

Связь структурно-фазовых изменений в пленках оксида титана с электрическими и фотоэлектрическими характеристиками структур $\text{TiO}_2\text{—Si}$

© В.М. Калыгина, И.М. Егорова, В.А. Новиков, И.А. Прудаев, О.П. Толбанов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

E-mail: Kalygina@ngs.ru

(Получена 16 февраля 2016 г. Принята к печати 24 февраля 2016 г.)

Исследовано влияние термического отжига в аргоне и воздействие кислородной плазмы на вольт-амперные характеристики и фотоотклик структур $\text{TiO}_2\text{—Si}$. Пленки оксида титана получали ВЧ магнетронным напылением на подложках *n*-Si. Наблюдаемые особенности поведения электрических и фотоэлектрических характеристик образцов после отжига и обработки в кислородной плазме связаны с изменением фазового состава оксидной пленки за счет появления кристаллитов анатаза или рутила в зависимости от условий обработки.

1. Введение

Атомы кислорода являются необходимым „строительным материалом“ при образовании кристаллитов различных металл-оксидных соединений. Концентрация кислорода в пленке растущего оксида определяет его структуру, химический состав, электрофизические свойства.

В работе [1] показано, что при низком давлении кислорода в пленках оксида титана, полученных золь-гельным методом, преимущественно формируются кристаллиты рутила, а при высоком — кристаллиты анатаза. Предполагается, что наблюдаемые эффекты связаны с тем обстоятельством, что для образования рутила требуется значительно более высокая энергия. При большой концентрации кислорода происходит рассеяние на ионах, и оставшейся энергии недостаточно для роста кристаллитов в фазе рутила [1].

Цель данной работы — показать, что воздействие на пленки оксида титана кислородной плазмы в твердой фазе при прочих равных условиях оказывает существенное влияние на электрические и фотоэлектрические характеристики структур $\text{TiO}_2\text{—Si}$.

2. Методика эксперимента

Пленки оксида титана толщиной 70 нм получали методом ВЧ-магнетронного напыления на пластинах электронного кремния с концентрацией доноров $N_d = 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В качестве мишени использовали TiO_2 . Более подробно технология нанесения пленок оксида титана описана в работе [2].

После нанесения диэлектрика кремниевые пластины с пленкой TiO_2 делили на две части, одна из которых не подвергалась обработке в кислородной плазме, а вторую половину помещали в установку Plasmalab 80 Plus Oxford Instruments и обрабатывали в кислородной плазме в течение 20 мин при 50°C (мощность 300 Вт, напря-

жение 200 В, давление 3 Па). Затем образцы отжигали при температурах 500 или 750°C в течение 30 мин в атмосфере аргона.

Структуру и фазовый состав пленок TiO_2 определяли методом рентгеновского дифракционного анализа с использованием установки Shimadzu XRD-600. Микрорельеф поверхности пленок, а также влияние на него используемых технологических обработок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) марки ASM „Solver HV“.

Для проведения измерений электрических характеристик на поверхность TiO_2 и тыловую сторону кремниевой пластины электронно-лучевым испарением наносили электроды Ni/V: к кремнию — сплошной электрод, а на поверхность TiO_2 электроды напыляли через маски. Площадь электрода к TiO_2 (затвор) $S = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$.

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовали автоматизированный комплекс, позволяющий измерять токи в пределах $10^{-10}\text{—}10^{-2} \text{ А}$ в интервале напряжений $\pm 30 \text{ В}$. Полученные характеристики сохранялись в текстовом редакторе и переводились в „Origin 7.5“ для дальнейшей обработки результатов. При исследовании температурной зависимости электрических характеристик использовали термостат, в котором во время измерений поддерживалась постоянная температура с точностью 0.1°C.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа (РДА) в спектрах образцов, отожженных при 500°C, на фоне аморфной фазы имеются небольшие рефлексы при $2\theta = 25.2, 27.4$ и 56.7° , которые принадлежат кристаллитам анатаза с ориентацией (101) и рутила с плоскостями (110) и (220) соответственно (рис. 1, а).

