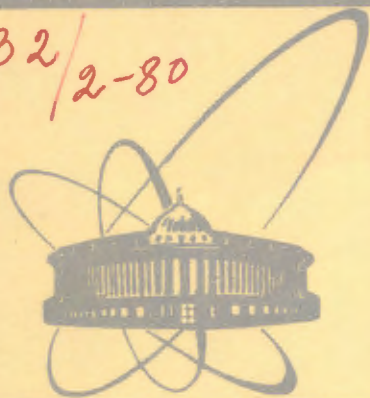


532/2-80



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

4/2-80

18 - 12791

Л.Л.Мельникова, В.А.Альперт

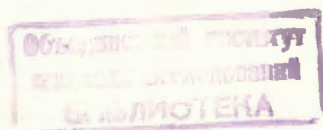
ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ
НА СТРУКТУРУ
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ФП-КОМПОЗИТОВ

1979

18 - 12791

Л.Л.Мельникова, В.А.Альперт

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ
НА СТРУКТУРУ
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ФП-КОМПОЗИТОВ



Мельникова Л.Л., Альперт В.А.

18 - 12791

Влияние облучения тяжелыми ионами на структуру и электрофизические свойства магнитных полупроводников и ФП-композитов

Обсуждаются результаты первых исследований изменения структуры и электрофизических свойств новых материалов - магнитных полупроводников и ФП-композитов - под действием ионного облучения. Обнаружены существенные изменения морфологии поверхности и кинетических параметров структуры.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Meljnikova L.L., Alpert V.A.

18 - 12791

Effect of Heavy Ion Irradiation on the Structure and Electrophysical Properties of Magnetic Semiconductors and Ferrite-Semiconductor Composites

The results of primary investigations of changing structure and electrophysical properties of new materials - magnetic semiconductors and ferrite-semiconductors under action of ion irradiation are discussed. Essential changes in morphology of surface and in structure kinetic parameters have been discovered.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

С развитием ядерной и термоядерной энергетики теоретические и экспериментальные исследования по физике радиационных повреждений в твердых телах и радиационному материаловедению приобретают особую актуальность. Эти исследования являются также фундаментом для создания прогрессивной технологии твердотельной электроники и методов изготовления материалов и приборов с повышенной радиационной стойкостью.

Облучение тяжелыми ионами, как любое ядерное, предоставляет возможность контролируемого введения в кристаллическую решетку твердого тела с радиационными дефектами любой концентрации.

В настоящее время появилось много материалов, обладающих интересными свойствами или необычным сочетанием различных свойств, на первый взгляд, абсолютно не связанных между собой. К ним относятся магнитные полупроводники /МП/, в которых обнаружены: сильный эффект Фарадея, изменение анизотропии при облучении, нетривиальный характер проводимости в ферромагнитной области и др. Своими уникальными свойствами этот материал привлек внимание в связи с возможностью новых приложений, использующих и его электрические и магнитные свойства.

С целью улучшения качества существующих МП /крупные кристаллы содержат большое число примесей и дефектов, а в чистых материалах размеры кристаллов малы - 4-5 см/ созданы искусственные системы, обладающие свойствами магнитного полупроводника /1-3/. Такой системой является ФП-структура, представляющая собой технологическое соединение двух материалов, порознь обладающих магнитными /феррит/ и электрическими /полупроводник/ свойствами МП.

Возросшее внимание к исследованиям радиационного воздействия тяжелыми ионами на эти материалы объясняется прежде всего необходимостью повысить радиационную стойкость приборов на их основе. Важно суметь оценить скорость накопления повреждений в приборах на основе этих материалов для предсказания поведения их в условиях облучения.

В настоящей работе обсуждаются результаты первых исследований влияния облучения тяжелыми ионами кислорода, ксенона на структуру и электрофизические свойства новых материалов для электронной техники МП /пленок и кристаллов/ и ФП-композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки МП были получены методом "вспышки" на различных подложках: сапфир, шпинель, ситалл и др. Толщина пленок составляла от 1000 Å до 1 мкм, а толщина подложек - до 1 мм. Материалом для испарения служили недопированные монокристаллы $CdCr_2Se_4$. Тот же метод использовался для получения ФП-композитов, где пленки полупроводника $GaSb$ имели толщину до 2 мкм каждая, а подложки феррита-граната - до 2 мм. Подробности технологии получения этих материалов описаны в работе /3,4/.

Облучение образцов тяжелыми ионами производилось на ускорителе У-300 в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Использовались пучки ионов трехзарядного кислорода O^{+3}_{16} с энергией ~140 МэВ и девятизарядного ксенона Xe^{+9}_{129} с энергией ~150 МэВ. Образцы приклеивались с помощью теплопроводного клея на основе мелкодисперсной суспензии серебра на поверхность охлаждаемого водой или жидким азотом держателя /рис. 1/.

