

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbTe, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ АРГОНА

Аброян И. А., Алиев Б. З., Имамкулиев С. Д.,
Казьмин С. А., Кайданов В. И., Касаманли Г. Д.

Показано, что при облучении PbTe ионами аргона преимущественно создаются не разупорядоченные области, а точечные радиационные дефекты донорного типа, изменяющие электрические свойства материала на глубинах, значительно превышающих проективный пробег. Определено энергетическое положение соответствующего дефектам квазилокального уровня, стабилизирующего при больших дозах положение уровня Ферми и концентрацию электронов проводимости. Установлено, что послеимплантационный отжиг при 300 °C возвращает свойства пленок к исходным.

Исследовались монокристаллические пленки PbTe толщиной 0.4–0.6 мкм, приготовленные дискретным испарением на слюдяные подложки. Для стабилизации свойств они предварительно отжигались в атмосфере гелия при 300 °C. После отжига пленки, как правило, обладали проводимостью *p*-типа с концентрацией дырок $\sim 10^{18}$ см⁻³. Пленки бомбардировались ионами аргона с энергией 90 кэВ, использовались дозы 10–900 мкКл/см². До и после имплантации измерялись коэффициенты электропроводности (σ), Холла (R), термоэдс (α) и поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена (Q) в интервале температур 77–300 К.

Основной результат ионной бомбардировки состоял в смене типа проводимости (знак коэффициента Холла и термоэдс) с дырочного на электронный [1] (рис. 1). Лишь один из исследованных образцов, приведший до облучения проводимость *n*-типа, сохранил знак R и α . Из общих соображений имплантированные атомы аргона не должны давать электрически активных центров. Таким образом, донорные свойства вводимых облучением уровней следует целиком отнести на счет радиационных дефектов. Заметим, кстати, что создание двух пар дефектов Френкеля в обеих подрешетках с учетом зарядового состояния межузельных атомов $[I_{\text{Pb}}] + [I_{\text{Te}}] + [V_{\text{Pb}}] + [V_{\text{Te}}]$, согласно современным представлениям [2], должно приводить к появлению одного свободного электрона.

Казалось бы, с ростом дозы D концентрация электронов должна возрастать. Из рис. 1 видно, однако, что зависимость $n(D)$ практически отсутствует, причем холловские концентрации для всех облученных образцов при $T=300$ К, например, укладываются в сравнительно узкий диапазон $(0.7 \div 1.5) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Как видно из рис. 1, б, лишь для одного из образцов наблюдается особенность при $D=10$ мкКл/см², объяснение которой будет дано далее.

Отсутствует и связь холловской концентрации электронов с исходной концентрацией дырок при одинаковых условиях облучения. Так, облучению дозой $D=100$ мкКл/см² было подвергнуто девять образцов *p*-типа с концентрацией дырок $p=(0.15 \div 2.2) \cdot 10^{18}$ см⁻³ и один образец *n*-типа с концентрацией электронов $n=4 \cdot 10^{17}$ см⁻³. После облучения разброс концентраций для всей этой группы составил при 300 К всего $(0.7 \div 1.1) \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Оценочный расчет с использованием [3] дает следующие параметры распределения выделенной упругой энергии по глубине: средняя проективная глубина — 47 нм, а страгглинг — 35 нм. Приведенные величины на порядок меньше толщины пленок, а следовательно, распределение дефектов по глубине должно быть существенно неоднородным.

Как следует из [4, 5], измерение коэффициентов σ , R , α , Q позволяет выявлять неоднородности в распределении электрических свойств по глубине, так как соотношение между коэффициентами очень чувствительно к их наличию. На рис. 2 сплошными линиями представлены зависимости, связывающие коэффициент термоэдс α с концентрацией носителей, полученные путем усреднения данных для большого числа пленок (более 50), не подвергавшихся облучению.

