

06

© 1991 г.

## ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПРОВОДНИКА И ЭЛЕКТРОХРОМНОГО МАТЕРИАЛА

М. П. Стиканс, Ю. Я. Пуранс, Я. К. Клявинь

С целью применения различных фоточувствительных пленок (CdS, ZnO, *a*-Si : H, CdTe) в качестве управляющих током через фотоэлектрохромную систему на основе WO<sub>3</sub> для успешной записи изображения исследованы темновые и световые вольт-амперные характеристики различных твердотельных тонкопленочных гетероструктур. Показано влияние образовавшихся выпрямляющих гетеропереходов на функционирование системы.

### Введение

Важную роль среди научных проблем занимает исследование по созданию бессеребряных систем для многократной записи и воспроизведения оптической информации. Одной из задач в этой области является определение набора пригодных фоточувствительных слоев полупроводника для управления работой тонкопленочных твердотельных электрохромных систем. Сочетание тонкой пленки фоточувствительного материала с электрохромной системой образует фотоэлектрохромную систему (ФЭХС), впервые созданную Дебом [1], позволяющую многократно записывать и стирать оптическую информацию. Соответствующий процесс записи или стирания сопровождается подключением соответствующего напряжения одной или другой полярности к электродным слоям ФЭХС.

Система, содержащая несколько слоев различных материалов, в том числе фоточувствительного, должна иметь определенные фотоэлектрические свойства, т. е. фоточувствительный слой полупроводника должен посредством управления током через систему обеспечивать реакции окрашивания или обесцвечивания электрохромного слоя в соответствующих местах освещенной площади ФЭХС.

Фоточувствительный слой в системе определяет не только спектральный диапазон чувствительности данной гетероструктуры, но и образует гетеропереходы с внутренними полями в приконтактной области с соседними слоями [2, 3]. Это в свою очередь влияет на величины приложенных напряжений при окрашивании и обесцвечивании и время записи или стирания информации.

С такой точки зрения исследование гетероструктур на основе фоточувствительного полупроводника и электрохромного материала имеет важное практическое значение. Кроме того, в данной системе свойства гетероперехода фотопроводник—электрохромный материал изменяются в процессе функционирования ФЭХС, так как при окрашивании и обесцвечивании системы проводимость электрохромного материала изменяется на 3—4 порядка и существенно сдвигается положение уровня Ферми. Исследования с этой точки зрения таких гетеропереходов почти не проведены.

## Методика эксперимента

а) Образцы тонкопленочных систем. В качестве электрохромного материала мы использовали триоксид вольфрама, физические, технологические и электрические свойства которого превосходят другие аналоги [4], а в качестве фоточувствительного проводника мы проверили пленки сульфида кадмия CdS, оксида цинка ZnO, аморфного кремния  $a\text{-SiH}$ , теллурида кадмия CdTe. Край фундаментального поглощения этих полупроводников находится в УФ, видимом и ближних ИК районах спектра соответственно. Это и определяет спектральный диапазон функционирования ФЭХС.

**Образцы тонкопленочных систем и условия получения фотопроводящего слоя**

Образец	ФП	Тип напыления	Температура подложки, К	Время напыления, мин	Толщина слоя, мкм	Давление в камере, Па
1-550-4	CdS	Термическое	500	30	2.1	$7 \cdot 10^{-3}$
1-276-8	ZnO	Магнетронное при постоянном токе	650	60	0.5	0.5 (60 % Ar, 40 % O <sub>2</sub> )
1-261-2	M-Si : H	Магнетронное при постоянном токе	425	5	1	0.1 (99 % Ar, 1 % H <sub>2</sub> )
1-309-2	CdTe	Магнетронное высокочастотное	600	20	2	0.4 (Ar)

Исследованные тонкопленочные системы (см. таблицу) получены на пластинках из стекла или кварца, покрытых прозрачным электродом  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$  (ITO) толщиной около 0.5 мкм [5]. На одной пластинке получены разные комбинации гетероструктур: ITO/фотопроводник (ФП)/Au, ITO/ФП/ $\text{WO}_3$ /Au, ITO/ФП/ $\text{SiO}_x$ /Au, ITO/ФП/ $\text{WO}_3$ / $\text{SiO}_x$ /Au. Электрохромную часть этих гетероструктур составляют пленки  $\text{WO}_3$  и  $\text{SiO}_x$  вместе с верхним электродом — полупрозрачной пленкой Au. Тонкие пленки триоксида вольфрама толщиной 1 мкм, оксида кремния толщиной 0.04 мкм и полупрозрачные тонкие пленки золота толщиной 0.01 мкм получены методом термического напыления в вакууме по методике, описанной, например, в [6].

