

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ НА НИТРИДЕ БОРА ИЗ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЫ

А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, А.А. Сивков
НИ ТПУ, 634050, пр. Ленина, 30, Томск, Россия, тел. (3822) 564164,
e-mail: kabyshev@tpu.ru, konusov@hvd.tpu.ru

Исследованы характеристики темновой и фотопроводимости пленок, осажженных на подложку пиролитического нитрида бора из электроразрядной титансодержащей плазмы. Установлено влияние отжига в вакууме при остаточном давлении $P=10^{-2}$ Па и на воздухе при температуре $T_{отж}=300-1200$ К на электрические и фотоэлектрические характеристики пленок. Выделяется три стадии отжига $T_{отж}=300-750$, $750-900$ и $900-1600$ К с характерными особенностями изменения параметров электропереноса.

Введение

Тонкие пленки, осажженные на диэлектрическую подложку в неравновесных условиях, в том числе из разрядной плазмы, создаваемой при различных импульсных воздействиях на мишень, широко применяются в оптоэлектронике [1–5]. Свойства пленок меняются в широких пределах от диэлектрических до полупроводниковых, отличаются нестабильностью к полювому и термическому возбуждению, что обусловлено их многокомпонентным структурно-фазовым, примесным, дефектным и стехиометрическим составом. Последующая за осаждением термообработка частично устраняет нестабильность свойств за счет аннигиляции дефектов и структурных превращений. В настоящей работе рассматривается покрытие, осажженное путем воздействия на подложку из пиролитического нитрида бора (ПНБ) сверхзвуковой импульсной струи титансодержащей электроразрядной плазмы в атмосфере аргона.

Исследованы характеристики темновой и фотопроводимости в пленках, осажженных из плазмы на подложку из ПНБ, установлено влияние отжига на изменение свойств.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Сверхзвуковая плазменная струя для осаждения покрытия генерируется коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [1] с титановыми электродами и ускорительным каналом. Импульсное электропитание КМПУ осуществлялось от емкостного накопителя энергии с параметрами: емкость $C=28.8$ мФ, зарядное напряжение $U_{зар}=3.5$ кВ. Плоская подложка из ПНБ располагалась на оси ускорительного канала на расстоянии 130 мм от его среза. Плазменный выстрел производился в замкнутом объеме камеры, заполненной аргоном при нормальном давлении и комнатной температуре. Электроды для исследования электрических и фотоэлектрических характеристик пленок, осажженных из плазмы, нанесли на их поверхность втиранием мягкого графита. Измерения поверхностной темновой σ и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ф}=\sigma_{ф}-\sigma$ ($\sigma_{ф}$ —проводимость при освещении в спектральном интервале $h\nu=1.6-4.0$ эВ), фоточувствительности $K=\Delta\sigma_{ф}/\sigma$ выполнены на постоянном напряжении $U=0.01-300$ В в вакууме при давлении $P\leq 10^{-2}$ Па и на

воздухе при $P=10^{-2}-10^5$ Па и $T=300-700$ К, а отжиг был осуществлен в вакууме при $T_{отж}=300-1600$ К. Температурные зависимости $\sigma(T)$ аппроксимировались уравнением активационного $\sigma(T)=\sigma_0 \exp(-\varepsilon_{\sigma}/kT)$ (ε_{σ} —энергия активации) и прыжкового механизма переноса по локализованным состояниям (ЛС) $\sigma(T)=\sigma'_0 \exp(-(T_0/T)^{0.25})$ (T_0 —энергия активации). Плотность состояний $N(E_F)$ рассчитывалась по T_0 согласно [2, 6]. Знак носителей заряда определялся по фото(термо)стимулированным токам $J_{ФТСТ}(T, h\nu)$ и по полювой зависимости $K(U)$.

