заряда, приводящее к зарядке емкости переходного слоя и росту напряжения на нем до критического — $U_{пор}$. Далее ток через слой начинает возрастать, величина напряжения, падающего на нем, уменьшается (однако ток не уменьшается в силу S-образного вида ВАХ), а напряжение на объеме кристалла растет. Физическим процессом, контролирующим скорость перераспределения полей, является такое перераспределение зарядов в объеме, что емкость переходного слоя разряжается, а емкость объема кристалла заряжается. Чем больше интенсивность падающего света, тем выше скорость генерации носителей, тем меньше τ (см. рис. 2). Переключение образца в более проводящее состояние происходит при достижении определенной величины напряжения на переходном слое. Следовательно, для больших напряжений на образце переключение будет осуществляться при меньших интенсивностях света (см. рис. 1, б) (но при том же токе). Аналогично получаем, что при одном и том же напряжении переключение произойдет тем раньше, чем больше коэффициент поглощения для данной длины волны (см. рис. 1, б). Время задержки переключения t_3 , наблюдающееся на переходных характеристиках, обусловлено тем, что резкое нарастание тока через переходный слой начинается лишь при достижении на нем некоторого порогового напряжения. Величина $U_{пор}$ определяется механизмом переключения.

Таким образом, в данной модели переключения на ЛАХ в сине-зеленой области спектра распределение полей в объеме кристалла с ростом интенсивности света должно меняться в следующей последовательности: 1) при интенсивностях света ниже порога переключения поле локализовано у краев кристалла, причем чем больше интенсивность света, тем меньше поле в центре; 2) при интенсивностях

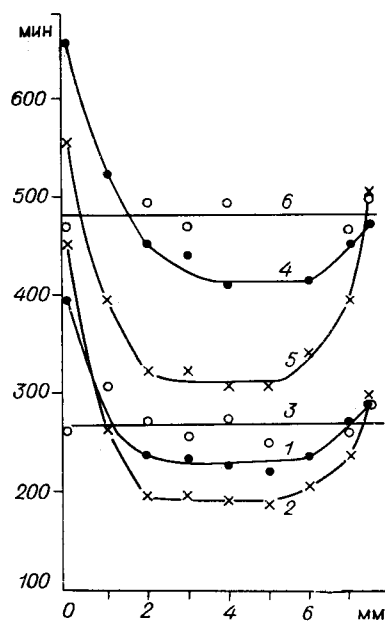


Рис. 5. Распределение поля в структуре $M(Bi_{12}GeO_{20})M$:
1 — 3 — 2 кВ; 4 — 6 — 3,4 кВ; 1, 4 — в темноте; 2, 5 — при освещении ниже порога переключения; 3, 6 — при освещении выше порога переключения.

Рис. 4. ВАХ структуры $M(Bi_{12}GeO_{20})M$ в темноте (4) и при разных уровнях освещения (1—3):
 $\lambda = 632,8$ нм, $f_1 > f_2 > f_3$.

света выше порога происходит переключение переходного слоя в более приводящее состояние и распределение полей по кристаллу становится однородным. Так как кристаллы германата висмута обладают линейным электрооптическим эффектом, то перераспределение полей можно наблюдать непосредственно. На рис. 5 приведено распределение поля в кристалле в темноте (1, 4), при освещении ниже порога переключения (2, 5) и при освещении выше порога переключения (3, 6) для двух величин приложенных напряжений. Поведение полей в объеме кристалла соответствует предложенной модели.

Заключение. 1. Для кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ обнаружена ЛАХ с переключением в сине-зеленой области спектра. Показано, что этот эффект связан с наличием переходного слоя на границе электрод — кристалл, обладающего существенно меньшей fotocувствительностью в области плеча спектра поглощения. Переходная характеристика переключения обусловлена процессом перераспределения заряда в кристалле при освещении.

2. ЛАХ кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в красной области спектра имеет участок суперлинейного нарастания тока с ростом интенсивности света в области малых интенсивностей. Данный эффект связан с перераспределением пространственного заряда обедненного слоя, приводящим к модуляции его глубины под действием света. С увеличением падающей мощности высота барьера понижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пространственные модуляторы света. Под ред. С. Б. Гуревича. Л., Наука, 1977.
2. Гудаев О. А., Косцов Э. Г., Малиновский В. К. Инжектирующий контакт к широкозонным диэлектрикам. — Автометрия, 1978, № 1.
3. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М., Наука, 1977.
4. Детиненко В. А. и др. Получение пленок силиката висмута и их диффузное взаимодействие с электродами. — Автометрия, 1976, № 4.
5. Hou S. L., Lauer R. B., Aldrich R. E. Transport processes of photoinduced carriers in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. — J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, p. 2652.
6. Peltier M., Micheron F. Volume hologram recording and charge transfer process in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. — J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, № 9, p. 3683—3690.

Поступило в редакцию
11 июня 1979 г.

УДК 539.216 : 537.311.33

В. Ф. КАМЫШЛОВ, Э. Г. КОСЦОВ, Л. Д. ПОКРОВСКИЙ
(Новосибирск)

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИЛИКАТА ВИСМУТА

1. Сочетание высокой fotocувствительности в ближней УФ-области с электрооптическими свойствами обуславливает возрастающий интерес к таким материалам, как германат и силикат висмута. К настоящему времени соответствующие кристаллы уже нашли практическое применение в пространственно-временных модуляторах света, в оптических записывающих средах [1] и т. д. Представляет несомненный интерес использование тонких слоев этих материалов в элементах интегральной оптоэлектроники. В первых работах, посвященных пленкам силиката и германата висмута, рассмотрены некоторые особенности их изготовления, взаимодействия с материалом электрода, электрофизические характеристики [2—4]. Цель настоящей работы — исследование фотоэлектрических свойств пленок силиката висмута в плане практического их применения.

2. Изготовление образцов так же, как и в [2—4], производилось методом ВЧ-распыления (отличительным моментом являлось использование только атмосферы кислорода). Исследовались пленки с толщинами 1—5 мкм. Прозрачный электрод (93% $\text{In}_2\text{O}_3 + 7\% \text{Sn}_2\text{O}$) наносился на поверхность кварцевой подложки также ВЧ-методом при температуре 700—800°C. Столь высокая температура обеспечивала высокую взаимодиффузию слоев в процессе роста фотопроводника, пленка $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ обладала текстурой и имела $\rho \sim 50\text{—}100 \text{ Ом/см}^2$, коэффициент пропускания в видимой области $\sim 95\%$. Противоположный электрод изготовлялся из таких материалов, как Pt, W, Mo.

3. Установлено, что фотоэлектрические характеристики образцов наиболее чувствительны к давлению кислорода P_{O} в процессе формирования слоя: низкое давление кислорода способствует более низкой fotocувствительности (рис. 1, кривая 7).

Изменение температуры подложки ($T_{\text{п}}$) в процессе выращивания слоя дало возможность исследования аморфных пленок ($T_{\text{п}} \sim 70\text{—}80^\circ\text{C}$), поликристаллических