Для получения тонких пленок ФП использованы различные методы.

1. Сульфид кадмия получен методом термического напыления в вакууме. Для получения составов тонких пленок CdS, близких к стехиометрическим, напыление вещества осуществлялось из двух источников — сульфида кадмия и серы. Использовались порошки сульфида кадмия марки ХЧ (для полупроводников) и серы марки ОСЧ 16-5 (сера элементарная). Полученные тонкие пленки CdS имели поликристаллическую структуру гексагональной модификации с ориентацией  $c$ -оси перпендикулярно подложке.

2. Пленки оксида цинка получены реактивным магнетронным распылением на установке УВН-3.297.026 в атмосфере аргона и кислорода при постоянном напряжении 500 В. Методами эмиссионной спектроскопии ионно-плазменных процессов по интенсивности характерных линий проводился контроль скорости распыления цинка, а также парциального давления газов аргона и кислорода.

3. Тонкие пленки аморфного гидрогенизированного кремния ( $a\text{-Si} : \text{H}$ ) получены аналогично пленкам ZnO на той же установке УВН-3.297.026 реактивным магнетронным распылением монокристаллического кремния в атмосфере аргона и водорода. Напыление производилось при постоянном напряжении 760 В. Процесс распыления контролировался по интенсивности характерных спектральных линий плазмы в камере.

4. Теллурид кадмия нанесен ионно-плазменной установкой высокочастотного магнетронного распыления ИПУ-6-5 в атмосфере аргона. Во время напыления слоя плотность мощности разряда составляла  $1.6 \text{ Вт/см}^2$ .

б) Методика измерений. В процессе окрашивания и обесцвечивания ФЭХС изменяются свойства электрохромного материала и гетеропереходов в системе,

что осложняет использование стационарного режима измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ). Однако при малых напряжениях химические реакции в электрохромном материале практически не протекают и его свойства не изменяются, что позволяет проводить исследования в стационарном режиме ВАХ до некоторого небольшого напряжения. В этом случае электрохромный материал находится в высокоомном неокрашенном состоянии и при измерении ВАХ можно считать, что в цепь измерений включено постоянное сопротивление.

Для изучения интегральных фотоэлектрических свойств полученных гетероструктур снимались стационарные темновые и световые ВАХ. Источниками света служили ртутная лампа ДРК-120 при расстоянии 15 см от образца (для гетероструктур с ZnO), лампа накаливания 220 В, 500 Вт, освещающая образец интенсивностью  $10^4$  лк (для гетероструктур с CdS,  $\alpha$ -Si : H, CdTe).

Образцы гетероструктур устанавливались на специальном держателе, который обеспечивал в случае необходимости возможность измерения прошедшего через образец потока света.

ВАХ гетероструктур снимались с помощью вольтметра В7-21 с блоком измерения тока. Так как слой  $WO_3$  в исследуемых «сэндвичах» способен окрашиваться и таким образом изменять свои электрические параметры под действием тока при положительном напряжении на электроде Au, то первой снималась ВАХ при отрицательных напряжениях (Au). Учитывая это, ВАХ записывались следующим образом: гетероструктура устанавливалась в темноте, к ней было подключено постоянное стабилизированное напряжение 0.1 В и фиксировался ток после его релаксации до стационарной величины, потом образец освещался светом и фиксировался омический фототок после релаксации емкостной составляющей. Потом свет выключался (в случае использования ДРК-20 экранировался), после релаксации теплового тока до прежней величины приложенное напряжение повышалось до 0.2 В и цикл измерений повторялся. После каждого цикла измерений приложенное смещение увеличивалось. Таким образом снималась одна ветвь темнового и фототока. После этого цикл измерений повторялся при противоположном смещении и снималась вторая ветвь ВАХ.

### Результаты и их обсуждение

Особую роль как фотопроводящий материал в «сэндвичах» — системах с электрохромной пленкой  $WO_3$  играет сульфид кадмия. Это связано с тем, что фундаментальное поглощение CdS (около 2.4 эВ) практически совпадает с максимумом излучения в солнечном спектре и с эффективным механизмом генерации фотоносителей. Эти два особо важные свойства CdS обеспечивают реализацию фотоэлектрохромной фотографии при дневном свете.