Кривые $\alpha(n)$ и $\alpha(p)$ неплохо согласуются с данными для объемных образцов, позволяя считать используемые пленки достаточно однородными по толщине. Здесь же приведены экспериментальные значения для конкретных исследованных пленок до, после имплантации и после отжига. Видно, что все они, за одним исключением, хорошо ложатся на контрольные кривые $\alpha(n)$ и $\alpha(p)$.

Подобное согласие имеется и по эффекту Нернста—Эттинггаузена, чрезвычайно чувствительному к неоднородностям в распределении электрических свойств. Это

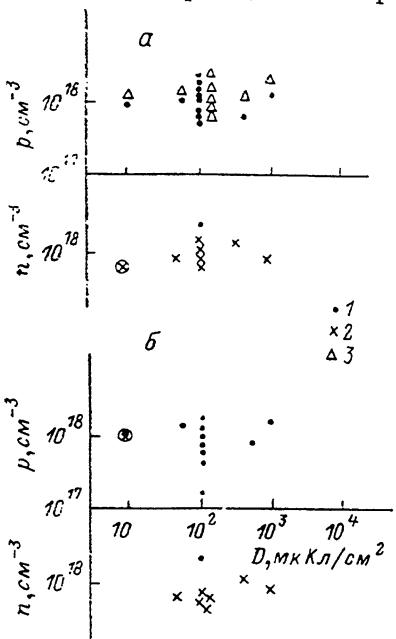


Рис. 1. Влияние ионной бомбардировки и отжига на холловскую концентрацию носителей заряда.

Температура измерений, К: а — 300, б — 77. 1 — до облучения, 2 — после облучения, 3 — облученные образцы после отжига при 300 °С.

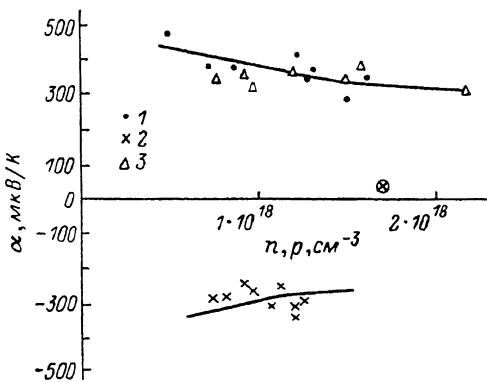


Рис. 2. Связь между коэффициентом термоэдс α и концентрацией носителей заряда n , p .
1 — образцы до облучения, 2 — образцы после облучения, 3 — облученные образцы после отжига. Сплошные линии — усредненные данные для однородных пленок p - и n -типа.

позволяет сделать вывод, что все пленки, облученные ионами аргона дозами $D \geq 100 \text{ мкКл}/\text{см}^2$, электрически однородны по глубине z , т. е. холловская концентрация $n(z) = \text{const}$ и является истинной концентрацией носителей. Исключение составляет лишь образец, облученный минимальной дозой $D = 10 \text{ мкКл}/\text{см}^2$. Данные для него помечены на рис. 1 и 2 кружочками. Коэффициент Холла для этого образца отрицателен при 300 и положителен при 77 К. Коэффициент термоэдс при 300 К положителен, что не соответствует знаку R , и очень мал по величине: $\alpha = +200 \text{ мкВ}/\text{К}$ при $R_{300} = -4 \text{ см}^3/\text{Кл}$ вместо $\alpha = -270 \text{ мкВ}/\text{К}$. Значение Q для этого образца в 3.5 раза превосходит средние данные для других пленок n -типа, причем $Q > 0$. Все это свидетельствует о наличии в пленке после ионной бомбардировки слоев с разным типом проводимости. Такой результат вполне естествен. Его можно было ожидать для всех образцов. На малых глубинах концентрация радиационных дефектов донорного характера значительно превышает исходную концентрацию акцепторных центров, приводя к инверсии типа проводимости. На больших глубинах концентрация дефектов будет уже недостаточной для компенсации акцепторов, там сохранится дырочная проводимость.

