

УДК 537.226.3

Действие ионной обработки на электрическую проводимость приповерхностных слоев оксидных поликристаллических полупроводников*

Т.С. Франгульян^а, С.А. Гынгазов^б

Институт неразрушающего контроля Национального исследовательского Томского политехнического университета, пр. Ленина 30, Томск, Россия

^аfts@tpu.ru, ^бghyngazov@tpu.ru

Статья получена 24.12.2013, принята 22.02.2014

Изучено влияние ионного облучения на электропроводность приповерхностных слоев двух типов поликристаллических Li-Ti ферритовых полупроводников. Исследуемые образцы отличались друг от друга величиной электропроводности и энергией активации электропереноса E_σ . Облучение проводилось ускоренными ионами Ar^+ с энергией $E = 150$ кэВ флюенсом $\Phi = 10^{16}$ ион / $см^2$. Установлено, что ионная обработка высокоомных ферритов приводит к значительному снижению энергии активации E_σ и существенному увеличению электропроводности их приповерхностных слоев. Действие ионного пучка на указанные характеристики низкоомных образцов является значительно более слабым. Обнаруженное понижение численных значений E_σ объясняется снижением в результате облучения величины межзеренного потенциального барьера, существующего в оксидных поликристаллических полупроводниковых структурах. Причиной падения барьерной разности потенциалов является понижение степени окисления межзеренной границы, вызванное преимущественной десорбцией из ее области кислорода под действием ионного пучка. Определена термическая стабильность эффекта ионно-радиационного модифицирования электрических характеристик исследуемых ферритов.

Ключевые слова: оксидные полупроводники, ферриты, ионное облучение, электрическая проводимость.

Ion treatment effect on the electrical conductivity of the surface layers of polycrystalline oxide semiconductors

T.S. Frangulyan^а, S.A. Ghyngazov^б

Institute of Non-Destructive Testing of National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin ave., Tomsk, Russia

^аfts@tpu.ru, ^бghyngazov@tpu.ru

Received 24.12.2013, accepted 22.02.2014

The effect of ion irradiation on the electrical conductivity of the near-surface layers of two types of polycrystalline Li-Ti ferrite semiconductors was investigated. Test samples differed from each other by the conductivity and activation energy of charge transfer E_σ . Irradiation was carried out with accelerated ions Ar^+ with energy $E = 150$ keV, fluence $F = 10^{16}$ ions / cm^2 . It was found that for ferrites with high-resistivity observed a significant reduction in the activation energy E_σ and a substantial increase in the electrical conductivity of the near-surface layers as a result of ion treatment. Effect of the ion treatment of ferrites with low-resistivity is much weaker. The observed reduction of the numerical values of E_σ under irradiation was explained by decreasing of value of grain boundary potential barrier existing in polycrystalline oxide semiconductor structures. The reason for the decreasing of the barrier potential difference is to reduce oxidation of the grain boundary due to the desorption of oxygen from this region under the influence of the ion beam. The thermal stability of the effect of ion- radiation modification of the electrical characteristics of the studied ferrites was determined.

Keywords: oxide semiconductors, ferrites, ion irradiation, electrical conductivity.

Введение. В работах [1 – 3] было показано, 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 $\Phi = (10^{16} - 5 \cdot 10^{16})$ ион / $см^2$. Переход поверхности вы-

сокомных диэлектриков из изолирующего в проводящее состояние сопровождается резким снижением энергии активации электропереноса от 1.5 эВ до нескольких сотых эВ, свидетельствуя тем самым о смене механизма проводимости. Обнаруженный эффект носил фундаментальный характер и практически не зависел от природы ускоренных ионов.

Анализ полученных результатов в совокупности с данными, характеризующими структурное состояние имплантированных слоев, позволяет утверждать, что определяющую роль в формировании резистивного

* Работа выполнена в рамках НИР по госзаданию «Наука»

состояния играет нарушение стехиометрии поверхности диэлектрических материалов вследствие преимущественной десорбции кислорода под действием ионной бомбардировки [1].

Есть основание считать, что ионно-радиационный метод модифицирования электрической проводимости может оказаться исключительно перспективным по отношению к достаточно широкому классу практически значимых оксидных поликристаллических полупроводников. Исходные предпосылки базируются на следующих положениях.

