ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 3 (2003) С. 414-419

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 3 (2003) P. 414-419

УДК 539.213+539.25

ISSN 1729-4428

Г.С. Байцар, О.Г. Миколайчук, Б.П. Яцишин[1]

Структура опромінених тонких плівок РЗМ-перехідний метал-напівпровідник

Львівський національний університет ім. Ів. Франка, кафедра фізики металів,
вул. Університетська 1, Львів-центр, 79000, Україна, тел. 794-763
[1]Львівська комерційна академія, кафедра хімії та фізики,
вул. Туган-Барановського 10, Львів, 79008, Україна, тел 797-627, E-mail: ecofizbo@ lac.lviv.ua.

Досліджено зміну структури та електропровідності тонких аморфних і закристалізованих плівок рідкоземельний метал (РЗМ: Sc, Y)- перехідний метал (ПМ: Fe, Co, Ni)-напівпровідник (НП: Ge) при опроміненні електронами з енергією75 кеВ з дозою до 10^{20} $e^-/см^2$ та γ-опроміненні з дозою $2\cdot10^3$ Гй. Зміна діапазонів термічної стабільності плівок обумовлена порушеннями ближнього порядку розміщення атомів у аморфних сплавах та зростанням дефектності в закристалізованих.

Ключові слова: тонкі плівки, рідкоземельні матеріали, опромінення електронами і γ-квантами, структура, електропровідність.

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.08.2003.

I. Вступ

Дослідження [1-4], проведені з вивчення структури та електрофізичних властивостей аморфних і закристалізованих сплавів, не дають відповіді на походження та напрямок протікання процесів, що мають місце при опроміненні, оскільки вимагають враховувати дію протилежних результуючих факторів - зростання дефектності від бомбардування частинками та структурне впорядкування від нагрівання. Одночасна дія таких двох факторів опромінення не завжди приводить до передбачуваного результату та його однозначного трактування.

Опромінення аморфних плівок різних матеріалів електронним пучком може проходити по відмінних схемах. Так процес кристалізації плівок аморфної сурми протікає "естафетно або ланцюгово": починається в одному місці та захоплює великі ділянки. Такий механізм росту визначає утворення голкоподібних кристалів, які, в кінцевому, утворюють сфероліт [5]. Характер електропереносу в опромінених аморфних зразках, відповідно до змін структури, більше наближається до механізмів переносу в "класичних" кристалічних конденсатах. Перехід аморфного сплаву $Ni_{81}P_{19}$ в кристалічний стан при нагріванні та опроміненні ж електронами з енергією 2,3 МеВ та дозою 10^{18} $e^-/см^2$ (мікроскоп JEM-1000) проходить шляхом формування мікрокристалічного твердого розчину зі складом, який близький до вихідного, та наступним розпадом цього розчину. При цьому вказується, що попереднє опромінення перешкоджає зародженню кристалічної фази, а опромінення при нагріванні - прискорює кристалізацію сплаву. Електроопір опромінених конденсатів незначно підвищується, а інтервал в якому спостерігається перехід з аморфного в кристалічний стан зміщується в сторону низьких температур [6].

На відміну від аморфних сплавів та плівок вплив опромінення електронами на структуру та властивості кристалічних матеріалів більш широко досліджено. Опромінення проводиться, звичайно, електронами високих енергій (E ≥ 1 МеВ), а основні наслідки його взаємодії з кристалічним матеріалом є аморфизація поверхні та незначна зміна електрофізичних властивостей [2, 3, 7 , 8].

II. Експериментальні дані

Метою цієї роботи було вивчення змін структури та електрофізичних властивостей аморфних і закристалізованих (отриманих кристалізацією з аморфної фази) конденсатів рідкоземельний метал (РЗМ: Sc, Y,)- перехідний метал (ПМ: Fe, Co, Ni)-напівпровідник (НП: Ge) з вмістом перехідного металу до 25-34 ат. %, отриманих методом узгодженого випаровування сплавів у вакуумі 2 10^{-3} Па та швидкості конденсації від 4 до 30 нм/с на ситалових підкладках. В якості вихідних матеріалів для отримання сплавів використовували германій