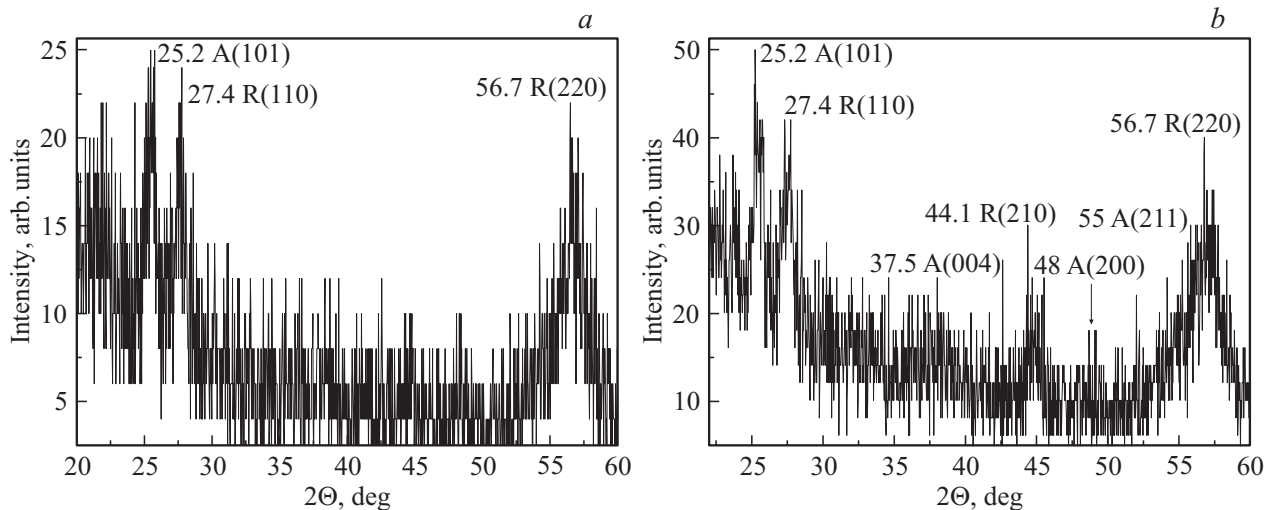


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции пленки оксида титана после отжига в аргоне при 500°C без (*a*) и с предварительной обработкой в кислородной плазме 20 мин (*b*).

В результате структуру пленки оксида титана после отжига при 500°C в атмосфере аргона можно представить как аморфную матрицу, в которой находятся отдельные кристаллиты анатаза и рутила.

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности пленки оксида титана, не подвергнутой обработке в кислородной плазме (рис. 2, *a* и *b*), а также обработанной в плазме при температуре 50°C в течение 20 (рис. 2, *c* и *d*) и 50 мин (рис. 2, *e* и *f*).

Без воздействия плазмы средняя квадратичная шероховатость поверхности пленки при площади сканирования 1 мкм^2 не превышает 1.1 нм . Размер зерен составляет $40\text{--}60\text{ нм}$. В отличие от ранее полученных результатов для других металлооксидных материалов (Ta_2O_5 , Ga_2O_3) [2,3] по мере увеличения длительности обработки оксидной пленки в кислородной плазме до 20 и 50 мин средняя квадратичная шероховатость поверхности увеличивается до 1.24 и 4.45 нм соответственно. Повышение шероховатости, вероятно, объясняется ростом размера зарождающихся кристаллитов. Размер зерен постепенно увеличивается до $100\text{--}150\text{ нм}$ при обработке в плазме в течение 20 мин и до $200\text{--}250\text{ нм}$ после обработки 50 мин. Эти пленки отличаются меньшей однородностью рельефа поверхности.

Совершенно иной эффект имеет место, если при прочих равных условиях температуру отжига повысить до 750°C . После отжига при 750°C исчезает аморфная фаза, пленка полностью становится поликристаллической. Исчезает фаза анатаза и остаются только кристаллиты рутила (рис. 3, *a*) преимущественно с ориентацией (220) — рефлекс при $2\theta = 56.7^{\circ}$. На вставке к рис. 3, *a* в более подробном масштабе показаны пики дифрактограммы, свидетельствующие о наличии в оксидной пленке кристаллитов рутила с плоскостями (110) — $2\theta = 27.4^{\circ}$ и (210) — $2\theta = 44.1^{\circ}$. Воздействие кислородной плазмой на оксидную пленку вызывает

дальнейший рост кристаллитов рутила. Предполагается, что в результате повышения температуры отжига увеличилась подвижность кислородных атомов, и при той же самой их концентрации пленка TiO_2 из аморфно-кристаллического состояния перешла в поликристаллическое.

После отжига при 750°C на поверхности пленки TiO_2 видны кристаллиты, их средний размер составляет $40\text{--}50\text{ нм}$ (рис. 4, *a*). В то же время встречаются отдельные фрагменты размером 100 нм , которые представляют собой сросшиеся более мелкие кристаллиты. По сравнению с отжигом при 500°C среднеквадратичная шероховатость пленок увеличивается в 2 раза и без обработки в кислородной плазме составляет 2.68 нм (рис. 4, *b*).

Обработка пленки оксида титана в кислородной плазме и последующий отжиг при 750°C приводят к дальнейшему сращиванию отдельных кристаллитов (рис. 4, *c*). Размер неоднородностей увеличивается в плоскости подложки до $150\text{--}200\text{ нм}$, а шероховатость пленок снижается до 1.22 нм при той же площади сканирования (рис. 4, *d*).

