УДК 621.315.292

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К КИСЛОРОДУ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ, ПОДВЕРГНУТЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АТОМАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. А. Вашпанов

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Изучены электронные параметры и адсорбционная чувствительность к кислороду тонких полупроводниковых пленок селенида кадмия, подвергнутых ионной имплантации атомами тяжелых металлов. Обнаружено значительное изменение электропроводности, концентрации и подвижности электронов в материале. Наибольшие изменения наблюдаются при имплантации ионов индия. Обсуждается физический механизм влияния ионной имплантации на свойства реальной поверхности пленок CdSe.

Ионная имплантация является одним из наиболее перспективных направлений легирования в полупроводниковой электронике, так как обладает рядом существенных достоинств: исключается нежелательные высокотемпературные воздействия на полупроводниковый материал, обычно сопровождающее диффузионное легирование, имеется возможность точно управлять количеством вводимой примеси, ее распределением и глубиной проникновения, обеспечивать с помощью сепарации ионного пучка высокую чистоту вводимой примеси [1]. Вместе с тем проведение ионного легирования требует использования сложнейшего оборудования, в частности, для проведения имплантации тяжелыми металлами использование ускорителя ионов.

В литературе основное внимание уделялось изучению влияния имплантации на параметры кристаллического кремния с целью создания новых высокоэффективных микроэлектронных схем. Вопрос о влиянии ионной имплантации тяжелыми металлами на взаимодействие поверхности полупроводников с газовой фазой практически не изучался.

Радиационные эффекты в CdS были обнаружены еще в 1949—1950 гг. Установлено, что при воздействии излучений малых энергий в CdS возникают дефекты типа смещенные в междоузлия атомов кадмия и серы и их вакансий, а смещенные атомы Cd и S перемещаются на значительные расстояния в объеме слоя. Генерация и диффузия дефектов приводит к необратимым изменения электрических и фотоэлектрических, оптических и других свойств кристаллов. При облучении CdS ионизирующим излучением на его поверхности скапливаются атомы серы и кадмия.

Установлено, что внедрение ионов висмута с энергией 100 кэВ в структуру CdS существенно влияет на электрические свойства материала. Измерения эффекта Холла определили уменьшение подвижности электронов до 3 см²/Вс. Глубина проникновения ионов Bi достигала почти 300 nm, то есть существует хвосты почти в 20 раз большие теоретических рассчитанной величины. Установлено также, что внедрение Bi сопровождается травлением поверхности. В результате этого процесса концентрация внедренной примеси у поверхности кристалла достигает насыщения, в то время как внутри кристалла концентрация возрастает до тех пор, пока в результате распыления не будет удален слой, соответствующий максимальному пробегу.

Главными факторами, от которых зависит эффективность практического применения метода ионной имплантации, являются степень и характер разупорядочения решетки, создаваемого при внедрении атомов примеси, распределение их пробегов вглубь слоя и локализация их в кристаллической решетке. Расчеты распределения внедренных ионов, выполненные и подтвержденные экспериментальными исследованиями [2], показывают, что основная масса ионов распределяется вблизи поверхности твердого тела. Характер распределения определяется по формуле:

$$N(x) = \Phi(2\pi\Delta R)^{-1}\exp[-(x - R_p)^2/2(\Delta R_p)^2], \quad (1)$$

где Φ — полная доза внедренных частиц, R_p — средняя глубина пробега ионов, ΔR_p — среднеквадратичный разброс пробегов. Величины R_p и ΔR_p вычисляются по формулам:

$$R = 39E_1(gZ^{3/2})[(M_1 + M_2)/(3M_1 + M_2)], \quad (2)$$

где M_1 и M_2 — массовое число падающего иона и массовое число атомов мишени, E_1 — энергия ионов в кэВ, g — плотность вещества в г/см³, Z — атомный номер падающих ионов. Из формулы (1)