Осажденные пленки являются высокоомными ($\sigma=10^{-14}-10^{-11}$ См) и слабо фоточувствительными ($K<1$). Характеристики σ , $\Delta\sigma_{ф}$, K , их изменение при нагреве и полювом возбуждении распределены неравномерно по поверхности пленок в зависимости от положения подложки ПНБ в плазменном факеле (рис. 1, 2). Вольт-амперная характеристика (ВАХ) пленок вблизи центра осаждения ($\sigma<10^{-14}$, $K=0.6-1$) омическая—зависимость $J(U)$ линейна при $U=0.1-300$ В (рис. 1). Доминирует n-тип σ и $\sigma_{ф}$, как показывают $J_{ФТСТ}(T)$ при $T=300-500$ К и $K(U)$. ВАХ пленок на удалении от центра сильно отклоняется от омической, аппроксимируется или степенной $J=J_0 \times U^s$ ($J_0=10^{-13}-10^{-11}$ А, $s=0.3-0.4$) или экспоненциальной зависимостью $J=J_0' \times \exp(\beta \cdot U)$ ($\beta=0.04-0.07$, $J_0'=10^{-12}-10^{-10}$ А) (рис. 1). Это обусловлено влиянием дефектов, обладающих ЛС в щели подвижности материала пленок. Заселенность ЛС носителями заряда увеличивается с их глубиной в щели и обуславливает низкие величины σ , K , $\Delta\sigma_{ф}$. Концентрация и заселенность доноров выше, чем акцепторов. Доминирует активационный транспорт с участием ЛС. Низкие $\varepsilon_{\sigma}=0.05-0.1$ эВ свидетельствуют о слабой заселенности ЛС дефектов. Корреляция между $K(U)$, ВАХ и $\sigma(T)$ отражает эквивалентность полювого и термического возбуждения носителей. Низкие величины ε_{σ} свидетельствуют о влиянии прыжкового переноса по ЛС вблизи уровня Ферми. Это подтверждается аппроксимацией $\sigma(T)$ в рамках модели Мотта (рис. 3). Плотность ЛС значительна $N(E_F)=5 \cdot 10^{17}-2 \cdot 10^{19}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$ и на краю осаждения в 10–50 раз выше, чем в центре.

Термообработка в вакууме стимулирует протекание процессов структурно-фазовых превращений, перераспределение и отжиг дефектов, созданных при синтезе пленок. Это отражается

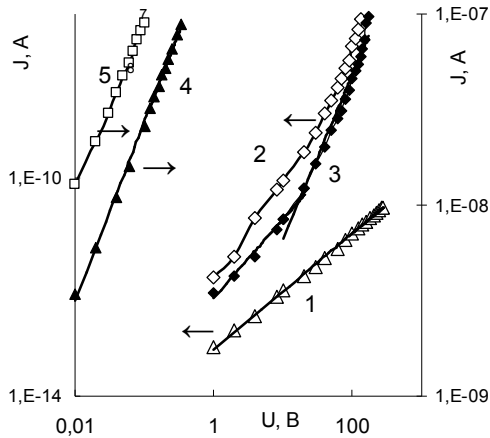


Рис. 1. ВАХ пленок, осажденных на ПНБ до (1, 2) и после отжига в вакууме при $T_{отж}=720$ (3), 900 (4) и 1200–1600 К (5) в центре (1, 4) и на краю осаждения (2, 3, 5)

на изменении их электрических характеристик. Выделяется три стадии отжига $T_{отж}=300-750$, $750-900$ и $900-1600$ К (рис.1–4).

При $T_{отж}=300-750$ К ВАХ, $K(U)$, $\sigma(T)$ меняются незначительно (рис.1–4). Кинетика отжига центров захвата и рекомбинации зависит от концентрации дефектов, задаваемой условиями осаждения. Снижение σ и рост K , ϵ_{σ} происходит более явно в центре, чем на периферии (рис.2, 4). Плотность состояний снижается до $N(E_F)=(0.3-7) \cdot 10^{18}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$ (рис.3). Электрические и фотоэлектрические параметры изменяются в корреляции. Уровень Ферми закреплен вследствие высокой плотности ЛС. По изменению характеристик σ и $\sigma_{\text{ф}}$, происходит отжиг нестабильных центров рекомбинации носителей заряда. Нелинейность ВАХ и ее параметры s и β сохраняются вследствие влияния заряженных глубоких ловушек с энергией $\epsilon > \epsilon_{\sigma}$ (рис.1). При проводимости $\sigma=(2-5) \cdot 10^{-7}$ См фотопроводимость снижается до $(1-6) \cdot 10^{-10}$ См.

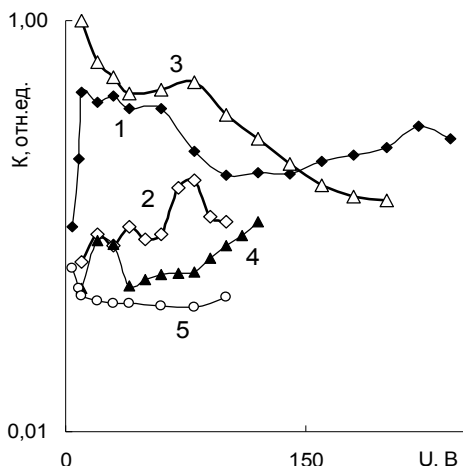


Рис. 2. Зависимость $K(U)$ в пленках, осажденных на ПНБ до (1, 2) и после отжига в вакууме при $T_{отж}=720$ (3, 4) и 900 К (5) в центре (1, 3, 5) и на краю осаждения (2, 4)