Если пленки оксида титана перед отжигом при 500°C подвергнуть обработке в кислородной плазме, то характер прямых и обратных зависимостей силы тока от напряжения практически не изменяется, и проводимость пленок TiO_2 по-прежнему определяется током, ограниченным пространственным зарядом, в диэлектрике с ловушками, экспоненциально распределенными по энергии [2]. Однако после воздействия плазмы прямые токи (положительный потенциал на затворе) структур $\text{TiO}_2\text{--Si}$ оказываются выше, особенно на первом и втором участках ВАХ (рис. 5). Сохраняется слабая зависимость прямых ВАХ от температуры (рис. 6, *a*).

Рост обратных токов (отрицательный потенциал на затворе) структур с повышением температуры, как и до

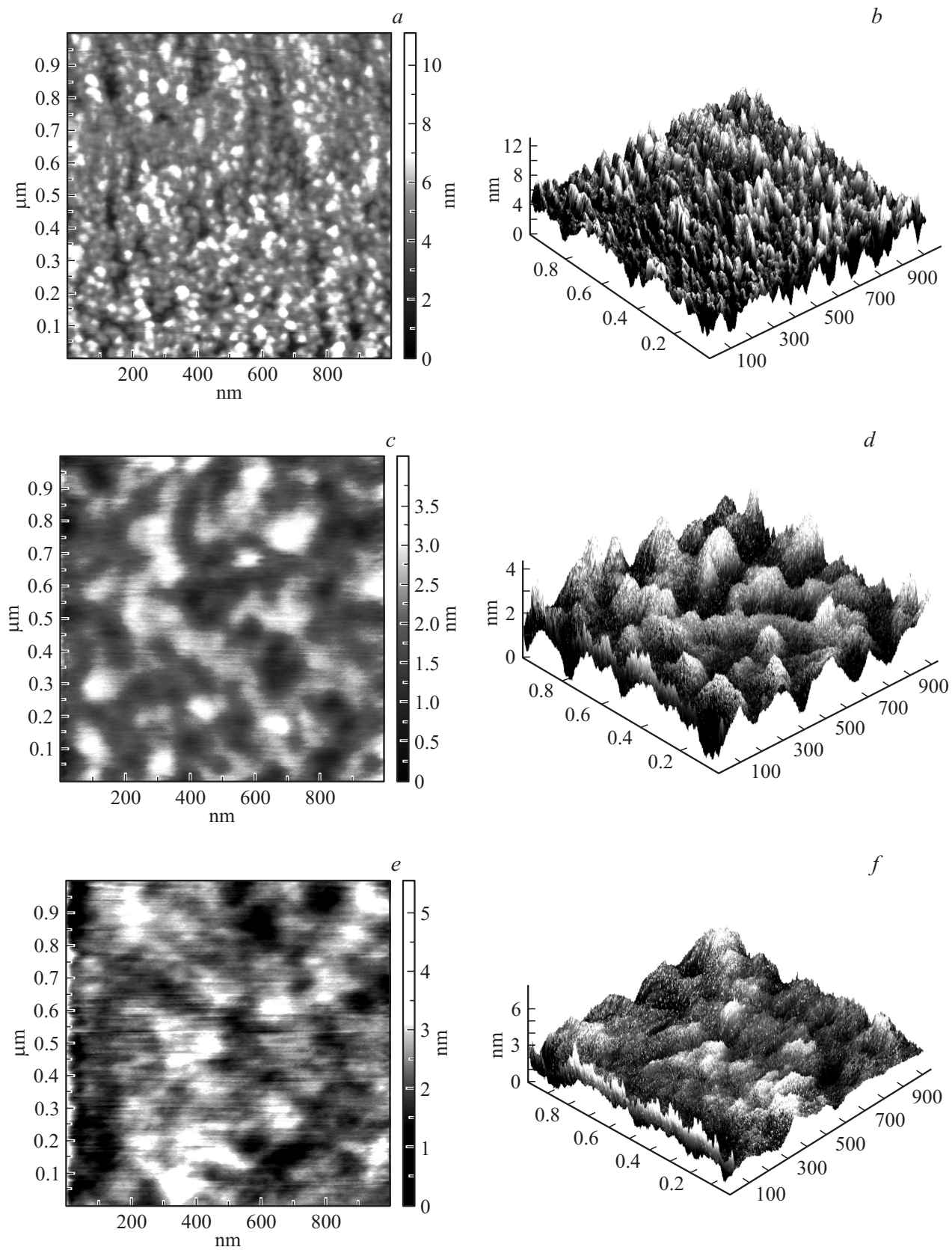


Рис. 2. АСМ изображения поверхности пленки после отжига при 500°C с предварительной обработкой в кислородной плазме: (a, b) — без обработки; (c, d) — обработка 20 мин; (e, f) — обработка 50 мин.