Расчет показывает, что в пренебрежении рекомбинацией и диффузией радиационных дефектов при дозе ионов аргона $100 \text{ мкКл}/\text{см}^2$ концентрация смешанных атомов на глубине 400 нм достигла бы лишь $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что значительно

меньше исходной концентрации акцепторов (при расчетах полагалось, что среда неупорядоченная, а пороговая энергия дефектообразования составляет 10 эВ, т. е. вдвое меньше, чем в Si). На больших глубинах нехватка радиационных дефектов для компенсации акцепторов будет еще существеннее (для 500 нм, например, $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

Существенный вклад в появление дефектов на больших глубинах, в принципе, может вносить канализование (см., например, [6]), тем более что, согласно литературным данным [2], аморфизация кристаллов PbTe при комнатной температуре не происходит, а облучение в наших экспериментах проводилось по нормали к поверхности пленки, совпадающей с направлением <111>. С целью выявления роли канализации в изменении электрических свойств на больших глубинах нами был поставлен специальный эксперимент. Идентичные пленки с толщиной 0.65 мкм облучались ионами Ar^+ с энергией 90 кэВ дозой 100 мкКл/см² по нормали, а также под углами 7 и 15° к ней. Свойства пленок после облучения оказались практически одинаковыми, что указывает на отсутствие заметного вклада канализации в формирование толстого нарушенного слоя.

По-видимому, появление дефектов донорного типа на глубинах, значительно превышающих проективный пробег ионов, следует рассматривать как результат диффузии радиационных дефектов из области их генерации к задней стороне пленки, которая обеспечивается нагревом пленки за счет диссипации энергии ионного пучка. В наших экспериментах выделяемая пучком мощность достигала $0.05 \div 0.1 \text{ Вт/см}^2$, что в условиях плохого теплового контакта с держателем образца могло привести к повышению температуры пленки до $80 \div 100^\circ\text{C}$.

В литературе (см. [7] и ссылки там же) обсуждаются и другие механизмы дальнодействующего влияния ионной бомбардировки на свойства облучаемых образцов, основанные, в частности, на генерации упругих волн образующимися при торможении ионов тепловыми циклами. К сожалению, имеющиеся экспериментальные результаты не позволяют в данном случае выбрать то или иное объяснение механизма дальнодействия.

Независимость концентрации электронов проводимости от дозы ионов (в диапазоне $100 \div 900 \text{ мкКл/см}^2$) и от исходной концентрации акцепторов, постоянство концентрации электронов по глубине пленки при $D \geq 100 \text{ мкКл/см}^2$ естественно объясняет в рамках концепции квазилокальных (резонансных) уровней, соответствующих радиационным дефектам, аналогично тому, как это было предложено авторами [8] для In в PbTe. Пусть радиационным дефектам соответствует донорный уровень E_i , находящийся при 0 К выше дна зоны проводимости [9], т. е. $E_i - E_c > 0$. Тогда если концентрация таких дефектов N_i превысит концентрацию дырок в исходной пленке p_0 и концентрацию состояний в с-зоне N_{ci} в интервале $E_i \geq E \geq E_c$, то дальнейшее увеличение N_i (с ростом дозы) не будет сопровождаться увеличением концентрации электронов проводимости, ибо уровень Ферми стабилизируется при $E = E_i$. Если условие $N_i > p_0(z) + N_{ci}$ выполняется при всех z , то $n(z) = \text{const}$.

Как показал эксперимент, зависимости $R(T)$ для облученных пленок имеют немонотонный характер в интервале $77 \leq T \leq 300 \text{ К}$. С увеличением T до $175 \div 225 \text{ К}$ абсолютная величина коэффициента Холла растет, что объясняется смещением квазилокального уровня E_i вниз по шкале энергий. В области более высоких температур $|R|$ начинает падать (концентрация растет) из-за термического возбуждения электронов с квазилокального уровня в с-зону. Заметим, что, несмотря на это, во всей исследованной области температур соотношения между коэффициентами α и R остаются такими же, как для однородных пленок. Оценка температурной зависимости положения уровня E , по методике [8] дает $E_i(0) = (52 \pm 2) \text{ мэВ}$, $d(E_i - E_c)/dT = 2 \div 2.5 \text{ мэВ/К}$.

