

Модифицирование приповерхностных слоев оксидных поликристаллических полупроводников облучением ускоренными ионами и потоком ионов плазмы

А. П. СУРЖИКОВ, С. А. ГЫНГАЗОВ, Т. С. ФРАНГУЛЬЯН, Е. Н. ЛЫСЕНКО

Введение. Известно [1], что облучение ускоренными ионами широкого класса ионных оксидных диэлектриков (кристаллов оксида магния, кварца и ниобата лития, а также различного типа электротехнической керамики) приводит к гигантскому увеличению электрической проводимости их приповерхностных слоев. Максимальный эффект (более чем на 9 порядков) достигался при облучении флюенсом $\Phi = (10^{16} \div 5 \cdot 10^{16})$ ион /см². Переход поверхности высокоомных диэлектриков из изолирующего в проводящее состояние сопровождается резким снижением энергии активации электропереноса U от 1,5 эВ до нескольких сотых эВ, что свидетельствует о смене механизма проводимости. Обнаруженный эффект носит фундаментальный характер и практически не зависит от природы ускоренных ионов.

Ионно-радиационный метод модифицирования электрической проводимости может оказаться исключительно перспективным по отношению к достаточно широкому классу практически значимых оксидных полупроводников. Наиболее характерным отличительным свойством оксидов, как особого класса полупроводников, являются значительные отклонения от стехиометрических соотношений между ионами металла и кислорода [2]. В результате в кристаллической решетке оксидов возникают электрически активные центры, являющиеся донорами или акцепторами. Их концентрация зависит от температуры, характера газовой среды и прочих технологических факторов. В сущности, электрические свойства ряда оксидных полупроводников тесно связаны с этими основными признаками. Смещая стехиометрию соотношения металл-кислород можно создавать структуры с важными для практики свойствами. В связи с этим, апробация новых нетрадиционных методов энергетического воздействия на данный класс материалов может оказаться весьма полезной при решении подобного рода проблемы.

В данной работе ставилась задача на примере ферритовой литий-титановой керамики со структурой шпинели установить характер и эффективность влияния ионной и плазменной обработки на проводимость приповерхностных слоев оксидных поликристаллических полупроводников.

Методика эксперимента. Керамика была изготовлена по керамической технологии ($T_{СП} = 1280$ К, длительность спекания составляла 2 часа) из механической смеси состава (в вес. %) Li_2CO_3 -11.2%, MnO -2.7%, TiO_2 -18.65%, ZnO -7.6%, Fe_2O_3 -59.81%. Ее химический состав был следующим: $Li_{0.649} Fe_{1.598} Ti_{0.5} Zn_{0.2} Mn_{0.051} O_4$. Образцы готовились в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 1.5 мм. Из-за неоднородности окисления керамики в процессе спекания обычно образцы имели в тонких приповерхностных слоях порядка 200-300 мкм неравномерное глубинное распределение электрической проводимости и ее энергии активации. Сформированные в процессе спекания керамики неоднородные слои удалялись путем механической сошлифовки. В исследованиях использовались образцы с однородным распределением по глубине электрических характеристик.

Облучение проводилось ускоренными ионами Ag с энергией $E = 150$ кэВ на ионно-лучевой установке "Везувий -5М" флюенсом $\Phi = 10^{16}$ ион/см². Температура в процессе облучения не превышала 400 К. Ионно-плазменная обработка проводилась с помощью плазмогенератора на основе дугового несамостоятельного разряда низкого давления с накалимым катодом на установке института сильноточной электроники СО РАН. Статическая электри-

ческая проводимость измерялась в интервале температур (300 ÷ 600) К двухзондовым методом сопротивления растекания [3], который позволяет определять сопротивление в тонких слоях полупроводниковых материалов.

Опыты проводились на специально подготовленных образцах двух типов, отличающихся различной исходной величиной электропроводности и энергии активации электропереноса. Первый **тип А** – высокоомные образцы ($\rho = 3.2 \cdot 10^6$ Ом·см при $T=360$ К) имели повышенное и равномерное по всей глубине значение $U=0.68$ эВ. Второй **тип В** – низкоомные образцы ($\rho \approx 10^3$ Ом·см при $T=360$ К), согласно данным электрофизических измерений характеризовались низкой энергией активации проводимости $U=(0.2 \div 0,31)$ эВ. Отличие в энергии активации проводимости исследуемых двух типов образцов керамики связано с различием в степени окисления МЗГ. Чем больше окислена МЗГ, тем больше барьерная разность потенциалов, а значит и энергия активации проводимости [4].