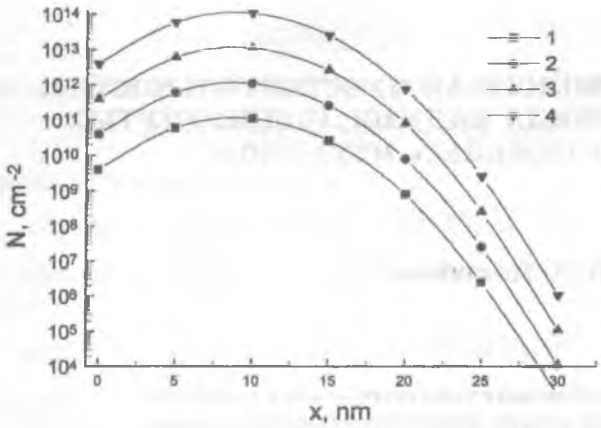


Рис. 1 Распределение концентрации имплантированных ионов по глубине для доз Ф 10^{15} cm^{-2} (1), 10^{14} cm^{-2} (2), 10^{13} cm^{-2} (3), 10^{12} cm^{-2} (4)

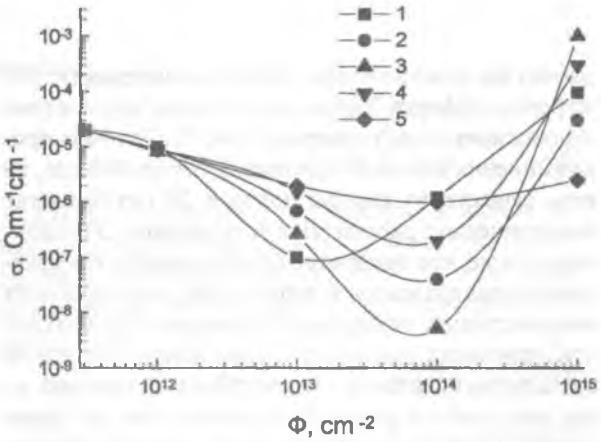


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности пленок селенида кадмия от дозы имплантации Ф ионами Ag (1), Cd (2), In (3), Sn (4), Sb (5)

следует, что если масса иона намного больше массы атомов мишени, то концентрация внедренной примеси меньше у поверхности, чем в объеме. В противном случае наблюдается преобладание их концентрации на поверхности. С увеличением энергии ионов этот "эффект поверхностного усечения" становится менее выраженным, что обусловлено увеличением вклада электронного торможения и соответствующего уменьшения относительного разброса пробегов.

В результате ионного легирования изменяются практически все физические свойства приповерхностной области полупроводника. Вокруг атомов примеси создаются упругие поля натяжений [3], которые приводят к стеканию радиационных дефектов и собственных дефектов решетки в результате чего возможно образование трехмерных областей дефектов — кластеров. Размер таких кластеров составляет несколько нанометров. При таких геометрических размерах следует ожидать квантоворазмерные эффекты. При дозах имплантации больше монослоя возможно полное изменение структуры поверхности за счет слияния кластеров.

Атомы тяжелых металлов (Ag, Cd, In, Sn, Sb) имеют примерно одинаковые массы. Это приводит к примерно одинаковому характеру распределения внедренных ионов по глубине и создаваемых радиационным дефектам. Вместе с тем эти атомы обладают существенно различными физико-химическими свойствами. Поэтому следует ожидать принципиально различных параметров полупроводниковых пленок после проведения имплантации. Изменяя параметры тонкой приповерхностной области полупроводника следует ожидать существенного влияния на величину адсорбционной чувствительности реальной поверхности полупроводника.

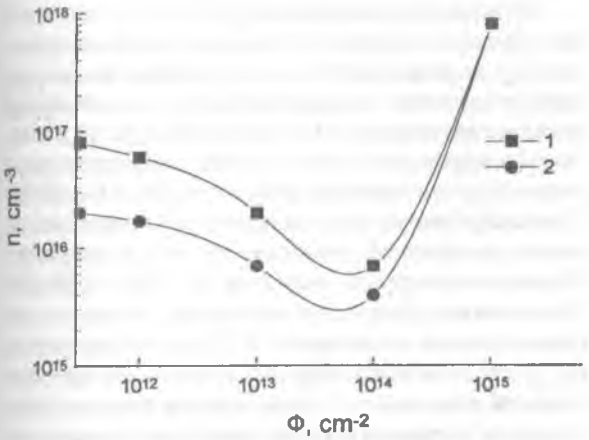
Методы получения образцов и исследований

