

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕХОДА ДИЭЛЕКТРИК–ПОЛУПРОВОДНИК ПРИ ИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

А.В.Кабышев, Ф.В.Конусов, В.В.Лопатин

Научно-исследовательский институт высоких напряжений
при Томском политехническом университете,
634050, Томск, Россия
(Поступило в Редакцию 15 ноября 1994 г.)

Ионно-термическая модификация керамических диэлектриков при флюенсах ионов $\Phi = 10^{15} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ вызывает в приповерхностной области комплекс изменений, затрагивающих атомную и электронную подсистемы. Результатом модификации может явиться формирование полупроводящей поверхности с регулируемым в пределах $10^3 - 10^{15} \text{ Ом}/\square$ удельным поверхностным сопротивлением [1,2]. Переход керамики из диэлектрического состояния в полупроводящее обусловлен образованием новых, в том числе и проводящих фаз [1], трансформацией структуры и структурной иерархии за счет радиационных повреждений — измельчение кристаллитов вплоть до их аморфизации [2], радиационным дефектообразованием [2,3]. Анализ процессов электропереноса, электронно-ионных реакций между дефектами и структурно-фазовых превращений показал, что основная причина изменения свойств — накопление дефектов при облучении и последующая их трансформация при термоотжиге [3].

Локализованные состояния, создаваемые радиационными дефектами, хорошо проявляются в пиролитическом нитриде бора (BN), содержащем минимальную для керамических материалов концентрацию примесей ($\leq 10^{-2} \text{ мас.}\%$). Цель настоящей работы — исследование локализованных в запрещенной зоне (ЗЗ) состояний и влияния электронных переходов с их участием на диэлектрические и оптические свойства модифицированной поверхности диэлектриков.

Ионно-термическая обработка приводит к созданию дополнительных состояний в ЗЗ, что проявляется в изменении термоактивационных (рис. 1) и оптических характеристик материалов (рис. 2).

Параметры мелких уровней дефектов с $\epsilon < 1.5 \text{ эВ}$ (энергия активации ϵ , степень заселенности n/N (n — концентрация заполненных ловушек, N — их полная концентрация), распределение $n(\epsilon)$) определены по температурным зависимостям ($T = 300 - 650 \text{ К}$) термостимулированных проводимости (ТСП) и люминесценции (ТСЛ) в режиме фракционного отжига [4]. Распределение концентрации глубоких уровней $N'(\epsilon)$ оценено по спектральным зависимостям коэффициента поглощения $K(h\nu)$, рассчитанного из спектров диффузного отражения в диапазоне $h\nu = 1.5 - 6.2 \text{ эВ}$. С целью определения природы поглощающих носителей тока и типов межзонных электронных переходов $K(h\nu)$

Рис. 1. Влияние температуры отжига на удельное поверхностное сопротивление облученных ионами углерода ($\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$) диэлектриков.

1 — кварцевое стекло, 2 — монокристалл MgO , 3 — поликор (Al_2O_3), 4 — пиролитический BN.