Температура образцов измерялась медь-константановой термопарой, находящейся в контакте с поверхностью подложки образца. Опыты показали, что при интенсивности ионного тока ксенона 2 мкА подложка нагревалась до 50°C, если держатель охлаждался проточной водой. В случае охлаждения жидким азотом показания термопары были близкими к T~110°K. Дозы облучения изменялись от 10^{11} до 10^{17} ч/см².

Структура образцов /морфология поверхности, дифракционные картины/ до и после облучения исследовалась методом растровой и электронной микроскопии.

Электрофизические параметры /коэффициент Холла, подвижность основных носителей и проводимость/ снимались экспресс-методом в области температур 77-300°K.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 представлены результаты исследований структурных особенностей и морфологии поверхности МП и ФП-компози-

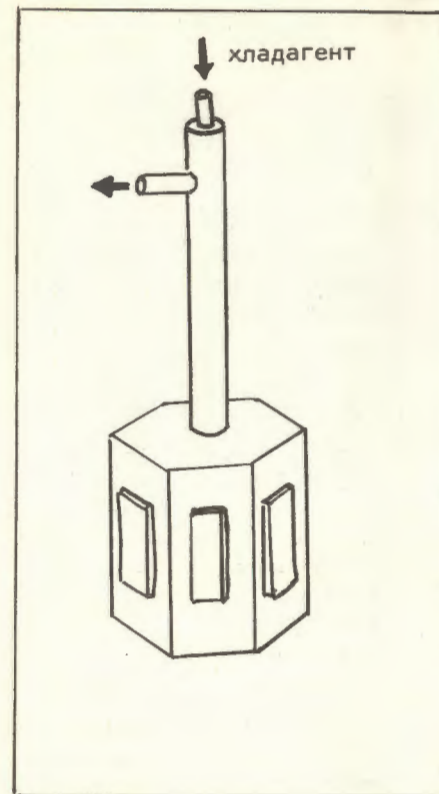


Рис.1. Схема держателя.

тов после облучения тяжелыми ионами кислорода*. Проведенный растровый и электронномикроскопический анализ /РЭМ/ показал, что с увеличением дозы облучения дифракционная картина и морфология поверхности существенно изменяются. Эти исследования убедительно доказывают, что разупорядочение, возникающее при ионном облучении, локализовано в некоторых областях. На приведенных микрофотографиях, характеризующих кристаллическую структуру /рис. 2-10,12/, полученных после облучения МП и ФП-композитов, наблюдаются темные поврежден-

*Результаты изменения свойств МП и ФП-композитов после облучения ионами ксенона аналогичны, что видно при сравнении картин морфологии поверхности /см. рис. 2,3/.

Таблица 1

Структурные особенности пленок МП и ФП-композитов, облученных ионами кислорода

Исходный материал	Подложка	Температура подложки в °С	Структурные изменения	
			до облучения	после облучения $\Phi = 10^{12}$ ион./см ²
Монокристаллы	Сапфир	320	Кичуци-линии, крупные монофрагменты	Аморфизация отдельных участков
CdCr ₂ Se ₄	NaCl	280	Монокристаллическая	Образование аморфных участков
	MgO · 2Al ₂ O ₃	320	Крупные мозаичные блоки	Аморфизация по всей поверхности
Монокристаллы	Феррит-гранат	380	Поликристаллическая с мелкими кристаллитами	Аморфные участки
GaSb		450	Образование монофрагментов	Аморфизация отдельных участков

ные области. В случае бомбардировки тяжелыми ионами кислорода и ксенона средний диаметр поврежденных областей приблизительно равен 40Å. Число таких областей возрастает при увеличении дозы облучения ионов.

Исследования электрофизических свойств образцов, облученных тяжелыми ионами, показали, что концентрация основных носителей увеличивается с ростом дозы. Точка Кюри сдвигается в сторону низких температур почти на 20° после первой дозы облучения, а при последующем ее увеличении существенно не меняется /в кристаллах и пленках МП/. Обнаружена конверсия типа проводимости, как и в ФП-композите /см. табл. 2/. После облучения тяжелыми ионами у всех образцов возрастало сопротивление, при этом обнаружилась зависимость электропроводности от температуры /рис. 11/.

