

05;06;11;12

Влияние имплантации ионов титана и газовой среды на электрофизические свойства оксида алюминия

© А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов

Научно-исследовательский институт высоких напряжений при Томском политехническом университете,
634050 Томск, Россия
e-mail: kabyshev@hvd.tpu.ru

(Поступило в Редакцию 25 июля 2006 г.)

Исследованы энергетические и кинетические характеристики темновой и фотопроводимости поликристаллического оксида алюминия, облученного ионами титана, до и после отжига в вакууме и на воздухе. Определено влияние температуры на стабильность свойств и механизмы электропереноса. При изменении давления воздуха от 10^5 до 1 Па наблюдается устойчивая обратимость электрофизических свойств. Отжигом в вакууме на поверхности оксида алюминия может быть сформировано полупроводящее покрытие, которое при нагреве на воздухе вновь приобретает свойства диэлектрика. Возможен и обратный переход. Такие изменения связываются с дефектообразованием, накоплением кислородсодержащих комплексов и изменением стехиометрического состава синтезированных при ионно-термической модификации соединений.

PACS: 81.05.-t

Облучение неорганических диэлектриков ионами и последующая термообработка создают новое неравновесное состояние, отличающееся по структуре и свойствам от исходного. Модификация поверхностной электропроводности σ (10^{-15} – 10^{-4} S) обусловлена образованием новых проводящих или полупроводящих фаз, измельчением кристаллитов (в поликристаллах с доминирующей ковалентной связью вплоть до аморфизации), введением высокой концентрации радиационных дефектов (РД), формированием комплексов на их основе и с участием имплантированных элементов [1–5]. В восстановительной атмосфере и вакууме наблюдается коагуляция имплантированного элемента в металлические кластеры, образуются фазы, соответствующие соединениям имплантированных ионов с атомами матрицы. Однако доминирующее влияние на электроперенос оказывают примесно-вакансионные комплексы (ПВК), дефекты замещения в катионной подрешетке соединений, их кластеры с переменным зарядовым состоянием [3–5]. Параметры полупроводящего слоя стабильны при нагреве в вакууме или инертных газах, но меняются в кислородсодержащих средах [6,7] вследствие электронного обмена между кислородом и радиационными дефектами, изменения зарядового состояния дефектов и ПВК, формирования кислородсодержащих комплексов. При отжиге в кислороде могут образовываться рекристаллизационные слои из твердых растворов на основе оксидов элементов, обладающих высокой степенью замещения катионов решетки [8,9].

Цель работы — исследование энергетических и кинетических характеристик темновой σ и фотопроводимости σ_{hv} в поликристаллическом оксиде алюминия, облученном ионами титана, до и после отжига в вакууме и на воздухе, определение влияния отжига на стабильность свойств и механизмы электропереноса.

После имплантации ионов приповерхностный слой материалов можно рассматривать как неупорядоченный

твердый раствор с высокой концентрацией наведенных дефектов. В облученном ионами Ti^{+n} оксиде алюминия доля катионов кристаллической решетки, замещенных внедренными атомами титана, достигает 0.9 [6,8]. Кроме того, исследования электронной структуры и химических реакций показали, что для системы $Ti-Al_2O_3$ характерно сильное химическое взаимодействие титана как с кислородом, так и с алюминием [9]. Наведенные РД и химическое взаимодействие титана с атомами матрицы вызывают рост σ облученного поликора (энергия 80–120 keV, флюенс $\Phi = 10^{16}$ – 10^{17} cm^{-2}) до 10^{-9} – 10^{-6} S. Постимплантационный отжиг в вакууме ($T_{an} = 700$ – 1700 K, $P \leq 1$ Pa) способствует ее дальнейшему увеличению до 10^{-4} – 10^{-3} S (рис. 1). Поверхность приобретает синий оттенок, характерный для нестехиометрического TiO_{2-x} .

