

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, С.К. Павлов, Г.Е. Ремнев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия,

konusov@hvd.tpu.ru, kabyshev@tpu.ru, lab.sergey@gmail.com

Улучшение эксплуатационных характеристик диэлектриков достигается применением ионного облучения (ИО) с последующим термическим или радиационным отжигом для аннигиляции радиационных дефектов (РД) и формирования комплексов из имплантированных ионов и РД. Короткоимпульсная имплантация (КИИ) ионов сопровождается нагревом приповерхностных слоев, обеспечивает одновременный отжиг РД, преобразование и стабилизацию комплексов РД, что отражается на свойствах материалов. В работе исследованы электрические и оптические характеристики пиролитического нитрида бора (ПНБ) после облучения ионами углерода в режимах мощного ионного пучка и высокоинтенсивной КИИ, рассмотрены вероятные причины изменения свойств. Спектры поглощения свидетельствуют о доминирующем влиянии статического беспорядка, обусловленного РД. После облучения на поверхности ПНБ формируется новый полупроводниковый материал, обладающий максимальной шириной запрещенной зоны 3.3-3.45 эВ, ее текущей величиной 2.65–2.83 эВ для прямых разрешенных переходов и 1.1-1.8 эВ для непрямых переходов и экспоненциальным краем поглощения при энергии 1.3-2.6 эВ и 2.6-3.3 эВ. Оптическое поглощение и электроперенос обусловлены РД типа анионных вакансий и их простейшими комплексами.

Введение

Графитоподобный гексагональный нитрид бора h -BN, полученный методом газофазного осаждения, является высокодисперсным поликристаллическим материалом с ярко выраженной аксиальной текстурой [1-3]. Малый атомный номер и высокая радиационная стойкость делают BN материалом, имеющим многофункциональное значение [3-6]. Природа и структура локализованных в запрещенной зоне (ЗЗ) состояний существующих до облучения биографических дефектов (БД) и радиационных дефектов (РД), введенных при облучении и их природа изучены недостаточно.

Улучшение свойств диэлектриков достигается применением ионного облучения (ИО) с последующим термическим или радиационным отжигом для аннигиляции РД и перераспределения внедренных примесных ионов в приповерхностных слоях [8-10]. Это стимулирует изучение структуры РД и их комплексов, искажающих электронное строение материалов и формирующих в ЗЗ сложный спектр локализованных состояний (ЛС) [8-11]. Такие исследования требуют подходов с использованием обобщенных микроскопических параметров, характеризующих структурный беспорядок в целом [11, 12]. Короткоимпульсная имплантация ионов (КИИ) сопровождается нагревом поверхности, обеспечивает отжиг РД и стабилизацию комплексов из РД [13, 14].

Целью работы является исследование оптических и электрических характеристик пиролитического нитрида бора (ПНБ) до и после облучения в режимах мощного ионного пучка (МИП) и высокоинтенсивной КИИ.

Результаты и их обсуждение

Облучение пластин ПНБ толщиной 0.01-0.05 см проводилось на ускорителе ионов ТЕМП в режимах КИИ [13, 14] (ионы углерода ~ 70 % и протоны ~ 30 %, энергия ионов $E_i \sim 250$ кэВ, плотность энергии в пучке $J = 0.2-0.3$ Дж/см², число импульсов $n = 100-300$) и МИП при $J = 2-2.5$ Дж/см², $n = 3-20$. Перед облучением на некоторые образцы ПНБ нане-

сился предслой графита. Облучение формирует только слабо-проводящие слои n - и p -типа с электропроводностью не выше 10^{-14} См и низкой фотопроводимостью ($\leq 10^{-12}$ См). Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$, рассчитанные из спектров диффузного отражения [8–11], аппроксимировались правилом Урбаха $\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U)$ с целью определения характеристик ЛС, распределенных в ЗЗ h -BN. Энергия Урбаха E_U и множитель α_0 рассчитаны в интервалах энергии $h\nu$. Параметры межзонного поглощения определялись при аппроксимации спектров законом $\alpha \cdot h\nu = B \cdot (h\nu - E_g^m)^m$, где $m = 1/2$ и 2 для прямых и непрямых разрешенных переходов через оптические щели E_g и E_g^0 .