ВАХ гетероструктур образца 1-550-4 (рис. 1) показывают наличие аналогичных свойств исследованных комбинаций. Темновые кривые 1—3 отображают выпрямляющие свойства этих систем за счет наличия внутренних некомпенсированных потенциальных барьеров. Освещение белым светом создает фотоэдс величиной 0.2—0.4 В (см. пересечение световых ВАХ и оси абсцисс на рис. 1) и положительной полярностью на Au, не зависящую от стороны освещения системы.

Для выяснения причины возникновения внутреннего поля, разделяющего неравновесные токоносители и образующего фотоэдс, следует рассмотреть подробнее свойства отдельных тонких пленок, входящих в состав данной тонкопленочной системы. В основе их три различных полупроводниковых материала  $n$ -типа:  $ITO = In_2O_3 : Sn$  — сильно легированный полупроводник с широкой запрещенной зоной ( $\sim 3$  эВ) и проводимостью  $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , CdS — фотопроводник с низкой темновой проводимостью ( $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и шириной запрещенной зоны 2.4 эВ,  $WO_3$  — гетерогенный материал с пористой структурой, в порах которого адсорбируется вода и ее состав описывается формулой  $WO_{3-y} \times xH_2O$  [7]. Это материал с меняющейся электронной ( $10^{-4} \dots 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и сравнительно высокой ( $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) ионной проводимостями и шириной запрещенной зоны  $\sim 3.2$  эВ. Слой диэлектрика  $SiO_x \cdot mH_2O$  — диэлектрик с протонной проводимостью, необходимой для осуществления циклических

реакций окрашивания—обесцвечивания электрохромного слоя  $WO_3$  [7] и полной ФЭХС. Учитывая сложность записи  $WO_{3-y} \cdot nH_2O$  и  $SiO_x \cdot mH_2O$  в дальнейшем эти формулы обозначаются  $WO_3$  и  $SiO_x$  соответственно.

Следовательно, представленные на рис. 1 ВАХ определяются следующими гетеропереходами: ITO/CdS, CdS/ $WO_3$ , CdS/ $SiO_x$ ,  $SiO_x$ /Au,  $WO_3$ / $SiO_x$ ,  $WO_3$ /Au. Считается [8], что гетеропереход ITO/CdS является квазиомическим и обычно в анализе не учитывается. Свойства гетеропереходов  $WO_3$ / $SiO_x$  и  $SiO_x$ /Au определяют реакцию окрашивания—обесцвечивания в электрохромной части системы [7]. Гетеропереходы  $SiO_x$ /Au,  $WO_3$ / $SiO_x$ ,  $WO_3$ /Au в одинаковой мере влияют на темновые и световые ВАХ, поскольку облучение белым светом не изменяет количество токоносителей в этих материалах и, таким образом, можно

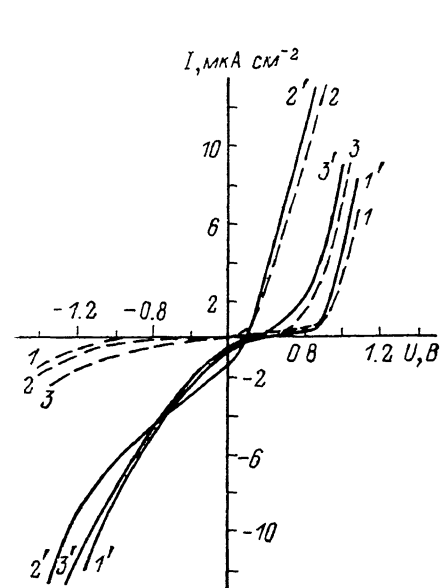


Рис. 1. Стационарные вольт-амперные характеристики в темноте (1—3) и при освещении белым светом  $10^4$  лк (1'—3') систем образца 1-550-4: ITO/CdS/ $WO_3$ / $SiO_x$ /Au (1, 1'), ITO/CdS/ $WO_3$ /Au (2, 2'), ITO/CdS/ $SiO_x$ /Au (3, 3').