Временная выдержка при фиксированной температуре стабилизирует изменение σ (рис. 2). Отжиг при

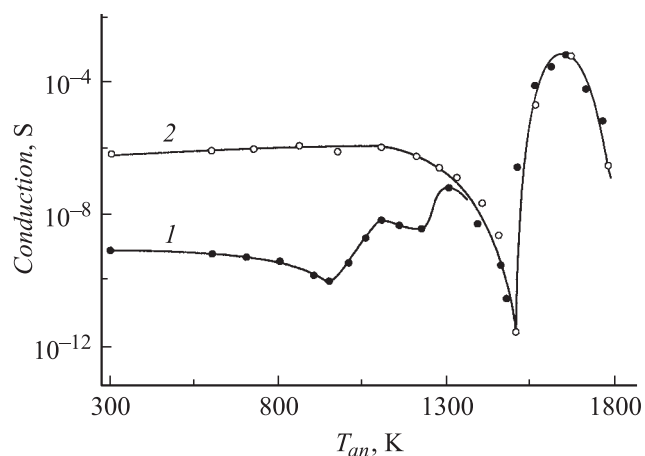


Рис. 1. Влияние температуры постимплантационного отжига в вакууме на электропроводность поликора ($T = 300$ K), облученного ионами титана $\Phi \cdot 10^{15}$ (1) и 10^{17} cm^{-2} (2).

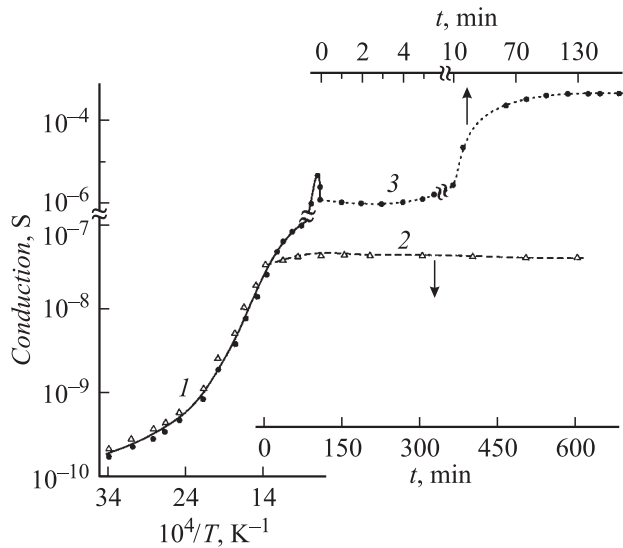


Рис. 2. Температурная (1) и кинетическая (2,3) зависимости электропроводности облученного ионами титана ($\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) поликора: 2 — 720, 3 — 1450 К. Измерения σ выполнены в вакууме.

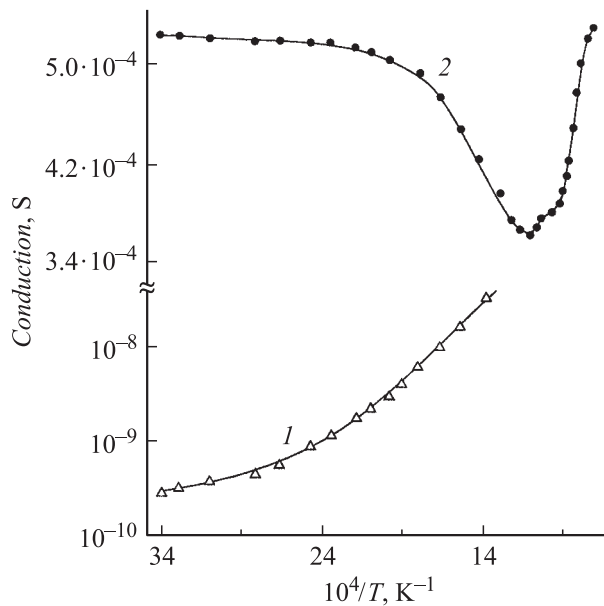


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности облученного ионами титана ($\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) поликора после отжига в вакууме при 720 К в течение 10 h (1) и при 1450 К в течение 3 h (2). Измерения σ выполнены в вакууме.

1400–1700 К изменяет не только величину σ , но и механизм электропереноса: при нагреве до 800–900 К зависимость $\sigma(T)$ имеет положительный знак температурного коэффициента электропроводности, т.е. σ уменьшается с ростом T (рис. 3). Подобное поведение электропроводности характерно для металлов. Однако отличие численных значений σ от величин, свойственных металлам, наличие возрастающего при $T \geq 900$ К участка $\sigma(T)$ (рис. 3), а также высокая плотность глубоких локализованных состояний (ЛС) с

энергией $\epsilon \geq 1.5 \text{ eV}$ [3–6] свидетельствуют, что изменение $\sigma(T)$ обусловлено перераспределением электронов между уровнями с энергией 0.05–0.3 eV и более глубокими локализованными состояниями с $\epsilon \geq 0.1 \text{ eV}$. Второй причиной различия в ходе кривых $\sigma(T)$ и наличия разных механизмов электропереноса, выявленных в Al_2O_3 после отжига в вакууме при 720 (рис. 3, кривая 1) и при 1450 К (кривая 2), может быть смена типа доминирующих носителей заряда (определяется по температурным зависимостям фототермостимулированных токов J_{PhTSC} и по токам термодеполяризации).