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Ионное облучение. Установлено, что ионная обработка высокоомных ферритов вызывает значительное снижение энергии активации электрической проводимости (до значений $0.2 \div 0.3$ эВ) и увеличение электропроводности модифицированных слоев. Действие ионного пучка на низкоомные образцы проявляется более слабо, чем на высокоомные. При этом энергии активации проводимости ионно-облученных низкоомных и высокоомных образцов ферритов практически совпадают. Из полученных результатов следует, что ионное облучение способно приводить к снижению барьерной разности потенциалов в приповерхностных слоях литий-титановой ферритовой керамики. Следует отметить, что качественно подобный эффект может быть достигнут путем высокотемпературного отжига ферритов при пониженном парциальном давлении кислорода. Термическая обработка обычно стимулирует обмен кислородом между кислородной матрицей шпинели и средой. Если химический потенциал среды меньше, чем в твердой фазе, то выравнивание химических потенциалов должно происходить путем удаления части кислорода. Данный восстановительный процесс имеет диффузионную природу. В частности, отжиг высокоомных ферритов в вакууме при $T = 1020$ К в течение 2 часов приводил к снижению энергии активации проводимости U от 0.68 до 0.26 эВ.

В реализуемых условиях эксперимента облучение образцов ускоренными ионами происходило в вакууме при пониженном давлении кислорода. При этом за счет радиационного разогрева их температура не превышала $T= 400$ К. Контрольные эксперименты показали, что термический отжиг ферритовых образцов в вакууме при такой температуре не оказывал заметного влияния на их электрическую проводимость и величину U . Следовательно, ее изменение после ионного облучения этих параметров имеет чисто радиационную природу.

Эксперименты показали, что исходная электрическая проводимость облученных ферритов может быть легко восстановлена путем термического отжига в воздушной среде. Отжиг проводился в режиме циклического нагрева. Время выдержки при фиксированных температурах составляло 10 мин. Установлено, что окислительный отжиг при $T \leq 270$ К не оказывал влияния на проводимость модифицированных слоев. При дальнейшем повышении температуры в довольно узком интервале $T=(570 \div 630)$ К индуцированный ионным пучком электропроводность быстро уменьшалась до значения характерного для образца до проведения радиационной обработки.

Описанное поведение проводимости модифицированных ионным пучком поликристаллических ферритов при отжиге в воздушной среде удовлетворительно объясняется протеканием окислительного процесса вследствие хемосорбции на поверхности атмосферного кислорода и его диффузии в область межзеренных границ. Тем самым восстанавливается исходное окисленное состояние МЗГ и величина барьерной разности потенциалов.

Ионно-плазменная обработка. Ионно-плазменная обработка производилась в режиме, который обеспечивал нагрев образца и бомбардировку поверхности низкоэнергетическими ионами плазмы. Методически она осуществлялась следующим образом. Разрядный ток порядка 80 А создавал в камере однородную газоразрядную плазму с концентрацией в центре камеры 10^{10} см⁻³ и обеспечивал плотность ионного тока насыщения до 10 мА /см². В качестве рабочих газов использовались азот, кислород и Ar. Для интенсификации процесса обработки

к образцам прикладывалось отрицательное напряжение смещения до 400 В. Образцы помещались в металлический держатель, который нагревался до необходимой температуры. Термический нагрев образцов осуществлялся потоком ионов, извлеченных из плазмы разряда и ускоренных в слое пространственного разряда, образующегося у поверхности образцов при подаче на них отрицательного смещения. Энергия ускоренных однозарядных ионов соответствовала величине напряжения смещения. Расчеты по программе TRIM показали, что ионы с такой энергией внедряются в поверхностный слой глубиной не более $(20 \div 40)$ Å. Для обеспечения необходимой температуры ионная обработка попеременно сочеталась с электронным нагревом. При этом нагрев электронами составлял $2/3$ времени плазменной обработки. Электронный нагрев осуществлялся путем подачи анодного потенциала на образец. В этом случае разрядный ток был $I=50$ А и разрядное управляющее напряжение $V=50$ В. Описанная процедура позволяла нагревать образцы до $T=(970 \div 1070)$ К. Полученные результаты сведены в таблицу.