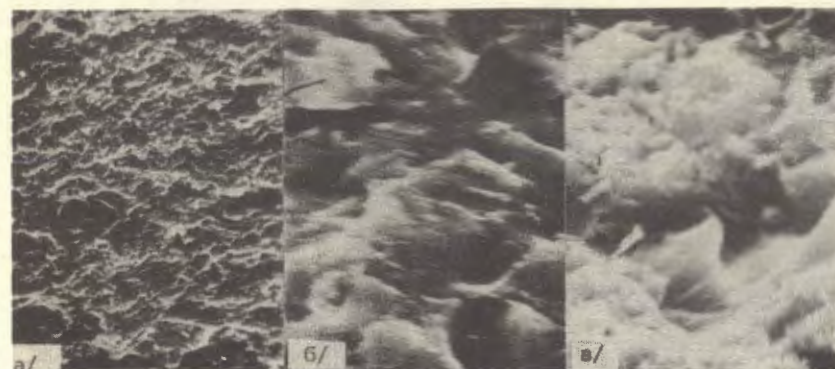


Рис. 2. Морфология поверхности магнитного полупроводника до и после облучения тяжелыми ионами кислорода: а - до облучения, б - $\Phi_1 = 10^{11}$; в - $\Phi_2 = 10^{12}$ ион/см².

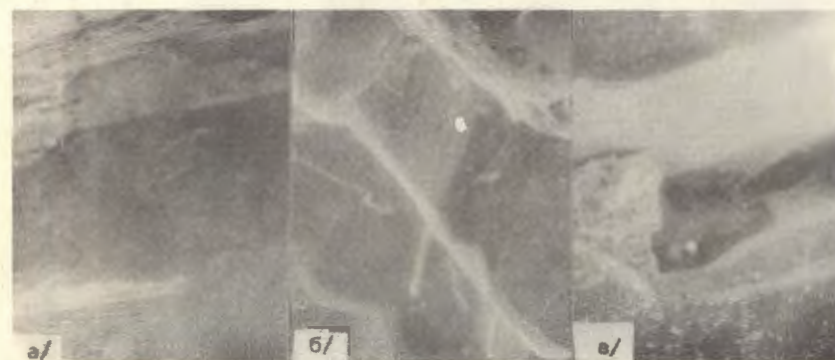


Рис. 3. Структура поверхности монокристаллов МП CdCe₂Se₄ при облучении ионами ксенона $T_{обл} = 110^\circ\text{К}$. После дозы $\Phi_3 = 10^{17}$ ион/см² /в/ обнаружена расплавленная область.

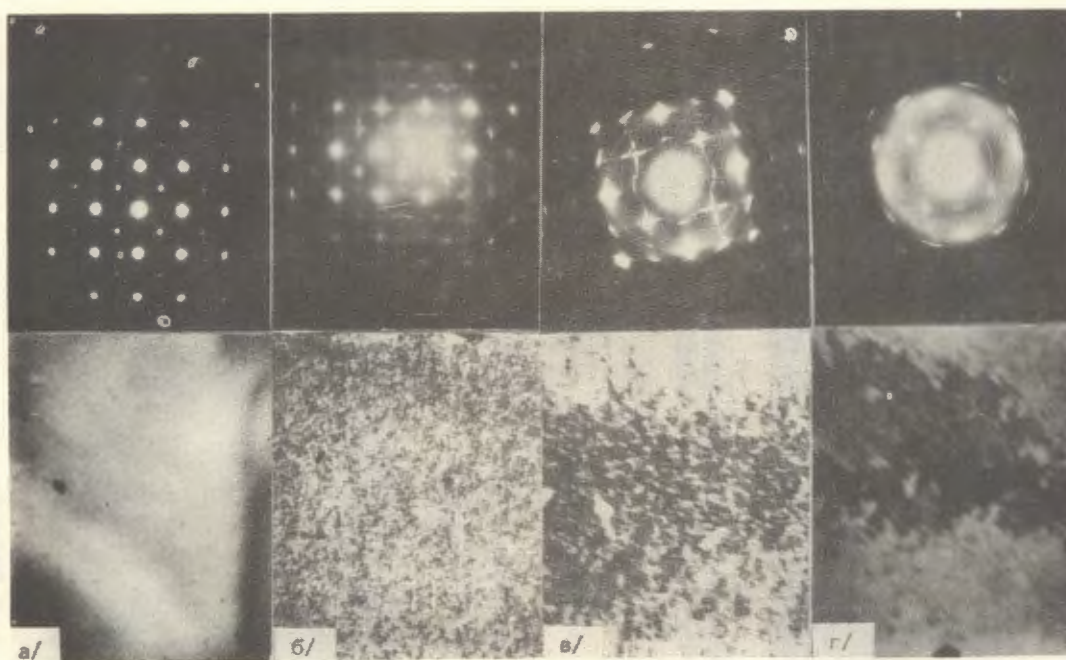


Рис. 4. Микродифракция и кристаллическая структура пленок CdCr_2Se_4 , облученных возрастающими дозами тяжелых ионов кислорода: а - до облучения; б - $\Phi_1 = 10^{12}$ ион/см², в - $\Phi_2 = 10^{13}$ ион/см²; г - $\Phi_3 = 10^{14}$ ион/см². При возрастании дозы облучения наблюдается появление разупорядоченных областей и аморфизированных микроучастков.