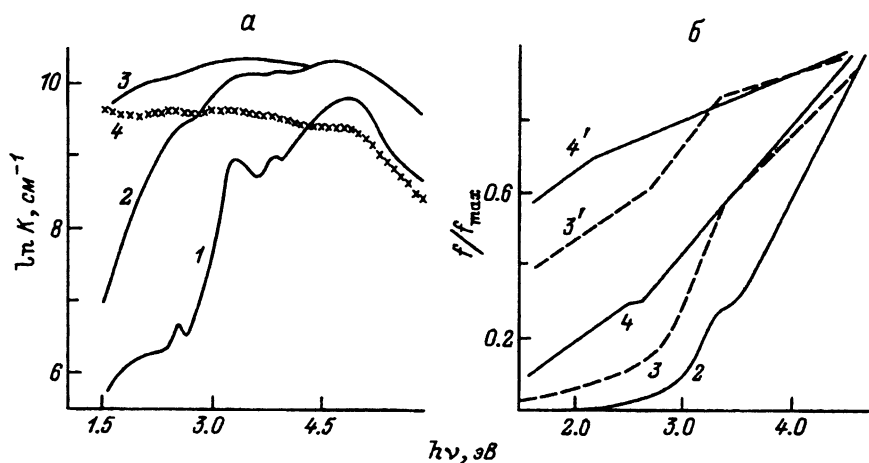
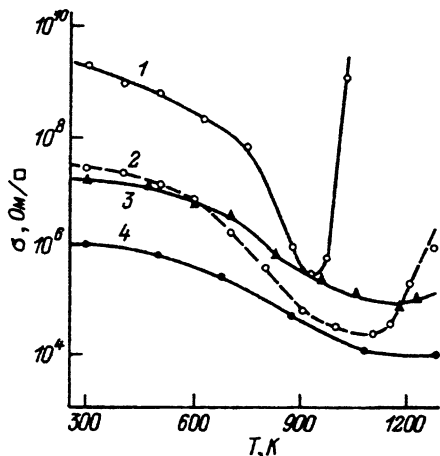


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и функции $f(h\nu) = (K \cdot h\nu)^{\frac{1}{\alpha}}$ для $\alpha = 1/2$ (2-4), 2 (3', 4') (б) необлученного BN (1) и облученного при $\Phi = 10^{15}$ (2), 10^{17} (3, 3'), $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (4, 4').

аппроксимировалась законом Урбаха

$$K = K_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\varepsilon_u}\right),$$

выполняющемся в большинстве диэлектриков и полупроводников с экспоненциальным краем поглощения [5] и степенными законами $K \cdot h\nu = B \cdot (h\nu - \varepsilon_g)^\alpha$, которые (при определенных упрощающих предположениях) хорошо описывают межзонные переходы [6]. Здесь $\alpha = 1/2$ и 2 соответствует прямому и непрямо разрешенным переходам.

В 33 необлученного BN обнаружено энергетически непрерывное распределение локализованных состояний (рис. 2). Вблизи края поглощения $K(h\nu)$ подчиняется закону Урбаха ($h\nu = 4.0-4.5 \text{ эВ}$, $\varepsilon_u = 0.7-0.9 \text{ эВ}$). Ширина запрещенной зоны, оцененная в рамках моде-

лей разрешенных прямых ϵ_g^n и не прямых ϵ_g^{np} переходов составила соответственно 4.1–4.2 и 2.9–3.5 эВ, что отличается от рассчитанных теоретически $\epsilon_g^n = 5.27$ эВ и $\epsilon_g^{np} = 4.65$ эВ [7]. Несоответствие вызвано сложным иерархическим строением керамики и влиянием высокой концентрации уровней дефектов, распределенных вблизи края разрешенных зон. Наряду с непрерывным спектром в ВН обнаружены и частично идентифицированы [4] “моноэнергетические” неглубокие ($\epsilon < 1.5$ эВ) и глубокие оптические уровни (рис. 2,а).

В облученном материале выделены две группы определяющих ТСЛ уровней. Низкая степень заселенности уровней с $\epsilon_1 = 0.2-0.6$ эВ по сравнению с необлученным ВН ($(n/N)_1 = 10^{-11}-10^{-9}$ против $10^{-7}-10^{-5}$) обусловлена высокой концентрацией наведенных дефектов с уровнями $\epsilon_2 = 0.7-1.4$ эВ и $(n/N)_2 = 10^{-9}-10^{-5}$ и влиянием последних на более мелкие.

В области края поглощения с ростом флюенса плотность состояний в хвостах зон возрастает, а ширина ЗЗ сужается. Для прямых разрешенных переходов ϵ_g^n сужается до 3.9–3.3 эВ при $\Phi = 10^{14}-10^{16}$ см⁻², уменьшение ϵ_g^{np} более резко — вплоть до полного исчезновения при $\Phi = 10^{16}$ см⁻².