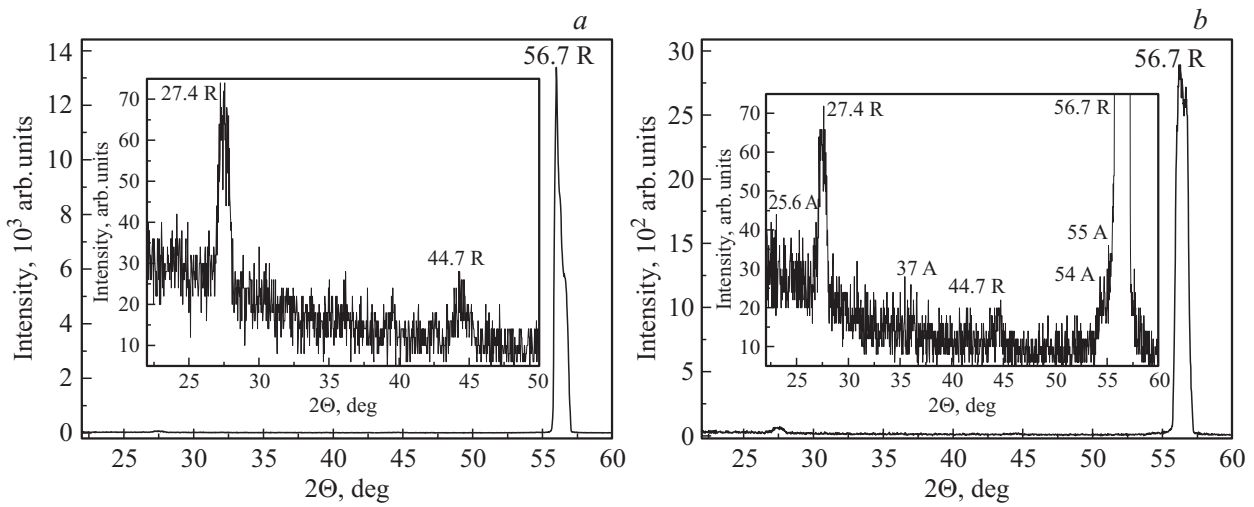


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции пленки оксида титана после отжига в аргоне при 750°C без (*a*) и с предварительной обработкой в кислородной плазме (*b*).