Рис. 5. Растровое изображение поверхности пленки магнитного полупроводника CdCr_2Se_4 до облучения /а/ и после облучения ионами кислорода /б, в, г/ обозначения те же, что и на рис. 4/. На поверхности наблюдаются скопления и расплавленные "треки".



Рис. 6. Растровое изображение поверхности пленки магнитного полупроводника до /а/ и после облучения возрастающими дозами ионов ксенона /б, в, г/. Облучение проводилось при комнатной температуре. После облучения обнаружен блистеринг /в/ и флакинг /б/.

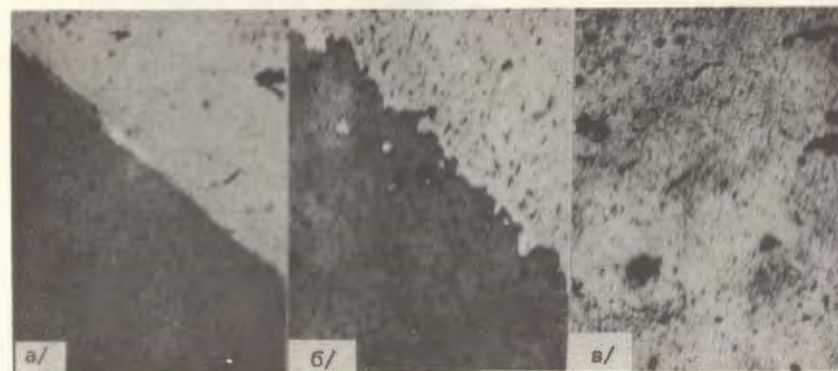


Рис. 7. Микрофотографии той же пленки магнитного полупроводника. Облучение производилось при комнатной температуре. Темный участок - ситалл, светлый - пленка.

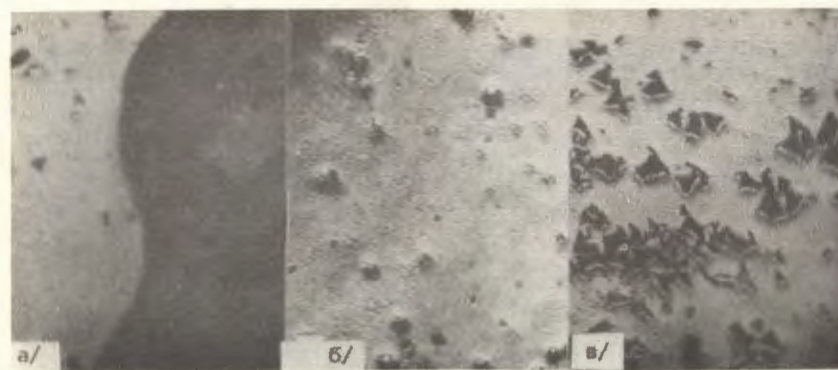


Рис. 8. Микрофотографии той же пленки при облучении возрастающими дозами тяжелых ионов кислорода: а - $\Phi_1 = 10^{13}$ ион/см², б - $\Phi_2 = 10^{14}$ ион/см², в - $\Phi_3 = 10^{15}$ ион/см. При дозе 10^{15} наблюдается флакинг. Темный участок - подложка ситалл. Облучение производилось при температуре жидкого азота.



Рис. 9. Микрофотографии пленки магнитного полупроводника, полученной на шпинели $Mg_2Al_2O_3$ и облученной при комнатной температуре ионами ксенона. Темный участок - подложка /а/. После облучения дозой 10^{17} ион/см² наблюдается блистеринг /в/.

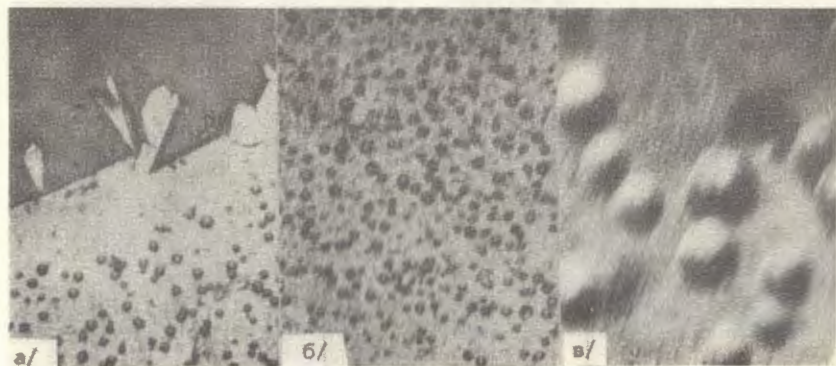


Рис. 10. Микрофотографии той же пленки, облученной ионами ксенона при низких температурах. Радиационная рекристаллизация пленки происходит параллельно с блистерингом.