При $\Phi \leq 10^{15}$ см⁻² в области $h\nu = 1.5-3.3$ эВ коэффициент поглощения подчиняется только правилу Урбаха. Распределение локализованных в ЗЗ состояний носит экспоненциальный характер, причем с глубиной степень заселенности уровней и концентрация соответствующих им дефектов возрастают. При $\Phi \geq 10^{15}$ см⁻² выделяются участки, где $K(h\nu)$ аппроксимируется соотношением Урбаха и законами, описывающими межзонные переходы (рис. 2,б). Двойственная природа поглощающих электронов доказывает наличие в модифицированном слое как локализованных, так и делокализованных носителей заряда. Вклад последних в изменение свойств возрастает с увеличением Φ и температура отжига. Анализ участков $K(h\nu)$ с отходящими ϵ_u и K_0 показал, что максимальная концентрация дефектов отвечает состояниям с $\epsilon = 1.5-2.5$ эВ.

С накоплением поглощенной дозы локализованные состояния радиационных дефектов объединяются в подзону. Поглощение формируется с участием прямых и не прямых оптических переходов между состояниями подзоны и разрешенными зонами. Границы подзоны существенно зависят от флюенса. С ростом Φ участки $\Delta h\nu$ межзонных переходов расширяются (рис. 2), а оптические зазоры ϵ_g^n , ϵ_g^{np} уменьшаются: $\epsilon_g^n = 2.0-1.5$ эВ, $\epsilon_g^{np} = 1.3-0$ эВ при $\Phi = 10^{16}-10^{17}$ см⁻² и $\epsilon_g^n = 1.0$ эВ, $\epsilon_g^{np} = -(1.0-3.0)$ эВ при $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17}$ см⁻². Следует отметить, что при $\Phi \leq 10^{16}$ см⁻² прямые переходы типа зона–подзона менее вероятны, чем не прямые переходы, но с повышением флюенса вклад прямых переходов возрастает.

Таким образом, при облучении высокими флюенсами непрерывный спектр локализованных в ЗЗ состояний в области энергий 1.5–3.3 эВ преобразуется в подзону, состояния которой определяют оптические свойства при участии прямых и не прямых переходов типа донорная подзона–зона проводимости и валентная зона–акцепторная подзона. При $\Phi \geq 10^{17}$ см⁻² глубокие состояния подзоны перекрываются края-

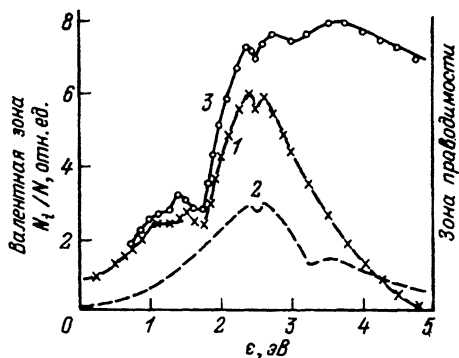


Рис. 3. Относительное изменение постимплантационной плотности состояний N_i к N_0 необлученного материала в предположении электронной (1, 3) и дырочной (2) проводимости при $\Phi = 10^{16}$ (1, 2), 10^{17} см $^{-2}$ (3).

ми разрешенных зон. Эффективная оптическая щель сужается, а край поглощения переносится в область энергий, где существует подзона. Квазиуровень Ферми смещается к разрешенным зонам: для электронов в сторону зоны проводимости, для дырок в сторону валентной зоны. Схематически распределение плотности дополнительных состояний в ЗЗ отражено на рис. 3.