Влияние температуры отжига в вакууме на доминирующий тип дефектов, на концентрацию N_i (концентрация центров поглощения оценивалась по формуле Смакулы с параметрами, приведенными в [10–12]) и энергетическое положение отвечающих им локализованных в запрещенной зоне (33) состояний (ϵ_c — дно зоны проводимости, ϵ_v — потолок валентной зоны) представлены в табл. 1.

Изменение свойств вызвано объединенными в подзону донорными состояниями с энергией 1.4–3.8 eV, причем определяющее влияние свойственно состояниям, локализованным в интервале 1.6–3.1 eV. Эти состояния с учетом имеющихся в литературе данных об энергетической идентификации полос поглощения, обусловленных $F_2^{0...n+}$ -центрами [10], уровней дефектов замещения $\text{Ti}_{\text{Al}}^{2+...4+}$ [3,11–14], данных теоретических расчетов уровней $\text{Ti}_{\text{Al}}^{n+}$ - и $(\text{Ti})_i^{2+...4+}$ -центров [12] и уровней ПVK с переносом заряда [13] могут быть наведены комплексами, состоящими из дианионных вакансий и дефектов замещения $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$ и/или междоузельных ионов $(\text{Ti})_i^{n+}$ [5]. Их стабильность к отжигу до 1300 К определяет экспоненциальный рост $\sigma(T)$ (рис. 3) и незначительное (в 2–3 раза) изменение $\sigma(t)$ при фиксированной температуре (рис. 2). Прыжковые переходы электронов между состояниями ϵ_c –(1.5–3.7) eV дополняются активационным транспортом n -типа при опустошении в зону проводимости слабозаселенных донорных уровней с энергией 0.1–1.0 eV.

Диссоциация ПVK, содержащих $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$, и изменение зарядового состояния дефектов замещения $\text{Ti}_{\text{Al}}^{4+} \rightarrow \text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$ при $T_{\text{an}} = 1000$ –1300 К способствуют накоплению кла-

Таблица 1. Параметры локализованных состояний комплексов РД в облученном ионами титана ($\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) поликристаллическом Al_2O_3 после отжига в вакууме

T_{an} , К	ϵ , eV	Вид дефекта (комплекса) по [5,10–16]	$N_i \cdot 10^{-18}$, cm^{-3}
300–1100	ϵ_c –(1.6–3.1)	ПVK $F_2^{0...n+} \dots \text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$	1–2
		ПVK $F_2^{0...n+} \dots \text{Ti}_i^{n+}$	3–6
1200–1400	ϵ_c –(1.4–1.8)	Кластеры $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+} \dots \text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$	8–9
	ϵ_c –(3.1–3.7)	Дивакансии $F_2^{0...2+}$	1–5
1500–1700	ϵ_c –(1.4–3.8)	Кластеры $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+} \dots \text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$	1–12
	$\epsilon_v + (1.8–4.2)$	Кластеры $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+} \dots \text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}$	3–21
1700–1800	ϵ_c –(1.4–2.2)	Кластеры $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+} \dots \text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$	50–90
	ϵ_c –(2.8–3.8)	ПVK $F \dots 2(\text{Ti}^{3+})_i$	3–10
	ϵ_c –(4.4–5.0)	ПVK $F \dots \text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}$	1–8

Таблица 2. Влияние температуры отжига на воздухе на электрофизические свойства поликора после ионно-термической модификации¹. Измерения выполнены на воздухе