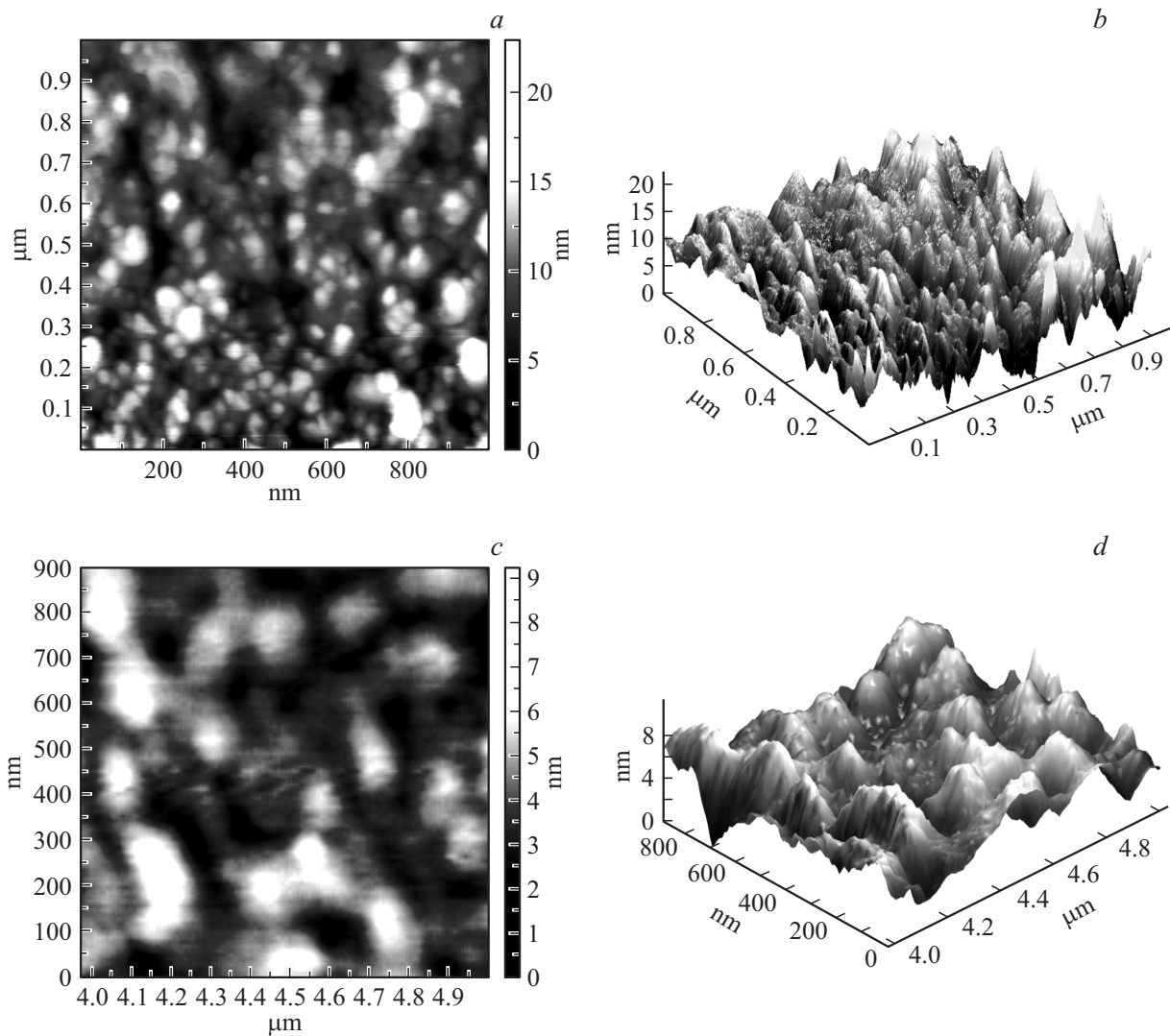


Рис. 4. АСМ изображения поверхности пленки после отжига при 750°C без и с предварительной обработкой в кислородной плазме: (*a, b*) — без обработки; (*c, d*) — обработка 30 мин.

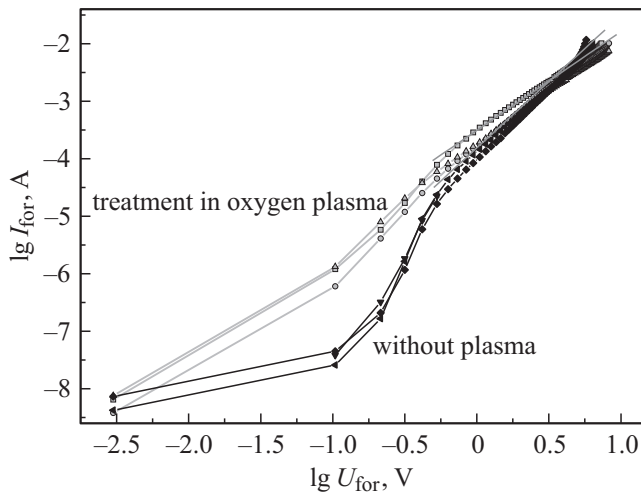


Рис. 5. Прямые ВАХ структур TiO₂-Si после отжига при 500°С без обработки в кислородной плазме и после воздействия плазмы перед отжигом в течение 20 мин (50°С).

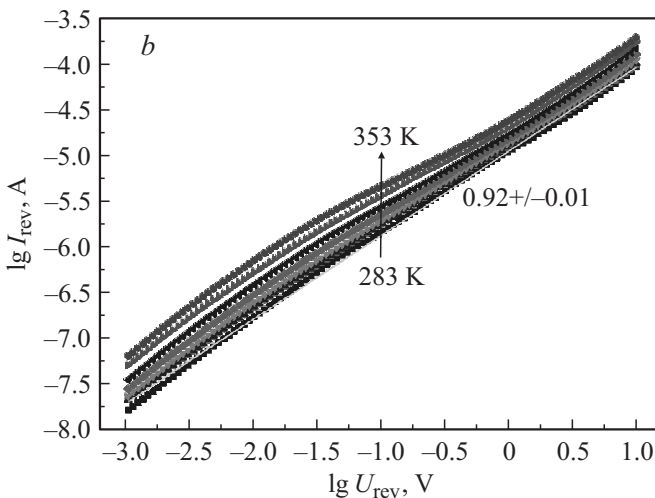
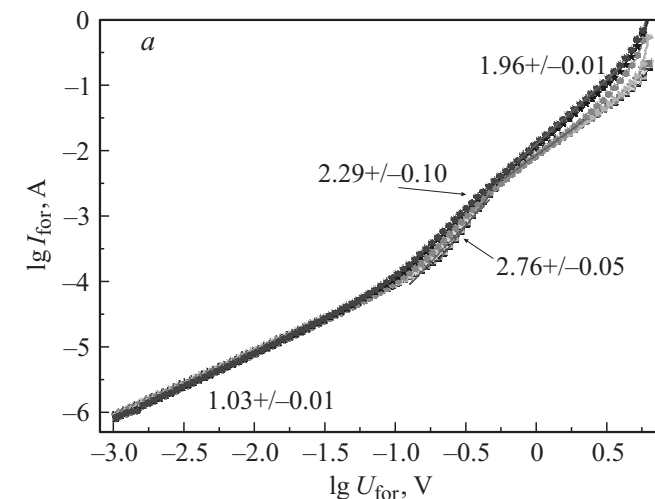