Известно [6], что при бомбардировке полупроводниковых кристаллов ионами с большими массовыми числами ($M \geq 40$) при не слишком высоких температурах преимущественно генерируются разупорядоченные области, а не точечные дефекты. Тем не менее рассмотренная нами концепция точечных радиационных дефектов, которым соответствует квазилокальный уровень, в случае PbTe, по-видимому, является более предпочтительной, чем модель разупорядоченных областей. Действительно, и сведения из литературы о том, что в PbTe не удается

достичь высоких степеней разрушения решетки, близких к аморфизации кристалла, и дополнительный разогрев пленки во время имплантации; и изменение электрических свойств на глубинах, значительно превышающих проективный пробег ионов — все это свидетельствует в пользу предложенной модели точечных дефектов. Еще один дополнительный аргумент дают значения подвижности электронов в облученных пленках. Даже при $D=900 \text{ мкКл/см}^2$ значения $|R| \text{ с}$ достигают $100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, т. е. примерно в 15 раз меньше, чем в совершенных объемных монокристаллах, и в 5–10 раз меньше, чем в исходных пленках. Такое сравнительно малое изменение подвижности при огромных дозах ионов также свидетельствует в пользу накопления преимущественно точечных дефектов, кулоновский потенциал которых сильно экранирован благодаря высокой диэлектрической проницаемости PbTe ($\epsilon_0 \approx 400$).

Облученные пленки после изменения электрофизических характеристик подвергались отжигу в атмосфере гелия при 300°C . В процессе отжига изменялись все кинетические коэффициенты и вначале появлялась слоистая неоднородность в распределении свойств по глубине. Увеличение продолжительности отжига приводило к постепенному восстановлению исходных свойств. Чем выше доза облучения, тем большая продолжительность отжига требовалась для возращения пленок в исходное состояние. Для $D=900 \text{ мкКл/см}^2$ она составляла ~ 60 мин.

Авторы благодарят З. М. Дашевского, А. В. Григорьева и А. В. Суворова, проводивших имплантацию ионов Ar^+ в наши образцы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Аброян И. А., Алиев Б. З., Казымин С. А., Кайданов В. И., Касаманли Г. Д., Имамкулиев С. Д. // Тез. докл. Всес. конф. «Ионно-лучевая модификация свойств твердых тел». Черноголовка, 1987. С. 128.
- [2] Palmetshofer L. // J. Appl. Phys. A. 1984. V. 34. N 6. P. 139–153.
- [3] Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М. Пространственное распределение энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М., 1985. 248 с.
- [4] Гольцман Б. М., Дашевский З. М., Кайданов В. И., Коломоец Н. В. Пленочные термоэлементы (физика и применение). М., 1985. 232 с.
- [5] Аброян И. А., Алиев Б. З., Имамкулиев С. Д., Казымин С. А., Кайданов В. И., Касаманли Г. Д., Суворов А. В. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 4. С. 611–613.
- [6] Аброян И. А., Андронов А. Н., Титов А. И. Физические основы электронной и ионной технологий. М., 1984. 320 с.
- [7] Павлов П. В., Семин Ю. А., Скупов В. Д., Тетельбаум Д. И. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 3. С. 503–507.
- [8] Аверкин А. А., Кайданов В. И., Мельник Р. Б. // ФТП. 1971. Т. 5. В. 1. С. 91–95.
- [9] Parada N. J., Pratt G. W. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 180.

Азербайджанский технологический институт
Кировабад

Получена 2.07.1988
Принята к печати 11.10.1988