T_{an}, K , при $P \leq 1$ Pa	T_{an}, K , при $P = 10^5$ Pa	Электропроводность			Фоточувствительность		$J_{phTSC} \cdot 10^{14}$, А	
		σ, S , при $T = 300$ K	ε_{σ}, eV	Температурный интервал, K	K_i/K , а.у.	$h\nu, eV$		
720	300	$2.5 \cdot 10^{-10}$	0.12–0.18	300–400	0.5–0	3.3–4.0	–(7–10)	
			0.20–0.30	400–600	20–25	1.6–2.0		
	970	$7 \cdot 10^{-12}$	0.20–0.25	300–400	4.0–0	3.3–4.0	+(2–4)	
			0.30–0.35	400–600	40–50	1.6–2.0		
1450	1220	$1 \cdot 10^{-16}$	0.20–0.28	300–400	10–5	3.3–4.0	+0.25	
			0.50–0.60	400–600	10–12	1.6–2.0		
	670	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-14}$	0.005	300–600	8–12	3.3–4.0	+25 000
				0.33	300–400			
820	$2 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	0.78	400–600	2	2.3	–(10–15)	
			0.46	330–430	5–8	2.8–3.2		
920	$1 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-17}$	1.1	430–600	0	2.3	+(6–8)	
			0.53	400–530	16	3.3–3.5		
1070	$6 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-16}$	1.4–1.6	500–600	2–10	2.2–2.9	–30	
			0.50	400–500	15	3.3–4.0		
1220	$2 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-16}$	0.50	400–500	15	3.3–4.0	+(2–7)	

¹ Ионно-термическая модификация включает две стадии: облучение ионами Ti^{n+} флюэном 10^{17} cm^{-2} и последующий отжиг в вакууме ($P \leq 10$ Pa) при температуре 720 или 1450 K.

стеров $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{3+}$. Нестабильность отвечающих им центров связана с влиянием на их заселенность уровней комплексов на основе анионных вакансий и дырочных V -центров. Снижение проводимости при $T_{an} = 1300\text{--}1500$ K (рис. 1) коррелирует с перераспределением электронной плотности от уровней 2.1–3.6 eV донорной подзоны на уровни 1.5–1.7 eV кластеров $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{3+}$ [5] и уровни 4.6–5.4 eV F^+ -центров [6,10], которые могут играть роль глубоких центров захвата неравновесных носителей заряда.

Накопление ЛС в энергетической области 1.5–4.0 eV при $T_{an} = 1350\text{--}1650$ K вызвано изменением зарядового состояния дефектов замещения $Ti_{Al}^{3+} \rightarrow Ti_{Al}^{4+}$, формированием ПВК на основе Ti_{Al}^{4+} и стабильных донорно-акцепторных пар $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{4+}$ [5,13]. Корреляция между увеличением σ (рис. 1) и изменением оптических параметров не исключает влияния сильно взаимодействующих донорных и акцепторных состояний 1.5–4.0 eV на транспорт носителей заряда. Металлический характер $\sigma(T)$ (рис. 3, кривая 2), нестабильность $\sigma(t)$ (рис. 2, кривая 3) и преобладание p -типа фоточувствительности указывают на присутствие механизмов переноса, альтернативных прыжковому и активационному p -типа.

Таким образом, трансформация дефектов из одного типа в другой и изменение их зарядового состояния при отжиге в вакууме определяют температурные и временные характеристики электропроводности облученного ионами титана Al_2O_3 .

При отжиге на воздухе в результате электронно-ионных реакций между дефектами и кислородом сформированные после облучения и отжига в вакууме комплексы диссоциируют на более простые дефекты, изменяется их зарядовое состояние [6,10,13–16], формируются кислородсодержащие комплексы на основе РД и адсор-

бированного кислорода [7,13]. Следствием накопления таких комплексов является преобразование непрерывно распределенных по энергии ЛС в набор сильно локализованных уровней отдельных дефектов [6,7,13]. Наибольшим изменениям подвержены параметры донорных состояний 0.1–4.0 eV [6,13,14]. Влияние их изменения на относительную спектральную фоточувствительность K_i/K ($K = (\sigma_{hv} - \sigma)/\sigma$, где σ_{hv} — фотопроводимость), электропроводность и ее энергетические параметры, на величину и знак фототермостимулированных токов J_{phTSC} отражено в табл. 2. Стабильность электропроводности модифицированной поверхности Al_2O_3 в значительной степени зависит от перераспределения ЛС в запрещенной зоне, изменения типа дефектов, степени их взаимодействия и зарядового состояния.

Приповерхностный слой, сформированный после отжига в вакууме при $T_{an} \leq 1300$ K, устойчив к нагреву на воздухе и обладает слабой зависимостью σ от давления (рис. 4, кривая 1). Электроперенос в температурном интервале до 700 K обусловлен ПВК на основе Ti_{Al}^{3+} и $(Ti)_i^{0\dots 2+}$, а слабо изменяющаяся фоточувствительность локализованных состояний 2.1–2.4 eV — отдельными дефектами замещения Ti_{Al}^{3+} . При более высокой температуре (а также после отжига на воздухе при $T_{an} \geq 700$ K) концентрация дефектов этого типа уменьшается: наблюдается снижение σ и σ_{hv} при сохранении их энергии активации.