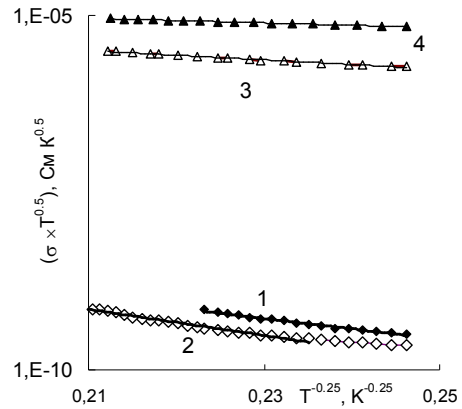


Рис. 3. Температурные зависимости $\sigma(T)$ пленок, осажденных на ПНБ до (1) и после отжига при $T_{отж}=540$ (2), 900 (3) и 1200 К (4) на краю (1, 2) и в центре (3, 4)

При отжиге $T_{отж}=750-900$ К рост σ и $\sigma_{\text{ф}}$, снижение K и ϵ_{σ} сопровождаются улучшением ВАХ и выравниванием характеристик $J(U)$, $\sigma(U, T)$, $K(T)$ по плоскости осаждения (рис.1, 2, 4). Происходит дальнейшее обеднение заселенности носителями заряда ЛС центров σ и $\sigma_{\text{ф}}$. Влияние прыжкового механизма усиливается, а плотность ЛС возрастает до $N(E_F)=(0.8-5) \cdot 10^{20}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$ (рис.3, 4). Происходит смена типа проводимости $n \rightarrow p$, а E_F смещается вниз щели. Происходит отжиг нестабильных доноров. Влияет и имплантация ионов в ПНБ из плазмы, так как при имплантации с аналогичными условиями отжига в диэлектриках создается полупроводящее покрытие с $\sigma=10^{-12}-10^{-3}$ См вследствие образования дефектных комплексов и синтеза новых фаз (рис.4) [7].

При $T_{отж}=900-1600$ К формируются линейная ВАХ, а фоточувствительность отсутствует (рис.4). Доминирует p -тип σ , а $\sigma(T)$ становится безактивной (рис.3). Плотность ЛС достигает максимума с $N(E_F)=(4-7) \cdot 10^{21}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$. Не зафиксировано стадии обратного отжига в пленках, осажденных из плазмы, как в [7].

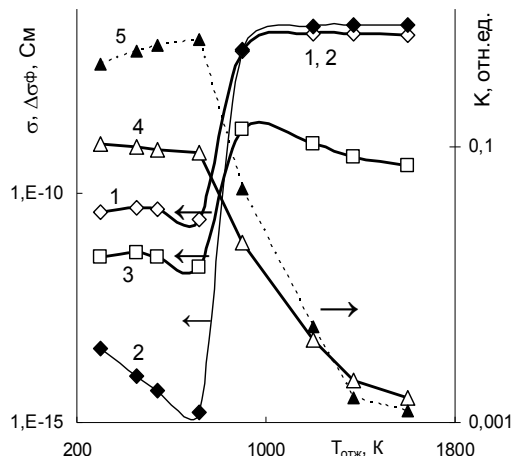


Рис. 4. Влияние отжига в вакууме на электропроводность σ (1, 2), на фотопроводимость $\Delta\sigma_{\text{ф}}$ (3) и на фоточувствительность K (4, 5) пленок, осажденных на ПНБ в центре (2, 5) и на краю осаждения (1, 3, 4)

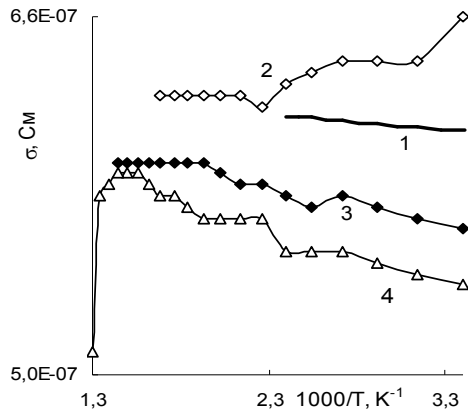


Рис. 5. Температурные зависимости $\sigma(T)$ пленок на ПНБ в вакууме (1) и на воздухе (2–4) при последовательном нагреве после отжига в вакууме при 1600 К. Измерения проведены в центре осаждения