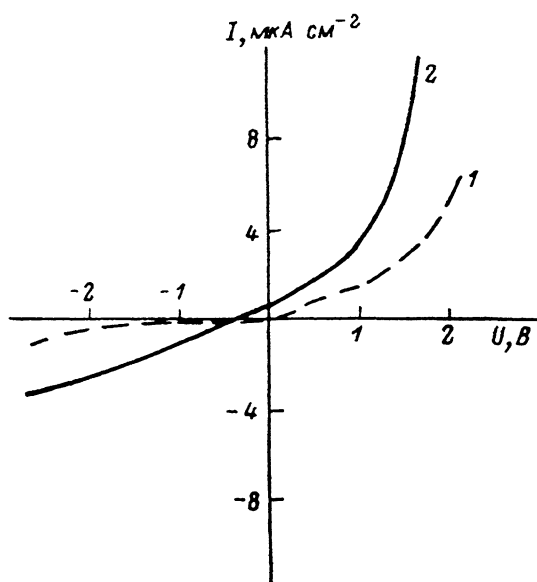


Рис. 2. Стационарные вольт-амперные характеристики гетероструктуры ITO/ZnO/ $SiO_x$ /Au образца 1-276-8 в темноте (1) и при освещении УФ светом (2).

заключить, что возникновение фотоэдс происходит в гетеропереходах CdS/ $WO_3$  и CdS/ $SiO_x$ , точнее, в приконтактной части объема CdS, где под действием света генерируются и разделяются приконтактным полем неравновесные токоносители (электроны и дырки). Это главным образом и определяет форму ВАХ — явно выраженное запорное направление темнового тока и резкое изменение проводимости при освещении и отрицательных напряжениях. Однако при изменении полярности приложенного напряжения на положительную освещенные только незначительно изменяет проводимость системы.

Для осуществления записи в ФЭХС необходимо, чтобы ток, проходящий через систему при освещении, превышал темновой примерно в 3—4 раза. ВАХ этой системы образца 1-550-4 (кривые 1 и 1' на рис. 1) показывают, что это требование хорошо выполняется для отрицательных смещений. Так как при положительных напряжениях пленка  $WO_3$  в ФЭХС окрашивается темно-синим цветом, то можно записать фотографическое изображение объекта в процессе обесцвечивания при отрицательном напряжении, когда выполняется упомянутое требование. Надо отметить, что полученное таким образом изображение будет фотографическим «позитивом».

Если в качестве ФП используется оксид цинка, то увеличивается исходное светопропускание гетероструктуры, что является важным показателем ФЭХС. Структура ITO/ZnO/ $SiO_x$ /Au из образца 1-276-8 имеет асимметричную ВАХ

(рис. 2). Видно появление при облучении УФ светом фотоэдс величиной 0.3 В. Сравнивая эти кривые с ВАХ структур, содержащих переход  $ZnO/WO_3$ , где не наблюдается заметной фотоэдс, можно заключить, что фотоэдс образуется в переходах  $ITO/ZnO$  или  $ZnO/SiO_x$ . Если это переход  $ITO/ZnO$ , то в гетероструктуре со слоем  $WO_3$  переход  $ZnO/WO_3$  компенсирует его, так что не наблюдается столь заметная фотоэдс.

Изменение проводимости исследуемой ФЭХС с  $ZnO$  при облучении УФ светом показывает, что лампа ДРК-120 не вполне обеспечивает необходимую кратность для качественной записи изображения в данном образце.

Аморфный гидрогенизированный кремний существенно изменяет характер гетеропереходов по сравнению с сульфидом кадмия (рис. 3). Гетероструктуры на основе  $\alpha-Si:H$  образца 1-261-2 не проявляли выпрямляющих свойств и не образовывали фотоэдс. ВАХ практически симметричны для положительных и отрицательных напряжений. Надо отметить, что отношение фототока к тем-

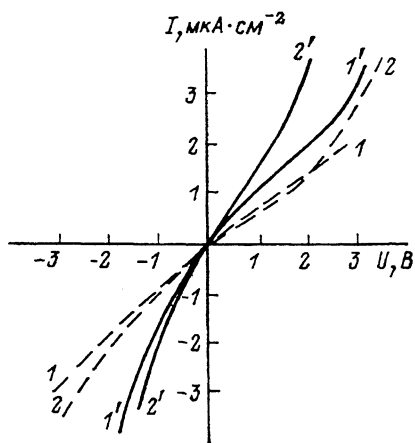


Рис. 3. Стационарные вольт-амперные характеристики гетероструктур образца 1-261-2:  $ITO/\alpha-Si:H/SiO_x/Au$ ,  $ITO/\alpha-Si:H/WO_3/SiO_x/Au$  в темноте (1, 2) и при освещении белым светом  $10^4$  лк (1', 2') соответственно.