Изучалось влияние имплантации тяжелыми атомами (Ag, Cd, In, Sn, Sb) на электрофизические и адсорбционные свойства полупроводниковых пленок селенида кадмия. Методом термического испарения в вакууме из специально сконструированного испарителя, позволяющего получать однородные слои CdSe на большой площади, были изготовлены серии идентичных образцов. Исходные пленки имели удельную электропроводность $\sigma = 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при толщине 0,1 мкм, которая определялась основным донорным состоянием $E_d = 0{,}3$ эВ. Имплантацию ионов производили на ускорители ионов в исследовательском центре в г. Розендорф (Германия). Энергия и доза ионов были выбраны в области 30 кэВ и от 10^{12} $см^{-2}$ до 10^{18} $см^{-2}$ с целью существенного изменения поверхностных свойств полупроводника. Температура имплантации составляла 293 К. Были изготовлены серии образцов, отличающихся степенью легирования атомами металлов: Ag, Cd, In, Sn, Sb. Эти металлы выбраны с учетом их значительного влияния на электрические параметры полупроводника.

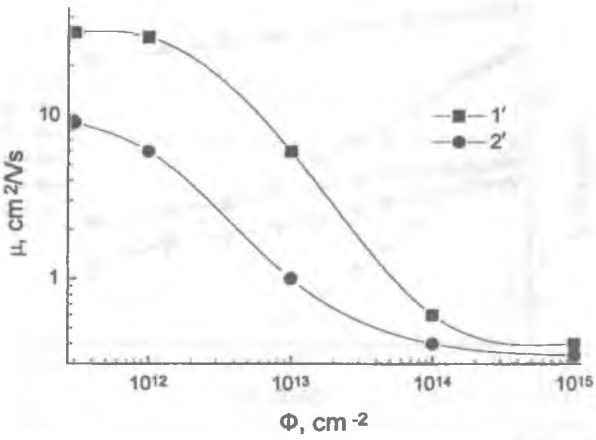
На рис.1 представлены расчетные данные (по формуле 1) профиля распределения концентрации внедренных ионов по глубине пленки, из которых следует, что глубина имплантированной области составляет 20 нм. Это означает, что подвергнута изменению почти половина слоя полупроводника.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости удельной электропроводности слоев селенида кадмия в зависимости от дозы имплантации Ф атомами Ag (кривая 1), Cd (кривая 2), In (кривая 3), Sn (кривая 4), Sb (кривая 5). Видно, что с ростом дозы имплантации Ф до 10^{14} $см^{-2}$ наблюдается уменьшение σ на три порядка величины (кривая 3). Дальнейший рост дозы Ф приводит к увеличению σ на величину более двух порядков,



а



б

Рис. 3. Зависимость концентрации электронов n (1, 2) (а) и их подвижности μ (1′, 2′) (б) в пленках селенида кадмия от дозы Ф имплантации атомами индия, измеренные до (1, 1′) и после десорбции кислорода (2, 2′)

чем у исходных (контрольных) образцов. Наибольшее влияние на электропроводность селенида кадмия оказывает имплантация атомами индия. Несмотря на различную химическую природу металлов характер влияния ионной имплантации на электрические параметры одинаков.

Обращает на себя внимание тот факт, что независимо от типа легирующей примеси на начальных стадиях роста Ф наблюдается уменьшение σ. Известно, что атомы индия, олова и сурьмы в полупроводниках A_2B_6 являются донорами электронов, а атомы серебра и золота создают акцепторные уровни в запрещенной зоне уменьшая число электронов проводимости. Атомы кадмия являются собственными в структуре селенида кадмия и увеличение их числа приводит к увеличению содержания сверхстехиометрического металла, что всегда приводит к росту концентрации доноров в полупроводнике. Поэтому следует ожидать уменьшение σ при имплантации только атомов Ag. Однако экспериментально наблюдается с ростом дозы Ф до 10^{14} см$^{-2}$ спад и для других атомов. Поскольку все атомы внедряются в структуру слоя в виде положительнозаряженных ионов, то наблюдаемое уменьшение σ в этой области Ф можно связать с локализацией свободных электронов на состояниях, связанных с внедренными атомами, то есть с реакцией вида $Me^+ + e = Me^o$.