Отжиг на воздухе выявляет устойчивость свойств материала пленок к воздействию кислорода. Электронное состояние дефектов меняется за счет адсорбции молекул O_2 на дефектах, образования «слабых» и «сильных» форм связи и формирования кислородосодержащих комплексов (КСК). Это отражается на электрических характеристиках пленок (рис.5, 6). В центре осаждения параметры меняются более плавно. Электропроводность снижается при нагреве, а пики на $\sigma(T)$ свидетельствуют о формировании КСК на основе одиночных дефектов и O_2 , которым отвечает две группы ЛС (рис.5). При $T_{отж} \approx 770$ К энергия активации увеличивается от $\varepsilon_{\sigma} = 0.0003 - 0.0008$ эВ до $0.002 - 0.004$ эВ, а плотность ЛС уменьшается от $5 \cdot 10^{21}$ до $2 \cdot 10^{21}$ эВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ (рис.5). Это вызвано обменом носителями между ЛС дефектов и адсорбированным кислородом. На краю осаждения пленок их свойства подвержены большему влиянию нагрева. ВАХ приобретает вид ступеньки и на спаде U проявляется остаточная электропроводность (рис.6). Это вызвано влиянием приповерхностного слоя, насыщенного адсорбированными молекулами кислорода и КСК. Происходит перераспределение носителей между ЛС. Нестабильность свойств характерна для окисленной поверхности полупроводниковых пленок. С ростом степени покрытия поверхности адсорбированным кислородом и увеличения концентрации его характеристики пленок стремятся к исходным (рис. 5, 6).

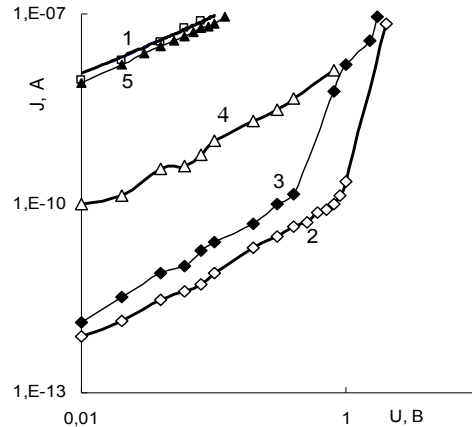


Рис. 6. ВАХ пленок, осажденных на ПНБ на краю после отжига в вакууме при $T_{отж} = 1600$ К (1) и на воздухе при $T_{отж} = 650$ (2), 700 (3, 4) и 750 К (5) при увеличении (2, 3) и при снижении напряжения (4, 5)

Заключение

Пленки, осажденные на ПНБ из титаносодержащей электроразрядной плазмы, являются диэлектрическими и обладают низкой фоточувствительностью. ЛС дефектов определяют энергетические параметры темновой и фотопроводимости. Центрам электропереноса свойственна низкая заселенность носителями и непрерывное распределение их ЛС по энергии. Доминирует прыжковый перенос по ЛС с плотностью $10^{17} - 10^{21}$ эВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, распределенным вблизи уровня Ферми в материале пленок. Отжиг устраняет неоднородность свойств, стабилизирует их к термическому и полевому возбуждению вследствие аннигиляции дефектов. Сформированное покрытие с $\sigma \geq 10^{-7}$ См стабильно к окислению на воздухе до 800 К.

Список литературы

1. Сивков А.А., Найден Е.П., Герасимов Д.Ю. // Сверхтвердые материалы.- 2008.- 5.- P. 26.
2. Reuter H., Schmitt H., Boffgen M. // Thin Solid Films.- 1995.- 254.- P. 96.
3. El Hadadi B., Carchano H., Seguin J.-L., Tijani H. // Vacuum.- 2005.- 80, 4.- P. 272
4. Da Silva J.H.D., Campomanes R.R., Leite D.M.G. // J. Appl. Phys.- 2004.- 96- P.7052.
5. Erlacher A., Ambrico M., Capozzi V., et al. // Semicond. Science Technol.- 2004.- 19.- P. 1322.
6. Бродски М. Аморфные полупроводники.- М.: Мир, 1982.- 119 с.
7. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. // Поверхность.- 2003.- 7.- С.60.

THE ELECTRICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF THE FILMS, DEPOSITED ON BORON NITRIDE FROM ELECTRICAL DISCHARGE TITANIUM CONTAINED PLASMA

Alexander Kabyshev, Fedor Konusov, Alexander Sivkov
Tomsk Polytechnic University. Lenin ave. 30, Tomsk, 634050, Russia, kabyshev@tpu.ru

Characteristics of dark and photoconduction of the films deposited on substrate of pyrolytic boron nitride from electrical discharge titanium contained plasma were investigated. Influence of the conditions of deposition and annealing in the vacuum at the residual pressure $P = 10^{-2}$ Па and in air at temperature $T_{ан} = 300 - 1200$ К on the electrical and photoelectrical characteristics of the films was established. The three stages of annealing such as $T_{ан} = 300 - 750$, $750 - 900$ and $900 - 1600$ К having the specific peculiarities of transport charge changes were appeared.