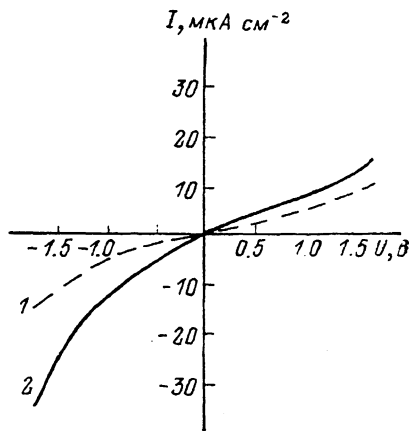


Рис. 4. Стационарные вольт-амперные характеристики гетероструктуры  $ITO/CdTe/SiO_x/Au$  образца 1-309-2 в темноте (1) и при освещении белым светом  $10^4$  лк (2).

новому в этих гетероструктурах только незначительно превышает 2 (рис. 3). Можно оценить, что фоточувствительность применяемой пленки не может обеспечивать запись фотографического изображения в  $WO_3$  ни при положительных, ни при отрицательных напряжениях.

Теллурид кадмия, ширина запрещенной зоны которого 1.5 эВ, может применяться как фотопроводящий материал в ФЭХС для записи информации красным и ближним инфракрасным светом.

Гетероструктура, образовавшаяся в ФЭХС на основе  $CdTe$ , в диапазоне до 1 В слабо чувствительна к освещению, а в сторону отрицательных напряжений коэффициент контрастности достигает 2.5. Нелинейность ВАХ свидетельствует о потенциальных барьерах, но отсутствие заметной фотоэдс (по сравнению со структурами на основе  $CdS$ ) свидетельствует о взаимной компенсации их.

Можно оценить, что требуется повышение фоточувствительности пленки  $CdTe$ , иначе записанное изображение имеет малую контрастность. Это особенно важно, поскольку полоса поглощения  $WO_3$ , наведенная электрическим полем, имеет максимум в ИК области спектра (900 нм) и простирается в красную область видимого спектра, где поглощает теллурид кадмия. Это совпадение требует оптимизации, поскольку пленка  $CdTe$  должна быть по возможности тонкой, а фоточувствительность ее по возможности выше.

## Выводы

1. Интегральные вольт-амперные характеристики (темновые и световые) тонкопленочных систем на основе фотопроводника (CdS, ZnO,  $\alpha$ -Si : H, CdTe) и электрохромного материала ( $WO_3$ ) позволяет определить оптимальный режим функционирования системы.

2. Вольт-амперную характеристику исследуемых систем, содержащих фотопроводник CdS, в основном определяют выпрямляющий характер гетероперехода CdS/ $WO_3$  в темноте и возникшая фотоэдс при освещении. Знак фотоэдс величиной 0.2—0.4 В имеет положительную полярность на верхнем электроде Au.

3. Системы на основе ZnO имеют асимметричные вольт-амперные характеристики с наибольшим отношением фототока к темновому в запорном управлении, что определяет функционирование фотоэлектрохромных систем, фоточувствительность которых не вполне обеспечивает возможность качественной записи информации в УФ области спектра.

4. Полученные фотопроводящие пленки  $\alpha$ -Si : H и CdTe в системах с триоксидом вольфрама показывают недостаточную фоточувствительность для эффективного управления током через систему при освещении в обеих полярностях приложенного напряжения.

## Список литературы

- [1] *Deb S. K.* // Appl. Opt. Suppl. Electrophotography. 1969. N 4. P. 192.
- [2] *Наванов В. Ф., Гребенников А. И., Елистратов В. А.* и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. Черноголовка, 1984. Т. II. С. 29.
- [3] *Стиканс М. П., Клеперис Я. Я., Клявинь Я. К.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. Рига, 1988. № 4. С. 43—47.
- [4] *Lampert C. M.* // Solar Energy Materials. 1984. N 11. P. 1.
- [5] *Замоздик Т. В.* // Электрохромизм. Рига, 1987. С. 132—138.
- [6] *Lusis A. R., Kleperis J. J., Brishka A. A., Pentysh E. V.* // Sol. St. Ionics. 1984. Vol. 13. N 4. P. 319.
- [7] *Лусис А. Р., Клявинь Я. К., Клеперис Я. Я.* и др. // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 11. С. 1538—1542.
- [8] *Киряшкина З. И., Рокал А. Г.* Фотопроводящие пленки (типа CdS). Саратов, 1979. 192 с.

Латвийский университет  
Научно-исследовательский институт  
твёрдого тела  
Рига

Поступило в Редакцию  
5 декабря 1989 г.