Наиболее характерным отличительным свойством оксидов как особого класса полупроводников являются значительные отклонения от стехиометрических соотношений между ионами металла и кислорода. 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. 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 установить характер и эффективность влияния ионной обработки на проводимость приповерхностных слоев оксидных поликристаллических полупроводников. К их числу относится достаточно обширная группа керамики со структурой шпинели.

Методика эксперимента. Объектом исследования являлась ферритовая литий-титановая керамика, которую с полным основанием можно отнести к этому классу материалов. Керамика была изготовлена по керамической технологии ($T_{\text{сп}} = 1280$ К, длительность спекания составляла 2 часа) из механической смеси состава (в вес. %) $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 11.2$ %, $\text{MnO} - 2.7$ %, $\text{TiO}_2 - 18.65$ %, $\text{ZnO} - 7.6$ %, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 59.81$ %. Ее химический состав был следующим: $\text{Li}_{0.649} \text{Fe}_{1.598} \text{Ti}_{0.5} \text{Zn}_{0.2} \text{Mn}_{0.051} \text{O}_4$. 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 шлифовки. 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 / см^2 . Температура в процессе облучения не превышала 400 К. Статическая электрическая проводимость измерялась в интервале температур (300-600) К двухзондовым методом сопротивления растекания [4], который позволяет определять сопротивление в тонких слоях полупроводниковых материалов.

Экспериментальные результаты. Опыты проводились на специально подготовленных двух типах об-

разцов, отличающихся различной исходной величиной электропроводности и энергии активации электропереноса. Температурные зависимости их электрической проводимости приведены на рис. 1 и 2.

Первый тип А – высокоомные образцы ($\rho \approx 4.5 \cdot 10^6$ Ом·см при $T = 360$ К) имели повышенное и равномерное по всей глубине значение $E_a = 0.68$ эВ. Второй тип В – низкоомные образцы ($\rho \approx 4 \cdot 10^3$ Ом·см при $T = 360$ К) – согласно данным электрофизических измерений характеризовались низкой энергией активации проводимости $E_a = 0.22$ эВ.

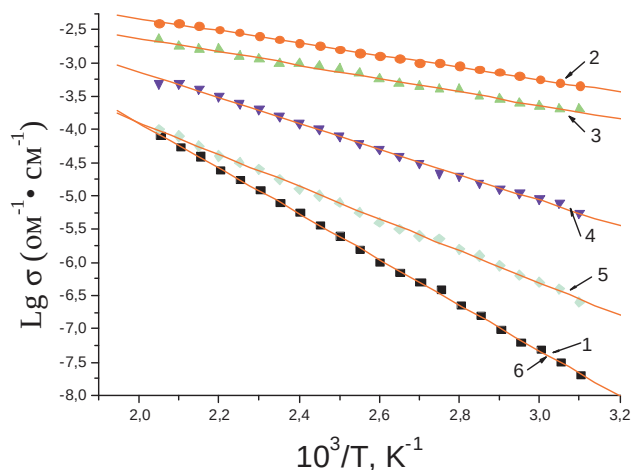


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности ферритовой керамики типа А до (кривая 1) и после ионного облучения (кривая 2). Кривые 3-6 – после отжига облученного образца при $T = 540, 570, 590, 630$ К соответственно

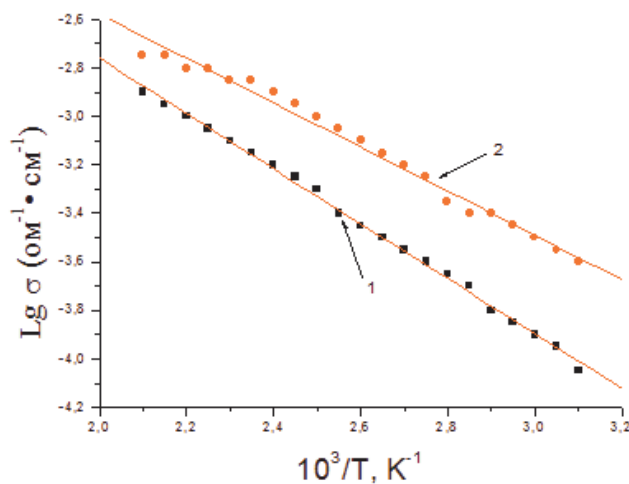


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности ферритовой керамики типа В до (кривая 1) и после (кривая 2) ионного облучения

Энергия активации E_a является важнейшей характеристикой процесса электропереноса в веществе. В отличие от монокристаллов в поликристаллических оксидных полупроводниках, являющихся неоднородной проводящей средой, на энергию активации электропереноса огромное влияние оказывают межзеренные границы (МЗГ). Как известно, на границах зерен в гетерогенных структурах возникает потенциальный барьер.