Рис. 6. Температурная зависимость прямых (а) и обратных (б) токов образцов с пленкой TiO₂, обработанной в кислородной плазме перед отжигом при 500°С.

воздействия плазмы, характеризуется экспоненциальным законом, но энергия активации снижается до 0.10 эВ (рис. 6, б).

При положительных потенциалах на затворе обработка пленок оксида титана в кислородной плазме не оказывала заметного влияния на фотоэлектрические свойства структур при воздействии и после выключения освещения с $\lambda = 400$ нм. В то же время обработка в кислородной плазме перед отжигом при 500 и 750°С приводила к существенным изменениям обратных токов (отрицательные потенциалы на затворе). В образцах, отожженных при 500°С, после воздействия кислородной плазмы фототок увеличился на 2 порядка, а пороговое напряжение U_f роста обратного тока при воздействии излучения снизилось с 2.2 до 1.0–1.5 В (рис. 7). Фототок растет с повышением оптической мощности (рис. 8).

Для этих структур сохранялся эффект „замороженной“ фотопроводимости [3]. На рис. 9 показаны темновые токи при отрицательных потенциалах на затворе в зависимости от времени после выключения света

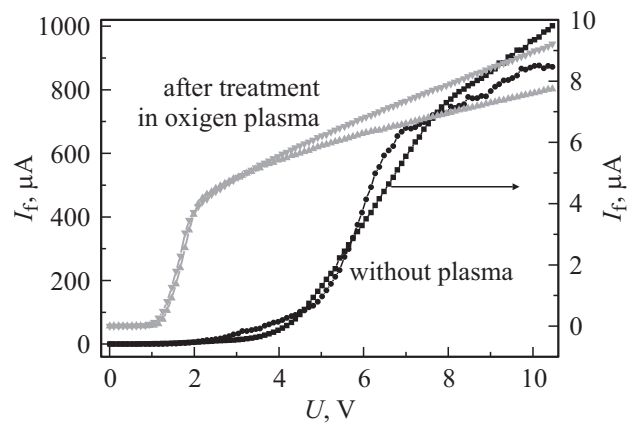


Рис. 7. Влияние обработки пленки оксида титана в кислородной плазме на фототок при освещении с $\lambda = 400$ нм.

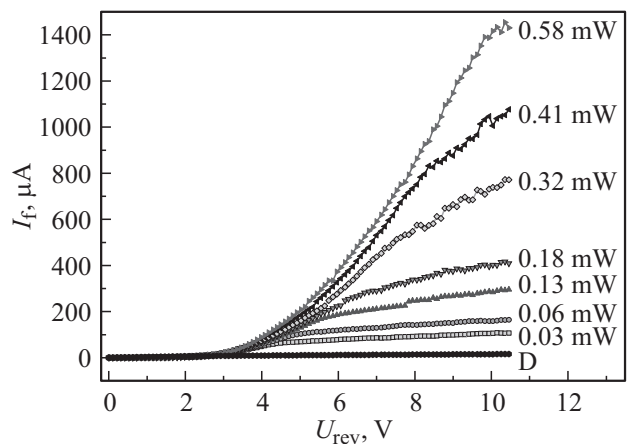


Рис. 8. Зависимость фототока от оптической мощности для образца с пленкой TiO₂, обработанной в кислородной плазме перед отжигом в аргоне при 500°С.

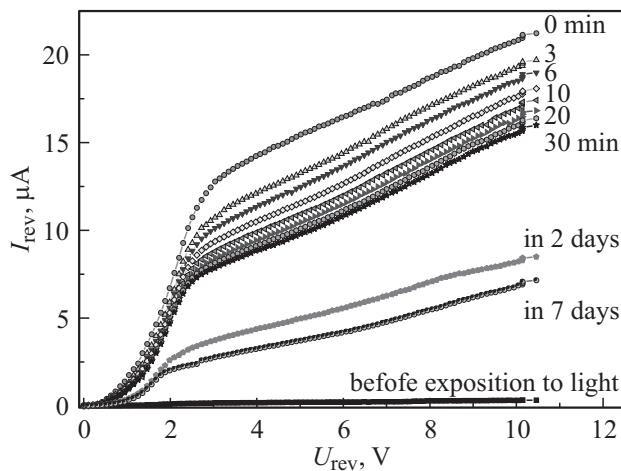


Рис. 9. Остаточные обратные токи образца после обработки в плазме и отжига при 500°C.