Таблица 2

Электрофизические параметры пленок, кристаллов МП и ФП-композитов, облученных ионами кислорода

Материал	$R_{\text{см}^3/\text{К}}$	До облучения $\mu\text{см}^2/\text{вхс}$	После облучения $R_{\text{см}^3/\text{К}}$	$\Phi = 10^{12}$ ион/см ² $\mu\text{см}^2/\text{вхс}$
Монокристаллы CdCr_2Se_4	8,9	52,4	0,45	118,2
Пленка CdCr_2Se_4 подложка сапфир	0,5	12,5	0,14	33,2
подложка слюда	12,3	78,0	4,45	22,3
ФП-композит	15,0	580	2,05	6,25

Влияние температуры, при которой ведется облучение, на структурные свойства иллюстрируется рис. 7-10. Приведены картины морфологии поверхности пленки МП после облучения ионами ксенона одной и той же дозой, но при разных температурах $T = 50^\circ$ и 110°C . Видно, что при низких температурах происходят более сильные структурные изменения, приводящие к отслоению пленки /рис. 8в/ /наблюдается флакинг, блистеринг/.

Причину такого эффекта предстоит еще выяснить, однако можно предположить, что, по-видимому, при охлаждении образца до 110°K почти вдвое увеличиваются термоупругие напряжения, возникающие на границе пленка-подложка, вследствие разницы их теплового расширения. Поэтому под действием облучения при низких температурах может происходить разрушение границы раздела между пленкой и подложкой, т.е. отслоение. Облучение при комнатной температуре не приводит к этому эффекту, т.к. напряжение по границе раздела недостаточно.

Из приведенных результатов следует, что бомбардировка тяжелыми ионами с энергией в сотни мегаэлектронвольт приво-

дит к появлению в пленках и кристаллах областей разупорядочения, которые, по-видимому, и вызывают необходимые изменения свойств МП и ФП-композитов.