Спектры $\alpha(h\nu)$ ПНБ обусловлены переходами между ЛС в ЗЗ h -BN ($E_g^0 = 5.27$ эВ ($N_C - N_V$) и $E_g^m = 4.65$ эВ ($M_C - N_V$) [15]) БД (рис. 1, кривая 1), природа которых обсуждена в [15, 16]. Спектры $\alpha(h\nu)$ аппроксимированы разложением на гауссовы кривые, соответствующие анионным вакансиям V_N , их кластерам: дивакансиям $2-V_N$ и тривакансиям $3-V_N$ [15], дефектам замещения C_N , S_N и примесно-вакансионным комплексам (ПВК) $V_N - C$ (рис. 1) [9, 10, 16]. Край поглощения $h\nu \sim 4$ эВ размыт вследствие высокой концентрации дефектов $N \sim 10^{19}$ см⁻³, обладающих глубокими уровнями в ЗЗ, и их взаимодействия с состояниями разрешенных зон [7–10, 16].

В ПНБ, облученном γ -квантами, электронами, нейтронами и протонами, доминируют локальные центры РД [7, 15]. После ИО спектр РД усложнен за счет формирования ПВК, что изменяет структурный беспорядок и электронное строение BN более значительно. Уровень Ферми смещается как вследствие химического легирования BN, так и дефектообразования. Пространственная локализация ионов создают повышенную концентрацию РД до $N_i > 10^{20}$ см⁻³ с непрерывным распределением ЛС в ЗЗ (рис. 1) [8–11]. После ИО ПНБ в частотно-импульсном режиме (ЧИР) ($E_i = 50-150$ кэВ, $j = 10^{-2}-10^{-3}$ А/см², $\Phi = 10^{14}-10^{17}$ см⁻²) доминирует непрерывный спектр ЛС РД в ЗЗ $N(\epsilon)$ (рис. 1) [8–11]. После КИИ и МИП влияние непрерывного спектра усиливается (рис. 1). Подобие

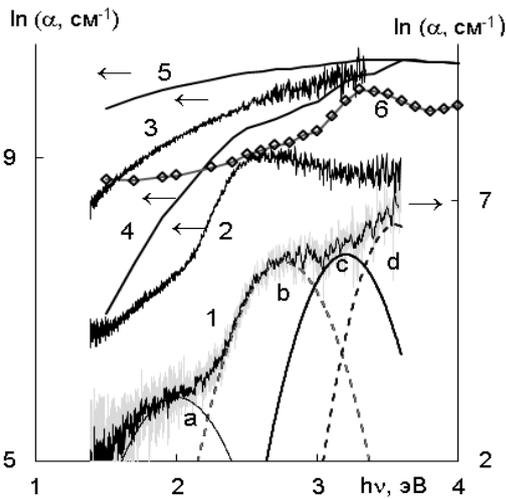


Рис. 1. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ ПНБ до (1) и после облучения в режимах КИИ ($n=100$) (2) и МИП ($n=20$) (3) и в ЧИР при $\Phi=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (4), $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (5) и 10^{15} см^{-2} (6) до (4, 5) и после отжига при $T_{\text{отж}}=1300 \text{ К}$ (6). Разложение кривой (1) проведено на элементарные гауссовы кривые с центрами $\varepsilon=2.0 \text{ эВ}$ (а) ($2V_N$), 2.76 эВ (б) ($3V_N$), 3.2 эВ (с) ($2V_N$) и 3.55 эВ (д) (ПВК)

спектров после КИИ, МИП и ЧИР свидетельствует о близкой природе оптических РД (рис. 1). Усиление влияния непрерывного спектра ЛС после МИП по сравнению с КИИ обусловлено более эффективным разупорядочением материала РД, ПВК и влиянием радиационного отжига (рис. 1). Дефектообразование для всех режимов ИО возрастает с уменьшением глубины ЛС РД в ЗЗ, судя по относительным спектрам $\alpha(h\nu)/\alpha_0(h\nu)$ (α_0 —до облучения) (рис.1). Происходит перераспределение ЛС от центра ЗЗ (при $\varepsilon \sim 2.5 \text{ эВ}$) к валентной зоне (ВЗ) или зоне проводимости (ЗП), аналогично тому, как после ИО ПНБ и Al_2O_3 в ЧИР. Это вызвано накоплением ПВК из РД и ионов C^{n+} [8–11]. С ростом n , J плотность ЛС и степень заселенности их электронами переносятся в область низких энергий (рис. 1). МИП по сравнению с КИИ вызывает дополнительное накопление ЛС при $h\nu=1.6\text{--}2.0, 2.8\text{--}3.3 \text{ эВ}$ (рис. 1). После КИИ ПНБ с графитовым предслоем накопление РД и ПВК с непрерывным спектром усиливается, а после МИП ослабевает для ЛС при $1.5\text{--}2.5(3.6) \text{ эВ}$, вероятно, за счет разогрева поверхности или формирования неоптических ПВК.