Постимплантационный отжиг в вакууме при $T_0 = 300-1500$ К стимулирует объединение дефектов в кластеры [3] и меняет параметры глубоких уровней. В области $h\nu = 3.5-4.8$ эВ наблюдается частичное восстановление края поглощения после облучения $\Phi \leq 10^{16}$ см $^{-2}$, а при $\Phi \geq 10^{17}$ см $^{-2}$ дальнейшее уменьшение параметров B и ϵ_g межзонных переходов.

Термообработка наиболее эффективно воздействует на дефекты, которым отвечают уровни 1.5–2.5 эВ. По спектрам $K(h\nu)$ наблюдаются дополнительное увеличение их концентрации и уширение распределения $N'(\epsilon)$. Изменения параметров локализованных состояний максимальны при $T_0 = 1100-1400$ К и совпадают со стадией оптимального изменения диэлектрических свойств (рис. 1). Кроме того, термообработка дополнительно увеличивает вклад делокализованных носителей заряда в поглощение, стимулирует расширение подзоны, а при имплантации малых флюенсов ее формирование. Воздействие $\Phi \geq 10^{17}$ см $^{-2}$ создает достаточно стабильную структуру запрещенной зоны, а отжиг только незначительно меняет ее оптические параметры. Следует отметить, что характеристики оптических переходов с участием состояний подзоны и ее заселенность в большей степени определяются флюенсом ионов, чем температурой отжига.

Рост проводимости σ , изменение ее энергетических и кинетических характеристик с флюенсом и при термообработке, коррелирует с параметрами локализованных состояний подзоны и их вкладом в оптические свойства. Существующее в исходном VN совпадение энергетических и кинетических характеристик ТСЛ и σ [4] нарушается, что указывает на смену механизма переноса. Транспорт носителей заряда осуществляется по прыжковому механизму с переменной длиной прыжка в пределах сформировавшейся зоны и по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям, плотность которых может достигать $10^{18}-10^{20}$ эВ $^{-1} \cdot$ см $^{-3}$ [8].

Измерения термоэдс указывают на доминирование в модифицированном слое переноса n -типа. Преобладающий тип дефектов — анионные вакансии [3]. Это позволяет предположить, что подзона, в пределах которой реализуется электроперенос и поглощение, имеет донорный тип, т.е. в поглощении преобладают переходы типа донорная подзона–зона проводимости. Симметричность картины в распределении плотности состояний в ЗЗ нарушается в пользу доноров (рис. 3).

Таким образом, в запрещенной зоне модифицированного ВN образуется дополнительное непрерывное распределение энергетических уровней в области 1.5–5.0 эВ, которое определяет его оптические и диэлектрические свойства. Наиболее вероятным механизмом перехода диэлектрик–полупроводник является образование подзоны донорного типа вследствие накопления при облучении и/или термообработке экспоненциально распределенных локализованных состояний. Характеристики подзоны — энергетические параметры, заселенность и соотношения между вероятностями прямых и непрямых переходов определяются условиями облучения и термообработки. Электроперенос носителей заряда осуществляется прыжковым механизмом по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям или в пределах оптической подзоны, а также, возможно, с участием и активационного механизма при переходах между локализованными состояниями (подзоной) и разрешенными зонами.

Список литературы

- [1] Lopatin V.V., Kabyshev A.V., Bushnev L.S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. Vol. 116. P. K69–K72.
- [2] Бушнев Л.С., Кабышев А.В., Лопатин В.В. // Физика и химия обраб. матер. 1990. № 2. С. 5–11.
- [3] Кабышев А.В., Лопатин В.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 7. С. 86–92.
- [4] Lopatin V.V., Konusov F.V. // J. Phys. Chem. Sol. 1992. Vol. 53. N 6. P. 847–853.
- [5] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [6] Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.
- [7] Гриняев С.Н., Лопатин В.В. // Изв. вузов. Физика. 1992. № 2. С. 27–32.
- [8] Кабышев А.В., Лопатин В.В., Конусов Ф.В. // Матер. II конф. “Взаимодействие ионов с поверхностью”. М., 1993. Т. 3. С. 84–86.