Причиной появления такого барьера является избыточное по сравнению с объемом зерна содержание ак-

цепторов в области МЗГ. При захвате электронов акцепторами уменьшается концентрация носителей заряда и создается отрицательный поверхностный заряд, который вызывает увеличение электростатического потенциала на границе зерна. В качестве наиболее вероятных акцепторов могут выступать атомы кислорода.

В процессе спекания феррита активно протекают окислительно-восстановительные реакции, оказывающие влияние на свойства границ. Вследствие более высокой диффузионной проницаемости МЗГ активно обогащается кислородом. В результате она переходит в более окисленное состояние, что вызывает в ее окрестности понижение концентрации ионов Fe^{+2} , а значит и концентрации носителей заряда.

Влияние потенциальных барьеров на процессы переноса электрического заряда в гетерогенных структурах проявляется через подвижность носителей заряда, которая согласно [5] описывается выражением:

$$\mu_n = \mu_z \mu_b (\mu_z + \mu_b)^{-1}, \quad (1)$$

где μ_n , μ_z , μ_b – подвижности в поликристаллических полупроводниках, в зерне и барьерная соответственно. При этом $\mu_b = AT^{-1} d_3 \exp(-\phi_b/kT)$, где ϕ_b – барьерная разность потенциалов, A – константа, d_3 – средний размер зерна.

Теоретически вопрос о связи потенциального барьера на границах зерен и проводимости рассмотрен в [6], где показано, что высота потенциального барьера определяется соотношением:

$$\phi_b = F_1 - F_2 = kT \ln n_1/n_2, \quad (2)$$

где F_1 , F_2 – энергии Ферми; n_1 , n_2 – концентрации носителей заряда. Индексы 1 и 2 соответствуют объему кристаллита и его границе.

Очевидно, что величина μ_n будет определяться наименьшей из подвижностей. Когда $\mu_z \gg \mu_b$, то $\mu_n \approx \mu_b$. Барьерная подвижность, как правило, при сравнительно низких температурах намного ниже, чем внутризеренная. При этих условиях активационный рост электрической проводимости ферритовой керамики с тем-

пературой будет определяться барьерной разностью потенциалов.

Проведенные исследования [7] статической проводимости Li-Ti ферритовой керамики в области температур (350-500) К в полной мере согласуются с этими положениями.

Таким образом, можно утверждать, что отличие в энергии активации проводимости двух исследуемых 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. В свете этих предположений проанализируем данные по влиянию радиационной обработки на параметры электропереноса в ферритовой керамике.

В общем случае изменение величины межзеренного потенциального барьера под действием облучения может происходить за счет протекания ионизационных процессов в керамике, не сопровождающихся изменением ее состава, и вследствие обмена кислородом с окружающей средой. В последнем случае меняется стехиометрическое соотношение между ионами кислорода и металла.

Первоначально проводились контрольные эксперименты по влиянию облучения гамма-лучами, источником которых являлся радиоактивный изотоп ^{60}Co . Экспозиционная доза облучения составляла 10^6 - 10^7 рентген. Данный вид облучения инициирует в кристаллической решетке ионизационные процессы и создание вторичными электронами атомных смещений. Как оказалось, в пределах указанных доз не было замечено каких-либо заметных изменений величины проводимости и ее энергии активации. Следовательно, названные процессы не способны привести к изменению состояния МЗГ и величины межзеренного потенциального барьера.

На рис. 1 (кривая 2) и 2 (кривая 2) представлены температурные зависимости электрической проводимости образцов после облучения ускоренными ионами Ag^+ . В табл. 1 приведены значения энергии активации E_a , характеризующие электроперенос в ионномодифицированных слоях феррита.

Таблица 1

Влияние ионного облучения и последующего термического отжига на величину энергии активации электропроводности приповерхностных слоев ферритовой керамики

Тип керамики	E_a , эВ					
	до облучения	после облучения	после отжига облученной керамики			
			T = 540 К	T = 570 К	T = 590 К	T = 630 К
A	0.68	0.18	0.19	0.32	0.49	0.68
B	0.22	0.19	–	–	–	–

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ионная обработка высокоомных ферритов вызывает значительное снижение энергии активации электрической проводимости и увеличение электропроводности модифицированных слоев. Действие ионного пучка на

низкоомные образцы является значительно более слабым. 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.