Правило Урбаха после ИО ПНБ выполняется на удалении от края поглощения (рис.1) [8–11]. После КИИ параметры Урбаха меняются слабо, а локальные БД подавляются. Влияние МИП более значительно (рис. 1). Для разных режимов ИО спектры имеют веерообразный характер за счет доминирования статического беспорядка, обусловленного РД и структурно-фазовыми неоднородностями (рис. 1) [8–11]. Пересечение прямолинейных участков спектров реализуется при энергии $h\nu_0=3.2 \pm 0.1 \text{ эВ}$, что отвечает фокальной точке Урбаха аналогично [11, 12].

Дополнительным критерием Урбаха является зависимость $\alpha_0(E_U)$, пары значений α_0 и E_U для разных режимов ИО образуют общий массив

(рис. 2). Эта взаимосвязь обусловлена особыми точками в распределении $N(\varepsilon)$ и шириной ЗЗ [11, 12]. Пары величин α_0 и E_U аппроксимируются уравнением $\alpha_0=A \cdot \exp(-E_0/E_U)$ ($A=2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $E_0=3.4 \text{ эВ}$), где значение E_0 близко к фокальной точке Урбаха по аналогии с Al_2O_3 после ИО [11].

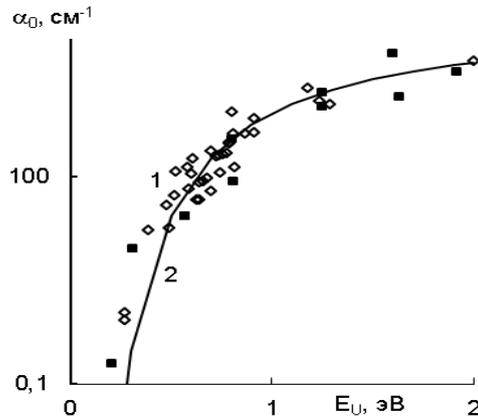


Рис. 2. Зависимость множителя α_0 от E_U в ПНБ после ИО в режимах КИИ, МИП (\diamond) и ЧИР (\blacksquare). Параметр α_0 определен из уравнения $\alpha_0=A \cdot \exp(-E_0/E_U)$ ($A=2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $E_0=3.4 \text{ эВ}$) по массиву (1) (кривая 2)

После КИИ доминируют не прямые межзонные переходы в интервале $2.1\text{--}2.6 \text{ эВ}$. После МИП наряду с непрямыми (в интервале $1.4\text{--}3.3 \text{ эВ}$) проявляются и прямые переходы при $2.9\text{--}3.3 \text{ эВ}$. С увеличением J и n оптические щели $E_g^{''}$ уменьшаются, а вероятность переходов ($\sim V$) возрастает. Сужение ЗЗ после ИО значительно и составляет $\Delta E_g''=2.8\text{--}3.5 \text{ эВ}$ для не прямых и $\Delta E_g''=2.4\text{--}2.7 \text{ эВ}$ для прямых переходов. Взаимосвязь между E_g'' для не прямых переходов и E_U после КИИ и МИП носит общий характер, как и аналогичная зависимость $E_g''(E_U)$ для ПНБ после ЧИР (рис. 3, кривая 1) [8–10]. Значение $E_g''=2 \text{ эВ}$ при $E_U=0$ (отсутствие беспорядка) соответствует «максимальной» E_g'' . Для прямых переходов