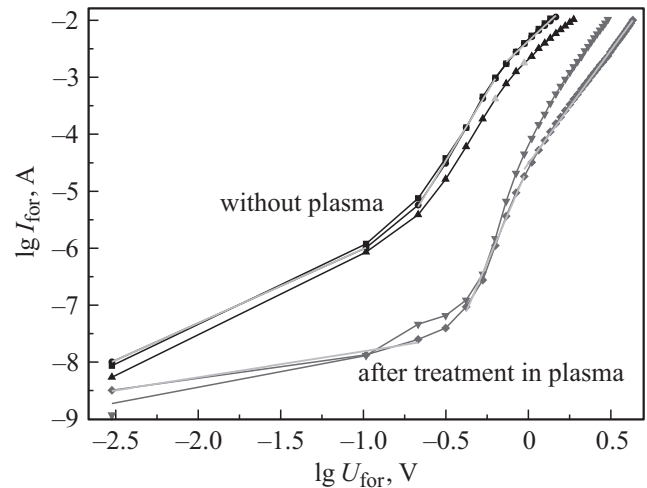


Рис. 11. Прямые вольт-амперные характеристики структур без и с обработкой пленки TiO₂ в кислородной плазме перед отжигом при 750°C.

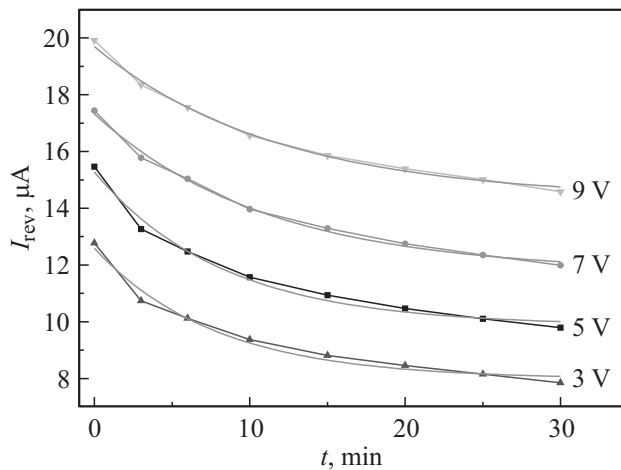


Рис. 10. Снижение тока после выключения света при фиксированном напряжении на образце. Обработка в кислородной плазме (20 мин, 50°C) перед отжигом при 500°C.

(цифры около кривых). Видно, что темновой ток сразу после выключения освещения на порядок и больше превосходит исходные значения I_{rev} до воздействия излучения.

С течением времени темновой ток уменьшается по экспоненциальному закону при фиксированном напряжении (рис. 10) и описывается формулой

$$y = y_0 + A \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)},$$

где $A = 4.61 \mu A$, $\tau = 7.77$ с, $y_0 = 7.78 \mu A$.

Воздействие кислородной плазмой на пленки оксида титана перед отжигом при 750°C оказывало заметное влияние на поведение прямых и обратных токов исследованных структур. В отличие от образцов, отожженных при 500°C, обработка в кислородной плазме приводила к заметному снижению токов при положительных потенциалах на затворе (рис. 11).