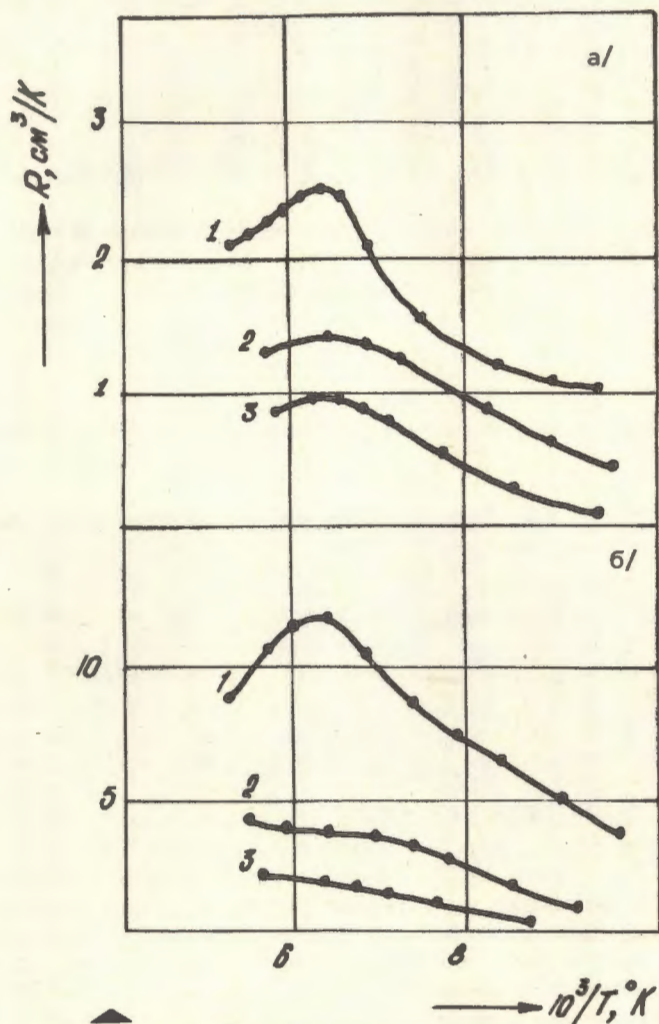


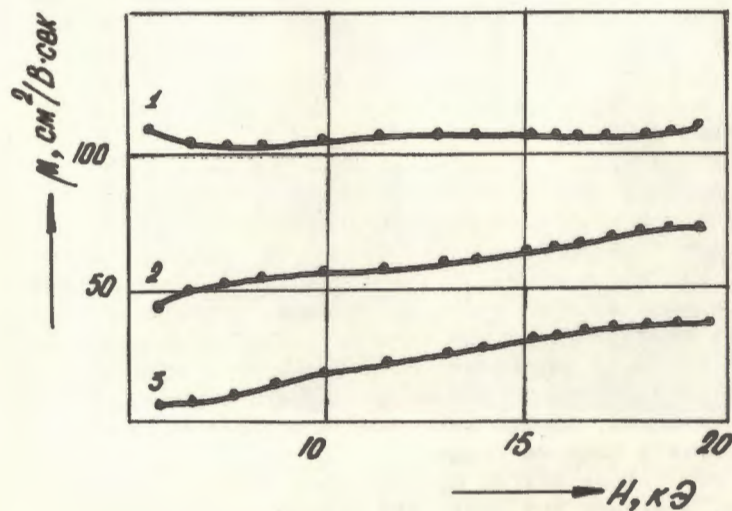
Рис. 11. Температурная зависимость коэффициента Холла R /а/ для пленки CdCr_2Se_4 , облученной ионами кислорода и ксенона /б/, и полевая зависимость подвижности μ /в/ для той же пленки, облученной ионами кислорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При облучении тяжелыми ионами наряду с точечными дефектами /пары Френкеля/ образуются и групповые. Как показывают оценки, основанные на модели Госсика /б/, наблюдаемые в нашем эксперименте изменения подвижности носителей нельзя объяснить только рассеянием на примесях и точечных дефектах. Такое сильное снижение подвижности в области низких температур можно, по-видимому, объяснить наличием рассеивающих центров, роль которых могут играть большие разупорядоченные области, образующиеся вследствие передачи первичному атому большой энергии иона.

Если приближенно принять, что для образования разупорядоченной области диаметром 40Å необходима энергия $\sim 10^4$ эВ /число атомов в области $\sim 10^8$, на смещение каждого атома нужна энергия 10 эВ/, то число разупорядоченных областей в случае облучения тяжелыми ионами с энергией примерно в 100 МэВ, можно рассчитать по формуле /б/, в расчете на 1 ион:

$$N_{\text{обл}} = \int_{E_{\text{min}}}^{E_0} N_0 \sigma_d \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE.$$



в/

где σ_d - сечение образования области для переданной энергии, N - концентрация атомов, E_{\min} - энергия налетающей частицы, соответствующая данной пороговой энергии, E_0 - максимальная энергия налетающей частицы.

Полное число областей, возникающих при потоке ионов Φ /в предположении, что Φ не слишком велико и поэтому вероятность попадания каждого последующего иона в область, нарушенную предыдущими ионами, мала/:

$$N_{\text{обл}}^{\text{п}} = N_{\text{обл}} \cdot \Phi.$$

Для потока тяжелых ионов $\Phi = 5 \cdot 10^{12}$ ион/см², если энергию для образования разупорядоченной области считать порядка 10 кэВ, число образующихся областей равно $\sim 5 \cdot 10^{11}$ см⁻². Такая концентрация разупорядоченных областей оказывается достаточной для наблюдаемых изменений подвижности и проводимости МП и ФП-композитов.

Чтобы объяснить такое сильное влияние разупорядоченных областей на проводимость и подвижность, необходимо высказать предположение о возможной структуре этих областей. Можно предположить, что часть межузельных атомов и вакансий разделяется и закрепляется, входя в комплексы, устойчивые при комнатной температуре. Из этих комплексов в разупорядоченных областях образуются сложные структурные дефекты /повреждения/, которые двояким образом влияют на измеряемую подвижность основных носителей: с одной стороны, геометрически, блокируя потоки основных носителей и тем самым уменьшая фактически объем материала, с другой - электрически, проявляя себя заряженными включениями, в поле которых и происходит дополнительное рассеяние свободных носителей.

Модель Госсика /б/ описывает лишь первый эффект и поэтому полностью объясняет в наших экспериментах процессы, в особенности слабую температурную зависимость холловской подвижности носителей в присутствии разупорядоченных областей. Как видно из табл. 1,2 и рис. 11,13, концентрация разупорядоченных областей недостаточна, чтобы существенно изменить температурную зависимость холловского коэффициента. Попытки строгого математического описания рассеяния носителей в поле объемного заряда разупорядоченных областей предпринимались, однако законченной математической модели этого эффекта пока не создано.