Образовавшиеся в модифицированном слое после отжига в вакууме при 1450–1650 K кластеры дефектов $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{4+}$ и дефекты Ti_{Al}^{4+} при нагреве на воздухе выше 700 K изменяют зарядовое состояние $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{4+} \rightarrow Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{3+}$ за счет электронного обмена с адсорбированным кислородом: $Ti^{n+} + O^{2-} \rightarrow Ti^{(n-1)+} + O^-$.

Такие реакции вызывают уменьшение $\sigma(T_{an})$ (рис. 4, кривые 2, 2', 2''). При этом изменение электропроводности зависит от давления газа (рис. 5, кривые 1, 1' и 2, 2'), ионизирующего воздействия и энергии фотонов (рис. 5, кривые 3, 3'). По данным фоточувствительности, существуют, по крайней мере, две стадии смены типа носителей заряда ($p \rightarrow n \rightarrow p$). Смещение уровня Ферми в сторону валентной зоны выражено неоднозначно. Влияние на проводимость фоточувствительных донорных уровней с энергией 2.1–2.4 eV и 2.8–3.0 eV (n -тип σ_{hv}) выявлено при $T_{an} = 800$ –850 и 1000–1100 К. Эти температурные интервалы совпадают с положением пиков на кривых $\sigma(T_{an})$ (рис. 4). Изменение электропроводности при нагреве на воздухе (рис. 5, кривые 1, 1') обусловлено и обменом электронами между валентной зоной и акцепторными уровнями с энергией 0.4–0.6 eV ($T = 330$ –530 К) и более глубокими уровнями с $\epsilon_{\sigma} \geq 1.0$ eV ($T \geq 550$ К) (табл. 2). Эти акцепторные уровни имеют низкую степень заселенности, что подтверждается значениями энергии активации темновой электропроводности $\epsilon_{\sigma} = 0.08$ –0.12 eV после возбуждения белым светом ($h\nu = 1.5$ –4.2 eV) (рис. 5, кривая 3) и нестабильностью $\sigma(T)$ (кривая 3'). Нельзя исключить, что влияние газовой среды на $\sigma(T)$ (рис. 5) может быть обусловлено и изменением стехиометрического состава соединений, образованных имплантированными атомами титана и атомами решетки. Последнее подтверждается восстановлением параметров электропроводности повторным отжигом в вакууме при $T = 1450$ –1650 К и

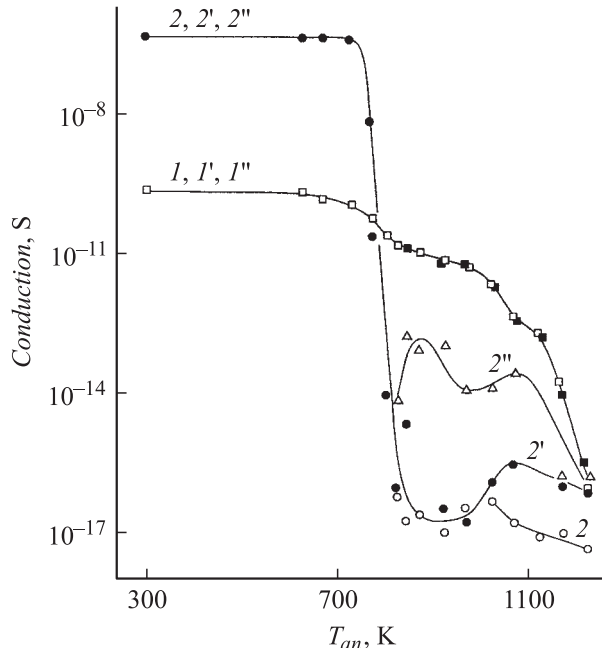


Рис. 4. Влияние температуры отжига на воздухе на изменение электропроводности поликора ($T = 300$ К) после ионно-термической модификации (флюенс ионов титана 10^{17} cm^{-2} , температура отжига в вакууме 720 (1, 1', 1'') и 1450 К (2, 2', 2'')). Измерения электропроводности выполнены в вакууме (1, 2) и на воздухе: 1', 2' — первые измерения после отжига; 1'', 2'' — повторные измерения.