Поскольку как показали исследования влияние имплантации атомами на σ отличается только величиной изменений электропроводности свойств, то основное внимание уделялось атомам индия, у которых имел место наибольший эффект. Поэтому ниже приводятся данные для образцов CdSe:In.

Методом эффекта Холла измерены эффективные значения концентрации n и подвижности электронов m при различных дозах облучения у изучаемых структур в высоком вакууме после десорбции кислорода с поверхности полупроводника, представленные на рис. 3, кривые 1. Как видно из

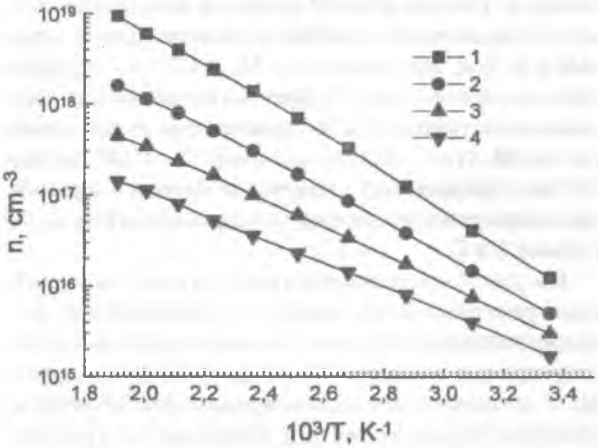


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации электронов в слоях селенида кадмия при увеличении дозы имплантации Ф от 10^{12} см$^{-2}$ до 10^{14} см$^{-2}$ (1—4 соответственно)

данных рис. 3 наблюдается аналогичное электропроводности изменение концентрации электронов n. Подвижность электронов μ уменьшается в несколько десятков раз при ионной имплантации (рис. 4).

У исходной не имплантированной пленки величина подвижности составляла 30 см^2/Вс и с ростом температуры увеличивается с энергией активации 0,044 эВ. Это связано с наличием в структуре слоя CdSe незначительного межкристаллитного барьера. Слабое влияние ионной имплантации при невысоких дозах имплантации на подвижность связано, по-видимому, с тем, что свойства барьера не подвергаются существенным изменениям. При дозах более 10^{13} см$^{-2}$ происходит значительные изменения свойств всей поверхности, включая межкристаллитые области. При этом наблюдается резкое падание подвижности μ.

Впуск кислорода в измерительную камеру приводит к понижению значений n и μ (рис. 3, кри-

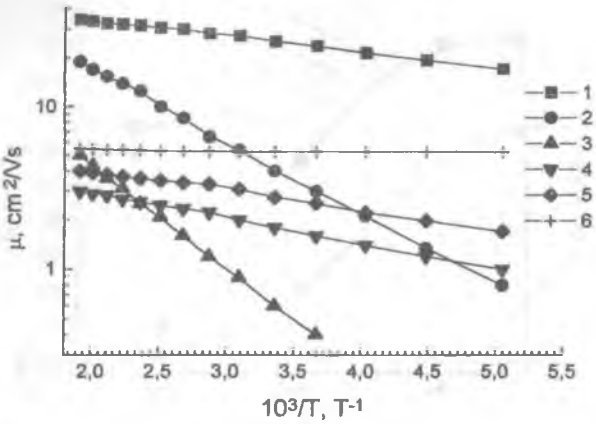


Рис. 5. Температурные зависимости подвижности электронов в слоях селенида кадмия при увеличении дозы имплантации Ф от 10^{12} cm^{-2} до 10^{14} cm^{-2} (1—4 соответственно)

вые 2). С ростом дозы Ф разность между значениями концентрации электронов падает (рис.3, кривые 1 и 2) и при значениях $N_{In} > 10^{14}$ $см^{-2}$ изменений n не происходит. Примерно аналогичная картина имеет место и с подвижностью с той лишь разницей, что в области значений Ф от 10^{12} $см^{-2}$ до 10^{13} $см^{-2}$ происходит увеличение влияния адсорбции кислорода на величину подвижности (рис. 3, кривые 1 и 2).