Обсудим теперь другое обнаруженное в наших экспериментах явление, а именно тот факт, что образующиеся слои GaSb в ФП-композитах после облучения приобретают значительное удельное электросопротивление $\rho = 2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и проводимость

p-типа. Можно предположить, что эти слои создавались за счет введения облучением дефектов, вносящих донорные состояния. Конверсия p → n-типа, вероятно, объясняется переходом пленки GaSb после ионного облучения в аморфное состояние, поскольку аморфные пленки обычно имеют электронную проводимость. Участок с малой проводимостью - это высокоомный приповерхностный слой GaSb. Можно считать, что в результате облучения ионами энергией ~ 100 МэВ на облучаемой поверхности образуется легированный внедренными ионами слой. Толщина его может быть оценена методами электронной спектроскопии. Предварительные опыты позволили обнаружить атомы кислорода и ксенона в исследуемых материалах на глубинах в несколько мкм. Ясно, что в этих слоях образуются области локального разупорядочения вокруг внедренных атомов кислорода и ксенона. Образование таких областей представляется следующим образом: введенный ионной бомбардировкой атом кислорода или ксенона или остается атомом внедрения, или захватывается одной из вакансий, которые имеются в матрице, и становится атомом замещения. При определенной концентрации областей упругих напряжений кристаллическое состояние становится неустойчивым, и происходит локальная аморфизация.

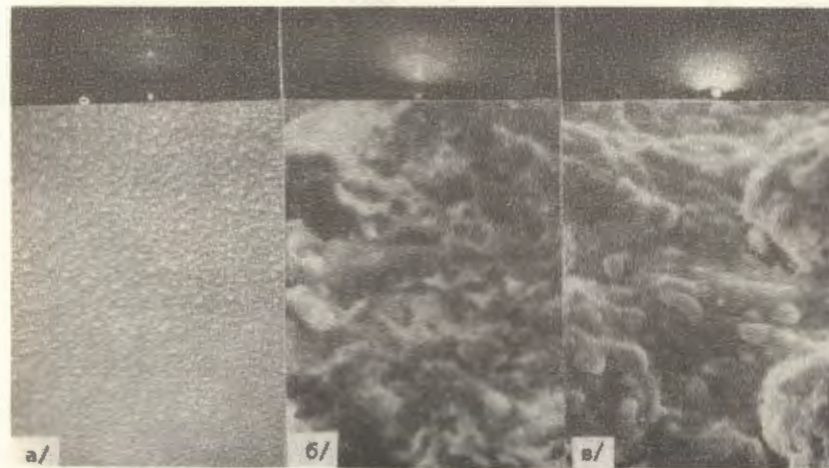


Рис. 12. Растровое изображение поверхности ФП-композита и микродифракция до /а/ и после облучения /б,в/ ионами ксенона. Радиационная рекристаллизация пленки GaSb сопровождается локальным плавлением после облучения /в/.

Проведенный нами РЭМ-анализ ФП-композитов и МП /на отражение/ не позволяет установить перехода монокристаллического состояния в аморфное с полной достоверностью. В когерентном

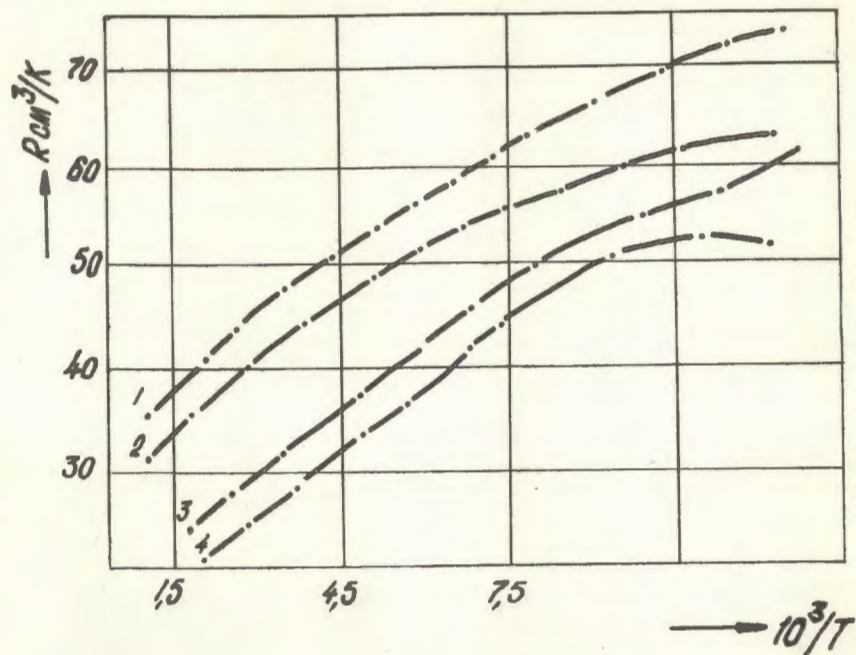


Рис. 13. Температурная зависимость коэффициента Холла R_H ФП-композита /кривая 1/ до и после облучения возрастающими дозами тяжелых ионов кислорода /кривые 2,3,4/.