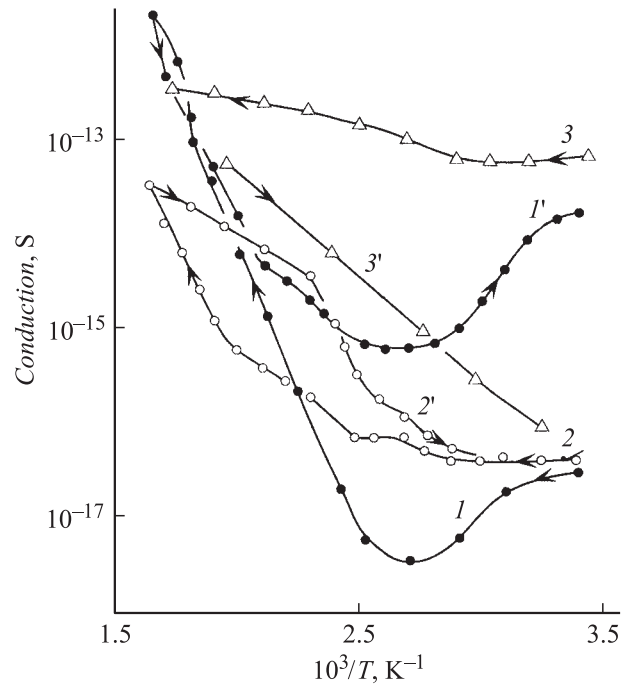


Рис. 5. Влияние среды (воздуха (1, 1') и вакуума (2, 2', 3, 3')) и освещения белым светом (3, 3') на температурную зависимость электропроводности поликора после ионно-термической модификации (флюенс ионов титана 10^{17} cm^{-2} , температура постимплантационного отжига в вакууме 1450 К) и дополнительной температурной обработки на воздухе при 970 К. Электропроводность измерена при увеличении (1–3) и снижении (1'–3') температуры.

восстановлением синего цвета модифицированной поверхности оксида алюминия.

Таким образом, характеристики темновой и фотопроводимости предварительно облученного ионами титана и отожженного в вакууме Al_2O_3 , их стабильность при нагреве на воздухе определяются накоплением кислородсодержащих комплексов с различной термической стабильностью, изменением зарядового состояния примесно-вакансионных комплексов и кластеров дефектов замещения, а также изменением стехиометрического состава синтезированных при ионно-термической модификации соединений.

Список литературы

- [1] Cherenda N.N., Uglov V.V., Litvinovich G.V. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2003. Vol. B211. P. 219–226.
- [2] Ji H., Evans P.J., Samandi M. // J. Mat. Sci. 2000. Vol. 35. P. 3681–3684.
- [3] Morpeth L.D., McCallum J.C. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2001. Vol. B175–177. P. 537–541.
- [4] Marques C., Alves E., McHargue C. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2002. Vol. B191. P. 644–648.
- [5] Кабышев А.В., Конусов Ф.В. // Физ. хим. обраб. мат. 2002. № 6. С. 15–20.

- [6] *Molnar G., Borossay J., Benabdesselam M. et al. // Phys. Stat. Sol. (a).* 2000. Vol. 179. P. 249–260.
- [7] *Kabyshv A.V., Konusov F.V., Lopatin V.V. // Surface Investigation.* 2001. Vol. 16. N 5. P. 723–729.
- [8] *McHargue C.J., Sklad P.S., White C.W. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1990. Vol. B46. N 1–4. P. 79–88.
- [9] *Ohuchi Fumio S., Kohyama Masanori // J. Amer. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74. N 6. P. 1163–1187.
- [10] *Evans B.D. // J. Nucl. Mater.* 1995. Vol. 219. P. 202–223.
- [11] *Wong W.C., McClure D.S., Basun S.A. et al. // Phys. Rev.* 1995. Vol. 51. N 9. P. 5682–5692.
- [12] *Marsunaga Katsuyuku, Nakamura Atsutomo, Yamamoto Takahisa et al. // Phys. Rev. B, 3 Series.* 2003. Vol. 68. N 21. P. 214 102/1–214 102/8.
- [13] *Левин Д.М., Герасимов В.П., Гусейнов Ф.Х. // ЖПС.* 2001. Т. 68. № 3. С. 376–379.
- [14] *Багдасаров Х.С., Карягин В.Ф., Кеворков А.М. и др. // Кристаллография.* 1994. Т. 39. № 4. С. 656–658.
- [15] *Коневский В.С., Кривоносов Е.В., Литвинов Л.А. и др. // ЖПС.* 1989. Т. 50. № 4. С. 651–654.
- [16] *Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Хаимов-Мальков В.Я. // Опт. и спектр.* 1976. Т. 41. Вып. 1. С. 152–154.