На рис. 4 представлены результаты измерений температурных зависимости n при различных дозах имплантации атомами индия в атмосфере кислорода и в вакууме после десорбции кислорода. У исходного неимплантированного образца в спектрах термодесорбции проявляется уровень E_{ta} = 0,76 эВ (рис. 4, кривая 1). С ростом дозы облучения Ф происходит уменьшение величины E_{ta} до значений 0,6 эВ (рис. 4, кривые 2÷4). Наблюдаемые изменения параметра E_{ta} вызваны изменением структуры поверхности слоев. При малых дозах облучения происходят локальные разрушения поверхностной структуры с образованием комплекса дефектов, центральным ядром которых должен быть внедренный ион металла. Области, содержащие атомы лиганда, окружены слабопроводящей прослойкой. При росте дозы все большая часть поверхности подвержена таким изменениям. И, наконец, при дозах более 10^{15} $см^{-2}$ наступает значительные изменения на всей поверхности полупроводника.

Природа кластеров, сформированных ионной имплантацией, совсем иная, чем при поверхностном легировании. Внедрение положительно заряженного иона в решетку твердого тела вызывает локализацию свободных электронов вблизи этих ионов. При дозах менее 10^{13} $см^{-2}$ это вызывает лишь уменьшение числа свободных электронов (рис. 3). При больших значениях Ф сильные локальные поля приводят к изгибу зон вниз и появлению большого числа свободных электронов.

Образовавшиеся на поверхности в результате имплантации центры определяют электрические и адсорбционные свойства всей пленки. Атомы решетки стремятся скомпенсировать положительный заряд иона металла. При этом образуются комплексы внедренного атома металла с собственными дефектами материала, например, Me-{Cd_i-[Se]}. При адсорбции кислорода происходит перелокализация электронной плотности на атом кислорода с образованием группы дефектов $O^{-\delta}$-{Me-Cd_i-[Se]}$^{+\delta}$. Это должно привести к высокому значению переноса заряда в комплексе δ. Согласно расчетам $E_{dip\text{-}dip}$ с ростом концентрации комплексов при увеличении дозы имплантации энергия связи должна при этом уменьшаться, что экспериментально наблюдается (рис. 4). При этом величина Δσ превышает значение, полученное в случае поверхностного легирования атомами индия. Это свидетельствует о том, что степень переноса заряда δ при ионной имплантации выше, чем при поверхностном легировании.

Влияние облучения на температурную зависимость подвижности свободных электронов представлено на рис. 5. Как видно из этих данных при росте Ф до 10^{13} $см^{-2}$ наблюдается увеличение барьера до 0,46 эВ (рис. 5, кривые 2÷3). При дальнейшем росте Ф величина энергии активации падает и при $N_{In} > 10^{16}$ $см^{-2}$ подвижность слабо зависит от температуры (рис. 5, кривые 4÷6).

Известно, что коэффициент диффузии атомов индия в кристаллической решетке CdSe составляет 10^{-10} см/с, что значительно меньше коэффициента диффузии [Se] и Cd_i. Образование сильных локальных электрических полей с соседними атомами тормозит миграцию внедренных ионов по решетке. Это означает, что имплантированные ионы остаются в течении длительного времени практически в том же месте, где были внедрены в момент удара в поверхность материала. Средний размер кристаллита в исходных пленках составлял 0,2 мкм. Если считать, что при имплантации происходит равномерное распределение атомов в пучке падающих ионов, то вероятность попадания в межкристаллитную область и соответствующее ее разрушение в приповерхностном слое незначительна при малых дозах облучения. Отсюда следует, что должны изменяться свойства в основном кристаллитов (уменьшение концентрации свободных электронов за счет локализации на внедренном ионе металла), а заряд в области барьера, связанный с захватом электронов на поверхностных состояниях в зоне барьера, должен остаться не изменным. Согласно расчетам уравнения Пуассона это должно приводить к росту величины межкристаллитного барьера, что наблюдается экспериментально (рис. 5).