рассеянии электронов участвует очень тонкий слой вещества $\sim 10 \text{ \AA}$, а изменение дифракционной картины может быть обусловлено пленкой органических загрязнений, образующихся при облучении. Поэтому мы провели эксперименты с пленками, которые допускали съемку на прохождение /рис. 4а-г/. Толщина пленки выбиралась меньше длины пробега ионов.

При дозе 10^{15} ион/см² на электронограммах уже наблюдаются изменения, сопровождающиеся превращением поликристаллической пленки в аморфное состояние - резкие линии на электронограммах исчезают, а вместо них появляются диффузные кольца.

В процессе своего замедления до полной остановки в кристалле ион теряет энергию как на возбуждение электронных оболочек, так и на столкновения с атомами решетки, но лишь последние приводят к разупорядочению решетки вблизи траектории иона. Кристаллическая структура влияет не только на распределение пробегов ионов, но и на величину энергии, теряемую при его столкновениях с атомами. Например, хорошо каналированная частица теряет большую часть своей энергии на возбуждение электронов. В известной модели Баурляйна^{8/} вывод основан на том, что для каждого смещенного атома необходимо разорвать четыре его связи с ближайшими соседями. Но, если в некоторой локальной области смещены все атомы, то в среднем должны быть разорваны только две связи на атом. В результате число смещенных атомов $N(E)$ увеличивается приблизительно в два раза. Существенной особенностью образования дефектов тяжелыми ионами является тот факт, что число смещенных атомов пропорционально энергии падающего иона в области, где возбуждением электронных оболочек можно пренебречь.

Помимо эффекта искажения решетки в процессе ионной бомбардировки образца может происходить образование аморфных слоев, являющееся результатом действия "пиков смещения". Ионы большой энергии, замедляясь в решетке мишени, создают тепловые пики, за счет которых возможно локальное расплавление материала образца. Расплавленная область затвердевает за очень короткий промежуток времени $\sim 10^{-10}$ с. Кристаллизации за такое время может не произойти, в результате чего фиксируется структура жидкости, либо происходит частичная кристаллизация - это объясняет уменьшение коэффициента Холла, подвижности. В случае перекрытия застывших областей со структурой жидкости образуется сплошной аморфный слой. Предполагается, что распределение пиков смещения по глубине приблизительно совпадает с распределением внедренных бомбардировкой атомов.

На основе приведенных в настоящей работе данных об изменениях структуры и электрофизических свойств МП и ФП-композитов после облучения можно предположить два механизма, объясняющих наблюдаемые явления:

1. Во-первых, постепенное накопление точечных радиационных дефектов типа пар Френкеля при облучении тяжелыми ионами может привести к перемещению атомов в новые положения, нарушению правильного порядка, и к полному разупорядочению кристаллической структуры матрицы /ее аморфизации/ вначале

в отдельных областях размером 40 \AA вокруг треков проникающих ионов, а затем и во всем поверхностном слое. Аморфизация при таком механизме должна начаться с поверхности.

2. Аморфизация может возникнуть в поверхностном слое и за счет внедренных в него бомбардирующих ионов. Возможна аморфизация как в случае искажения решетки вокруг остановившихся ионов, так и в результате локальных расплавлений материала от тепловых пиков, создаваемых ионами высокой энергии.

В заключение можно констатировать, что высказанные в начале статьи соображения о важности информации, которую можно получить из экспериментов по облучению МП и ФП-композигов тяжелыми ионами, в нашей работе подтвердились. Полученные результаты показывают, что использование метода облучения этих материалов тяжелыми ионами перспективно как в практических целях, для отработки методов радиационной технологии, так и в целях развития теории радиационных повреждений твердых тел.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить академика Г.Н.Флорова за интерес к работе, Г.Н.Акапьева и С.Э.Борискина за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беспятых Ю.И., Зубков В.И. ФТТ, 1978, 20, с.94.
2. Вашковский А.В. и др. ФТТ, 1976, 18, с.868.
3. Мельникова Л.Л. и др. В кн.: Выращивание кристаллов и их структура. Т. II, с.215, Тбилиси, 1977.
4. Мельникова Л.Л. и др. Изв. АН СССР, сер.Физ., 1977, 41, №7. V Симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Тезисы докладов, Новосибирск, 1978, с.24.
5. Gossik B.R., J.Appl.Phys., 1959, 1214, p.30.
6. Bauerlein R. In: "Radiation Damage in Solids", N.York, 1962, p.358.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 сентября 1979 года.