В реализуемых условиях эксперимента облучение образцов ускоренными ионами происходит 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 E_F . Следовательно, ее изменение после ионного облучения этих параметров имеет чисто радиационную природу.

Как известно, при взаимодействии ионных потоков с многокомпонентными материалами имеет место преимущественное распыление одного из компонентов. Бомбардировка ускоренными ионами поверхности оксидного материала, вследствие развивающихся в нем каскадных процессов, приводит к разрыву связи ионов кислорода с металлом и преимущественной десорбции кислорода при его низком парциальном давлении, вызывая отклонение от стехиометрии. Особенно эффективно этот процесс должен протекать в ослабленных местах керамики, к каковым относятся границы зерен. Баланс валентностей при уходе атомов кислорода достигается переходом части ионов железа, локализованных в области МЗГ, из трехвалентного зарядового состояния в двухвалентное. Уменьшение избыточной концентрации ионов кислорода в области межзеренной границы в результате ионной бомбардировки приводит к снижению барьерной разности потенциалов, а значит, и энергии активации электропереноса. Изложенные представления находятся в согласии с данными по влиянию окислительного отжига на проводимость ионно-модифицированных слоев.

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 минут. Исследования показали, что окислительный отжиг при $T < 540$ К не оказывал влияния на проводимость модифицированных слоев. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, при дальнейшем повышении температуры в довольно узком интервале $T = (570-630)$ К индуцированный ионным пучком рост электропроводности полностью отжигался. При этом уменьшение проводимости в результате термического отжига сопровождалось ростом энергии активации электропереноса (табл. 1).

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 восстанавливаются исходное окисленное состояние МЗГ и величина барьерной разности потенциалов.

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 [8]. К ним относятся, в частности, различные типы термисторов, позисторов, варисторов. Результаты выполненного исследования показывают, что ионная обработка, в принципе, может с успехом использоваться в качестве нового эффективного средства для целенаправленного управления барьерной разностью потенциалов.

Выводы

1. Облучение поликристаллических ферритов ускоренными ионами инертного газа аргона приводит к изменению величины электрической проводимости и энергии активации электропереноса, определяемой барьерной разностью потенциалов. Полученный результат объясняется активацией восстановительных процессов вследствие преимущественного распыления кислорода из области МЗГ пучком ускоренных ионов.

2. Установленный эффект ионно-радиационного модифицирования электрических свойств приповерхностных слоев поликристаллических ферритов сохраняет свою стабильность при нагреве образцов в воздушной среде в температурном интервале $T = (300-520)$ К.

3. При термическом отжиге облученных образцов в температурном интервале $T = (540-630)$ К происходит полное восстановление исходного состояния материала, что объясняется протеканием окислительного процесса вследствие хемосорбции на поверхности атмосферного кислорода и его диффузии в область межзеренных границ.

Литература

1. Пичугин В.Ф., Франгулян Т.С. Действие ионного облучения на структуру и свойства оксидных диэлектриков // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 26-35.
2. Кабышев А.В., Конусов Ф.В., Лопатин В.В., Кураков А.Г. Свойства оксидной и нитридной керамики после ионно-термической модификации // Перспективные материалы. 2001. № 1. С. 70-75.
3. Pichugin V.F., Frangulyan T.S., Kryuchkov Yu.Yu., Feodorov A.N. Formation of conductive layers on dielectric substrates by ion bombardment // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1993. Vol. 80/81. P.1203-1206.
4. Mazur R.G., Dickey D.H. A spreading resistance technique for resistivity measurement on silicon // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113, № 3. P.255-259.
5. Jerhot J., Snejdar V. Hall effect in polycrystalline semiconductors // Thin solid films. 1978. Vol. 52. P. 379-395.
6. Anderson J.C. Barrier-limited mobility in thin semiconductor films // Thin solid films. 1973. Vol. 18. P. 239-245.
7. Суржиков А.П., Пешев В.В., Гынгазов С.А. Электрофизические свойства Li-Ti феррита // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 66-69.
8. Валеев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлоксидные полупроводники. М.: Энергоатомиздат, 1983. 159 с.
9. Аморфные и поликристаллические полупроводники / под ред. В. Хейванга. М.: Мир, 1987. 166 с.