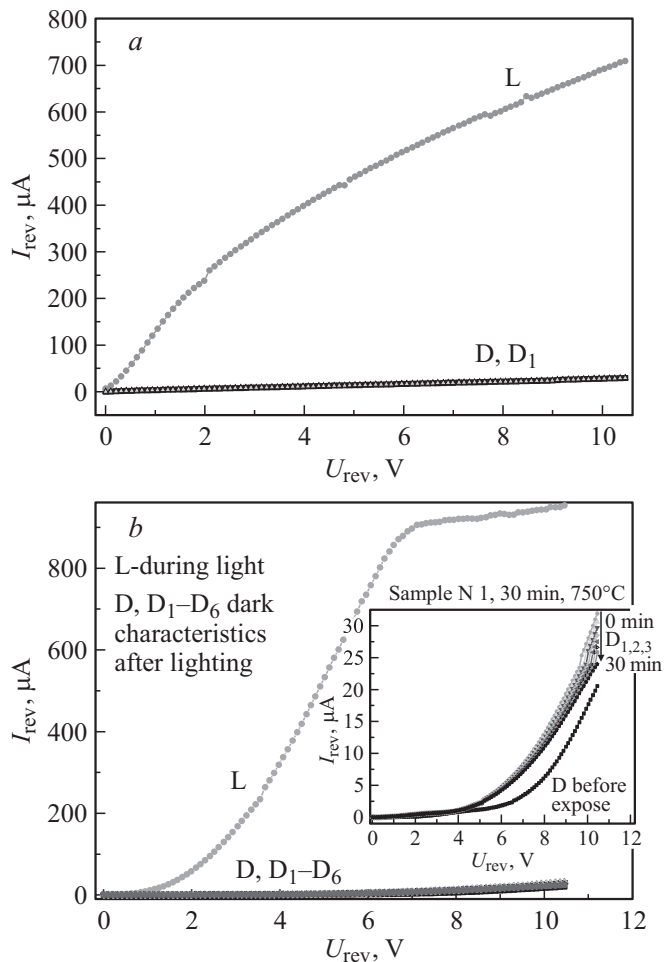


Рис. 12. Зависимость от напряжения темновых обратных токов (D, D_1-D_6) и при освещении (L) для образца без обработки (a) и с обработкой в кислородной плазме перед отжигом при 750°C (b). На вставке к рис. 12, b показано снижение избыточных обратных токов после выключения излучения.

В отличие от образцов без обработки в кислородной плазме в структурах с пленкой TiO_2 , подвергнутой воздействию плазмы перед отжигом при 750°C , появлялось пороговое напряжение, соответствующее началу роста обратного тока при освещении светом с $\lambda = 400$ нм (рис. 12, *b*). После выключения света сохранялись остаточные токи в течение длительного времени. На вставке к рис. 12, *b* в более подробном масштабе показано изменение темновых обратных токов после выключения освещения. Оба вышеупомянутых эффекта отсутствовали в структурах, не подвергнутых обработке в кислородной плазме (рис. 12, *a*), или если использовалось излучение с большей длиной волны, например с $\lambda = 620$ нм (зеленый свет).

Изменения электрических и фотоэлектрических характеристик структур объясняются структурно-фазовыми превращениями в оксидной пленке под влиянием кислородной плазмы (рис. 1–4).

После отжига при 500°C в результате воздействия плазмы в пленке TiO_2 появляются кристаллиты рутила с меньшей шириной запрещенной зоны по сравнению с анатазом (рис. 1, *b*). В итоге наблюдается рост токов при положительных и отрицательных потенциалах на затворе. Обработка в кислородной плазме пленок оксида титана перед отжигом при 750°C способствует росту кристаллитов анатаза (рис. 3, *b*). Предполагается, что увеличение доли кристаллитов анатаза с большей шириной запрещенной зоны по сравнению с рутилом объясняет снижение токов, показанное на рис. 11, обуславливает появление порогового напряжения U_t и длительное хранение остаточных токов после выключения излучения.

4. Заключение

Исследовано влияние термического отжига и воздействия кислородной плазмы на фазовый состав, структуру и микрорельеф пленок оксида титана, нанесенных ВЧ магнетронным распылением на кремниевые подложки. Выявлено влияние воздействия кислородной плазмы на прямые и обратные токи структур TiO_2 –Si и на особенности фотоотклика при отрицательных потенциалах на управляющем электроде. Показано, что после обработки пленки оксида титана в кислородной плазме появляется эффект замороженной проводимости в образцах, отожженных при 750°C .

Наблюдаемые эффекты связаны с изменениями структуры и фазового состава оксидной пленки.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (Государственное задание № 3.1206.2014/К).

Список литературы

[1] Hamshary, Azza Amin el-. Influence of reactive sputtering process... URL, <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2011/3860/>.

[2] V.M. Kalygina, I.S. Egorova, I.A. Prudaev, O.P. Tolbanov. *Conduction mechanism of metal–TiO₂–Si structures*. SIBCON-2015, Russia, Omsk.

[3] V.M. Kalygina, I.S. Egorova, I.A. Prudaev, O.P. Tolbanov. *Photoelectrical Characteristics of TiO₂–Si Heterostructures*. SIBCON-2015, Russia, Omsk.

Редактор Г.А. Оганесян

Connection of structural and phase changes in titanium dioxide films with electric and photo-electrical characteristics of TiO_2 –Si structures

V.M. Kalygina, I.M. Egorova, V.A. Novikov, I.A. Prudaev, O.P. Tolbanov

Tomsk State University,
Tomsk, Russia

Abstract The effect of treatment in oxygen plasma and thermal annealing at 500 and 750°C on current-voltage characteristics and photo response of TiO_2 –Si structures are investigated. Titan oxide films were deposited on *n*-Si substrates by RF magnetron sputtering. The observed features of behavior of electric and photo-electric characteristics of samples after annealing and processing in oxygen plasma are due to the variation in the phase composition of the oxide film and the appearance of anatase or rutile crystallites depend on treatment condition.