При значительных дозах происходит изменение свойств практически всей приповерхностной области слоя, включая межкристаллитные области.

Разрушение барьеров и создание большого числа центров рассеивания в приповерхностной зоне полупроводника отражается на характере и значении величины подвижности электронов. При этом в приповерхностной области размером 20 нм формируется высокопроводящая фаза с высоким значением концентрации электронов, обусловленное значительной дефектностью структуры. Образовавшаяся высокопроводящая фаза окружена низкопроводящей оболочкой. Таким образом, формируется структура, в которой энергетические зоны в значительной степени искажены. Дальнейший рост дозы имплантации приводит к разрушению всей приповерхностной области. Образцы имеют низкую подвижность и высокую концентрацию электронов. При этом адсорбция кислорода не приводит к изменениям электрических свойств полупроводника.

На рис. 6, кривая 1 представлены данные измерения отношения адсорбционной чувствительности $\beta_n = n^{-1}dn/dp$ образцов с имплантированным индием в различных дозах к значению адсорбционной чувствительности исходного полупроводника β_{no}. Во всем исследованном диапазоне Ф имеет место спад АЧ. Причина этого состоит в уменьшении адсорбционной способности к кислороду и уменьшении величины E_{ta}.

Напротив, с ростом дозы имплантации наблюдается сначала рост величины $\beta_\mu = \mu^{-1}d\mu/dp$, а затем спад (рис. 6, кривая 2) по отношению к контрольному образцу. Важно отметить, что измерения АЧ были выполнены при комнатной температуре. Появление такой возможности связано с понижением энергии связи адсорбата с поверхностью материала. АЧ имеет максимальное значение в узкой области значений Ф (рис. 6), что связано с образованием кластерных структур с высокой проводимостью, разделенных барьером высотой 0,46 эВ.

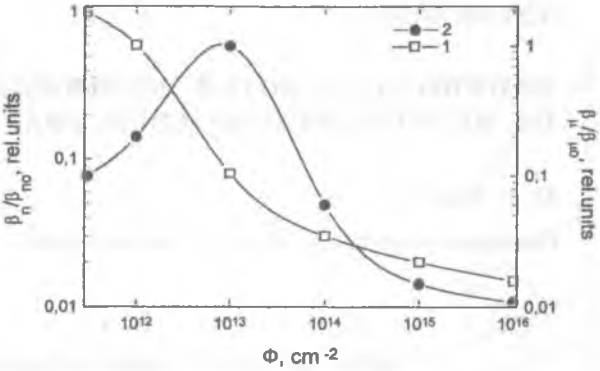


Рис. 6. Относительное изменение величин β_n (1) и β_μ (2) к исходным значениям контрольных образцов при увеличении дозы Ф

Адсорбция кислорода при этих дозах приводит к изменению заряда в области кластера и изменению величины барьера и, следовательно, подвижности электронов. В этой области реализуется условие $\beta_\mu > \beta_n$. При дозах Ф более 10^{15} см$^{-2}$ формируется высокопроводящий и низкочувствительный к адсорбции кислорода слой на поверхности селенида кадмия.

Автор выражает глубокую благодарность Dr. J. Schöneich за проведение ионной имплантации атомов тяжелых металлов.

Литература

1. **Комаров Ф. Ф., Новиков А. П., Буренков А. Ф.** Ионная имплантация. — Минск: изд-во Універсітэцкое, 1994. — 304 с.
2. **Schöneich J.** Studienmaterial Ionenimplantationsanlagen. Einfürung in die Physikalisch-technischen Gründung. — Dresden, 1994. — 55 s.
3. **Комаров Ф. Ф., Новиков А. П., Соловьев В. С., Ширяев С. Ю.** Дефекты структуры в ионноимплантированном кремнии. — Минск: изд-во Минского ун-та, 1990. — 318 с.