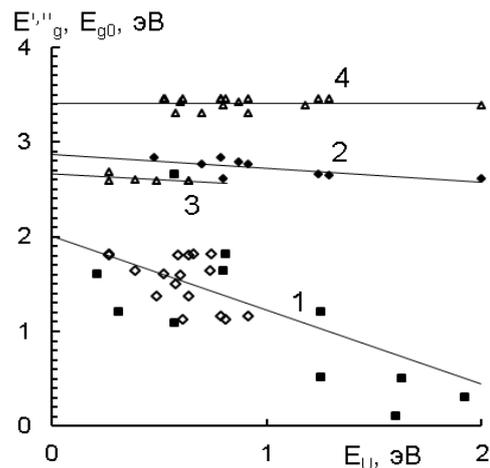


Рис. 3. Зависимости ширины ЗЗ не прямых E_g'' (1) (\diamond) и прямых переходов E_g (2) (\blacklozenge) от E_U и средней максимальной ширины E_{g0} от E_U (3, 4) (Δ) в ПНБ после ИО в режимах КИИ, МИП и ЧИР ($\Phi=10^{14}\text{--}10^{17} \text{ см}^{-2}$) (\blacksquare)

$E_g''(E_U)$ более пологая, максимальная оптическая щель $E_g''=2.9 \text{ эВ}$ при $E_U=0$ (рис. 3, кривая 2).

В рамках полуклассической модели межзонного поглощения для аморфных материалов спектры ПНБ после ИО аппроксимируются и уравнением вида $\alpha(h\nu) \sim \exp[-(h\nu - E_{g0})^2 / (2 \cdot \sigma^2)]$ (E_{g0} – средняя ширина ЗЗ, E_g подчиняется гауссову распределению относительно E_{g0} , σ^2 – дисперсия величины E_g , обусловленная наведенным дефектами беспорядком) [11, 12]. Средняя ширина ЗЗ (зависимость $E_{g0}(E_U)$ приведена на рис. 3, кривые 3, 4) после КИИ $E_{g0} = 2.59$ – 2.68 эВ соответствует середине ЗЗ [15] и положению в ЗЗ ЛС междоузельных C_i в межслоевом пространстве решетки h -BN [16]. После МИП $E_{g0} = 3.3$ – 3.45 эВ отвечает фокальной точке 3.4 эВ спектров и области в ЗЗ, где поглощение обусловлено дефектами замещения C_B , ПВК V_N -C [9, 10, 16], $2-V_N$ ($\epsilon = 3.35$ эВ (A→L, Мс (ЗП)) [15]). Параметры межзонного и экспоненциального поглощения свойственны материалам со статическим/динамическим разупорядочением кристаллической решетки [11, 12].

Разложение спектров ИО ПНБ показало, что РД формируют дополнительные полосы 1 при $\epsilon = 1.4$ эВ, 2 1.77 эВ, идентифицируемые с $3-V_N$ ($\epsilon = 1.73$ эВ (A→E)) и 5 при $\epsilon = 2.84$ эВ (рис. 4).

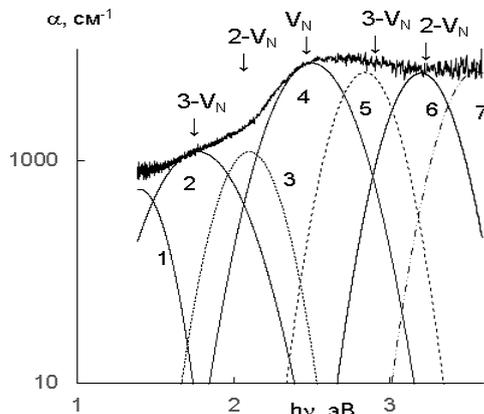


Рис. 4. Спектр поглощения ПНБ после ИО в режиме КИИ ($n=100$) и его разложение на гауссовы кривые с центрами при $\epsilon = 1.4$ эВ (1), 1.77 эВ (2); 2.1 эВ (3); 2.5 эВ (4); 2.84 эВ (5); 3.2 эВ (6); 3.55 эВ (7).

Концентрация РД в полосе 3 ($2-V_N$), возрастает от $5 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{18}$ см^{-3} , а РД, формирующих полосы 5–7 от $6 \cdot 10^{17}$ до $3 \cdot 10^{19}$ см^{-3} (рис.1, 4). Полоса 4 при 2.5 эВ вызвана РД типа V_N ($N \sim 2 \cdot 10^{19}$

см^{-3}) или C_i [16]. Полоса 7 обусловлена накоплением ПВК типа V_N -C.