References

1. Pichugin V.F., Frangulyan T.S. Ion bombardment influence on the structure and properties of oxide dielectrics // Perspektivnye materialy. 2000. № 6. P. 26-35.
2. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lopatin V.V., Kurakov A.G. Oxide and nitride ceramic properties after ion and thermal processing // Perspektivnye materialy. 2001. № 1. P. 70-75.

3. Pichugin V.F., Frangulyan T.S., Kryuchkov Yu.Yu., Feodorov A.N. Formation of conductive layers on dielectric substrates by ion bombardment // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1993. V. 80/81. P. 1203-1206.

4. Mazur R.G., Dickey D.H. A spreading resistance technique for resistivity measurement on silicon // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113, № 3. P. 255-259.

5. Jerhot J., Snejdar V. Hall effect in polycrystalline semiconductors // Thin solid films. 1978. V.52. P. 379-395.

6. Anderson J.C. Barrier-limited mobility in thin semiconductor films // Thin solid films. 1973. V.18. P. 239-245.

7. Surzhikov A.P., Peshev V.V., Ghyngazov S.A. Electric and physical properties of Li-Ti ferrite metal // Perspektivnye materialy. 2000. № 6. P. 66-69.

8. Valeev H.S., Kvaskov V.B. Non-linear metallic oxide semiconductors // M. Energoatomizdat, 1983. 160 p.

9. Noncrystalline and polycrystalline semiconductors / Pod. red. V. Heivanga. M.: Mir, 1987. 166 p.

УДК 504.054

Экспресс-метод оценки эффективности очистки промышленных стоков при разработке россыпных месторождений

К.В. Свалова

Забайкальский государственный университет, Александровская 30, Чита, Россия
kristi24091990s@yandex.ru

Статья поступила 12.11.2013, принята 10.02.2014

Рассмотрена проблема очистки сточных вод горных предприятий при разработке россыпных месторождений от загрязняющих их твердых взвесей. Наиболее эффективным признан комбинированный способ осветления сбрасываемых технологических вод, который позволит повысить качество очистки и продлить срок службы фильтровальных устройств. Данный способ включает в себя химреагентную очистку с использованием флокулянта в отстойниках и механическую очистку предварительно осветленных вод в фильтровальных устройствах с использованием волокнистых нетканых материалов. При внедрении прогрессивных технологий очистки сточных вод большое значение приобретает задача оперативного экологического контроля. Для ее осуществления предложен оптический метод, целью которого является определение эффективности применения того или иного способа для очистки сточных вод горных предприятий (золотодобывающих артелей). Для его реализации разработана специальная установка, принципиальная схема которой приведена в статье. Дана полная методика проведения экспресс-анализа. Для получения точных результатов исследования построены калибровочные графики для малых и высоких концентраций твердых взвесей в сточных водах. По результатам исследований найдены проценты эффективности очистки, сделаны соответствующие выводы.

Ключевые слова: сточные воды, флокуляция, фильтрация, эффективность очистки, россыпные месторождения.

Rapid assessment of purification efficiency of industrial sewage in placer mining

K.V. Svalova

Trans-Baikal State University, 30 Alexandro-Zavodskaya St., Chita, Russia
kristi24091990s@yandex.ru

Received 12.11.2013, accepted 10.02.2014

The article deals with the problem of industrial sewage purification in placer mining out of suspended solids on mining enterprises. The most effective is combined method for clarification of industrial sewage which will allow to improve the quality of purification and to extend the life of filtration units. This method comprises chemical purification with flocculant in the settling tanks and mechanical purification of pre-clarified sewage in the filtration units with fibrous nonwovens. When implementing advanced technologies of industrial sewage purification, the problem of operative ecological control has been of great importance. To realize it, an optical method has been proposed to measure the efficiency of various methods of industrial sewage purification on mining enterprises (gold mining joint adventures). A special setting, the principle circuit of which is shown in the article, has been worked out to realize the method. A complete methodology of rapid analysis has been given. For accurate research results, calibration schedules for low and high concentrations of suspended solids in the sewage have been plotted down. According to the research results, the percentage of purification efficiency has been found, and adequate conclusions have been made.

Keywords: sewage, flocculation, filtration, purification efficiency, placer mining

Введение. Проблема очистки загрязненных сточных вод всегда остро стоит перед промышленными предприятиями, использующими в технологическом процессе большое количество водных ресурсов. Воз-