Таблица. Энергии активации проводимости U высокоомной и низкоомной ферритовой керамики после ионно-плазменной и термической обработки в различных газовых средах.

Вид и режимы обработки	U , эВ высокоомного феррита	U , эВ низкоомного феррита
Исходное состояние	0.68	0.2
Термический отжиг в вакууме при $P=10^{-5}$ мм.рт.ст., $T=1020$ К, $t = 1$ час	0.26	0.2
Термический отжиг в среде азота $P=10^{-3}$ мм.рт.ст., $T=1000$ К, $t = 2$ часа	0.24	0.2
Ионно-плазменная обработка в среде азота: $P=10^{-3}$ мм.рт.ст., $T=1000$ К, $t = 2$ часа	0.098	0.1
Термический отжиг в среде кислорода: $P = 4 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., $T=1020$ К, $t = 1$ час	0.45	0.2
Ионно-плазменная обработка в среде кислорода: $P=4 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., $T=1020$ К $t = 1$ час	0.69 –	0.36

Отметим, что использование плазмы аргона и азота приводило к одинаковым результатам. Представленные результаты свидетельствуют о том, что высокотемпературная обработка ферритов плазмой различных газов оказывает более эффективное действие на барьерную разность потенциалов в сравнении с термическим отжигом. Это связано с интенсификацией протекания окислительно-восстановительных процессов. Более того, в зависимости от парциального давления кислорода плазменная обработка способна изменить направленность процесса. При определенных условиях она позволяет довести U до минимального значения. Логично предположить, что в этом случае переходные межкристаллитные слои перестают оказывать заметное влияние на процесс электропереноса, а измеряемая электропроводность поликристаллических оксидных полупроводниковых структур приближается к значениям, свойственным монокристаллическому состоянию.

Преимущество ионно-плазменной обработки по сравнению с ионным облучением заключается в том, что в первом случае достигается большая глубина модифицированного слоя за счет протекания при повышенных температурах диффузионных процессов.

В заключение хотелось бы обратить внимание на возможные практические перспективы полученных результатов. На основе барьерных эффектов в поликристаллических оксидных полупроводниках последних удалось разработать целый ряд элементов электронных устройств, которые нашли широкое применение на практике [5]. К ним относятся, в частности, различные типы термисторов, позисторов, варисторов. Результаты выполненного исследования показывают, что ионная и ионно-плазменная обработки, в принципе, могут с успехом использоваться в качестве нового эффективного средства для целенаправленного управления барьерной разностью потенциалов.

Выводы.

1. Показано, что облучение поликристаллических ферритов ускоренными ионами инертных газов приводит к изменению электрической проводимости и энергии активации электропереноса, определяемой барьерной разностью потенциалов. Результат объясняется активацией восстановительных процессов вследствие преимущественного распыления кислорода из области МЗГ пучком ускоренных ионов.

2. Ионно-плазменная обработка в зависимости от состава газовой среды стимулирует протекание окислительно-восстановительных процессов в поликристаллических ферритах и способна направленно изменять барьерную разность потенциалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта № МК-1588.20005.8 Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых и гранта РФФИ №06-08-00179-а

Abstract. Influence of ionic and ionic - plasma processing of polycrystalline ferrite on electric properties of near-surface layers is investigated.

Литература

1. В. Ф. Пичугин, Т. С. Франгульян, Действие ионного облучения на структуру и свойства оксидных диэлектриков, Перспективные материалы №6 (2000), 26-35.
2. Я. Смит, Х. Вейн Ферриты. – М.: ИЛ, 1962. – 504 с.
3. R. G. Mazur, D.H. Dickey, A spreading resistance technique for resistivity measurement on silicon, J.Electrochem.Soc., V.113, № 3, (1966) P.255-259.
4. А. П. Суржиков, В. В. Пешев, А. М. Пригулов, С. А. Гынгазов, Зернограничная диффузия кислорода в поликристаллических ферритах, Известия ВУЗов. Физика. №5 (1999), 64-69.
5. Х. С. Валеев, В. Б. Квасков, Нелинейные металлоксидные полупроводники. М.: Энергоатомиздат 1983, 159 с.

Томский политехнический
университет

Поступило __. __. __