Заключение

ИО ПНБ в режимах КИИ и МИП создает в ЗЗ непрерывный спектр ЛС РД, определяющих оптическое поглощение. МИП по сравнению с КИИ изменяет электронную структуру ЗЗ значительнее за счет радиационного и термического отжига. После ИО в ПНБ формируется новый сильно дефектный материал с максимальной шириной ЗЗ при 3.3–3.45 эВ, текущей ЗЗ при 2.65–2.83 эВ для прямых, 1.1–1.8 эВ для непрямых переходов и экспоненциальным краем поглощения из ЛС 1.3–2.6 и 2.6–3.3 эВ РД (кластеры анионных вакансий и ПВК).

Список литературы

1. Ordin S.V., Sharupin B.N., Fedorov M.I. // Semiconductors. 1998. V. 32. № 9. P. 924-932.
2. Ivanov Yu.F., Lopatin V.V., Dedkov V.S. // Russian Physics Journal. 1994. V. 31. № 1. P. 95-99.
3. Kobayashi Y., Akasaka T., Makimoto T. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 23. P. 5048-5052.
4. Buzhinskij O.I., Opimach I.V., Kabyshev A.V., et al // J. Nucl. Mater. 1990. V.173. No 2. P.179–184.
5. Eichler J., Lesniak Ch. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 5. P. 1105-1109.
6. Brötzmann M., Gehrke H.-G., Vetter U., Hofsäss H. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. № 10. P. 103505.
7. Kardashev B.K., Demenkov P.V., Plaksin O.A., et al // Phys. Sol. State 2001. V. 43. № 11. P. 2087-2093.
8. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lopatin V.V. // Tech. Phys. 1995. V. 40. № 8. P. 860-862.
9. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. // Поверхность. 2001. № 5. С. 93–98.
10. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. // Поверхность. 2003. № 4. С. 104-110.
11. Kabyshev A.V., Konusov F.V. // J. Surf. Invest. 2009. V. 3, № 2. P. 304–312.
12. Weinstein I.A., Zatsepin A.F. // Phys. stat. sol. (c). 2004. V.1. № 11. P. 2916-2919.
13. Ремнев Г.Е., Иванов Ю.Ф., Найден Е.П., и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 4. С.156–158.
14. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Pavlov S.K., Remnev G.E. // Mater. Sci. and Engin. 2016. V. 110. P. 012006.
15. Grinyaev S.N., Konusov F.V., Lopatin V.V., Shiyani L.N. // Phys. Sol. State. 2004. V. 46. № 3. P. 435-441.
16. Konusov F.V., Lopatin V.V. // J. Phys. Chem. Sol. 1992. V. 53. № 6. P. 847-854.

THE INFLUENCE OF ION IRRADIATION ON THE PROPERTIES OF PYROLYTIC BORON NITRIDE

Alexander Kabyshev, Fedor Konusov, Sergey Pavlov, Gennady Remnev
National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, 634050 Tomsk, Russia,
konusov@hvd.tpu.ru, kabyshev@tpu.ru, lab.sergey@gmail.com

The improvement of operating characteristic of an insulators is achieved by using ion irradiation (II) with subsequent thermal or radiative annealing for annihilation of radiation defects (RDs) and the formation of complexes of the implanted ions and the RDs. Short-pulse implantation of ions (SPII) is accompanied by heating of the surface layers allows a simultaneous annealing of RDs, a conversion, and a stabilization of the complexes of RDs that affects the properties of the materials. The electrical and optical characteristics of pyrolytic boron nitride (PBN) after irradiation with carbon ions in the modes of power ion beam and high-intensive SPII were investigated and likely causes of changes in properties were considered. Absorption spectra indicate about dominant influence of static disorder induced by RDs. A new defective material having the maximum band gap of 3.3–3.45 eV, its current value is 2.65–2.83 eV for direct allowed transitions, and 1.1–1.8 eV for indirect transitions and the exponential edge of absorption at energies of 1.3–2.6 eV and 2.6–3.3 eV had been formed as a result of irradiation of PBN. Optical absorption and transport charge were caused by RDs such as an anion vacancies and their simplest complexes.