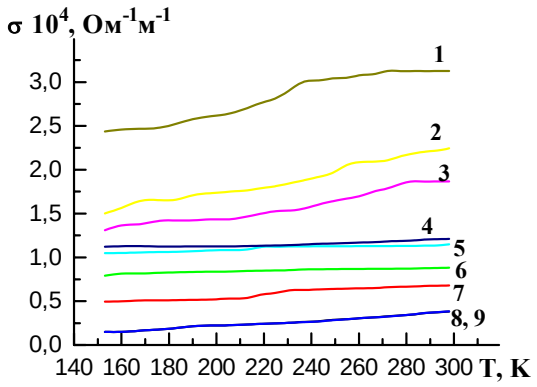


Рис. 1. Температурна залежність електропровідності аморфних плівок $CoGe_2$ + Ge (1, 4, 8), $Sc_4Fe_4Ge_{6,6}$ (2, 7), YNiGe (3, 9), $FeGe_2$ (5, 6) (h = 50 ÷ 100 нм; $v_p \approx 5$ нм/с): 4 – опромінення електронами; 6-9 – γ-опромінення.

напівпровідникової чистоти, карбонільне залізо, електролітично очищений нікель і РЗ матеріали марки ОСЧ. Товщина отриманих плівок контролювалась під час конденсації по номіналу опору з допомогою приладу В7-20. Контрольні вимірювання товщини проводили на мікроскопі МИИ-4 після евакуації підкладки з вакуумної камери. Вимірювання температури підкладки здійснювалось за допомогою термопари хромель-алюмель, яка була приєднана до вимірювального приладу ВК 2-20.

Опромінення електронами з енергією 75 кеВ проводилося в колоні мікроскопа УЭМВ-100К. Опромінення γ-квантами відбувалося за допомогою джерела Co-60 з потужністю дози 0,5 Гй/с.

III. Результати

При вивченні термічної стабільності аморфних конденсатів, опромінених потоками частинок, ключовим є питання про ступінь дії радіації на кінетичні характеристики конденсату. Експериментальні дані з вивчення електропровідності аморфних бінарних сплавів на основі германію показують незначне пониження провідності для опромінених зразків. При цьому, зразки опромінені в колоні електронного мікроскопа (E = 75 кеВ; D = 10^{17} $e^-/см^2$) мали вищу електропровідність, порівняно з аналогічними, підданими γ-опроміненню (D = 10^3 Гй) (рис. 1). Збільшення доз опромінення (до D = 10^{20} $e^-/см^2$ при електронному опроміненні та D=$2\cdot10^3$ Гй при γ-опроміненні) не змінює виду характеристик електропровідності. Малочутливим до γ-опромінення виявився аморфний зразок сполуки $FeGe_2$. Тернарні аморфні сплави характеризуються аналогічною залежністю від опромінення при загальній заниженій чутливості до величини дози.

Термоциклювання у температурному діапазоні 140…300 К виявило, що аморфні зразки бінарних і тернарних сплавів характеризувалися спадом електопровідності при понижені температури. Зміни провідності в діапазоні 300...240 К незначні, а у діапазоні 240...150 К – швидкість пониження електропровідності зростає. В опромінених аморфних зразках спостерігається підвищення номіналу величини електроопору (рис. 1).

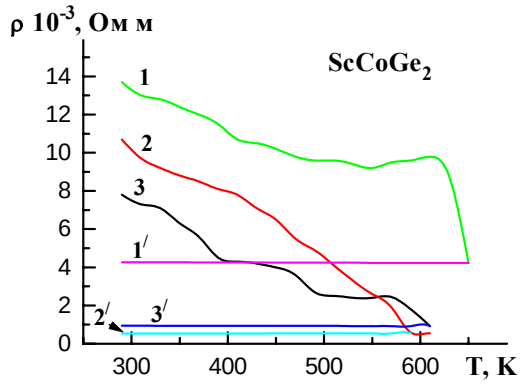


Рис. 2. Температурна залежність питомого електроопору плівок $ScCoGe_2$ (h = 80 нм; v_p = 5 нм/с):
1, 1′ – опроміненого γ-квантами (D ≈ 10^3 Гй)
2, 2′ – електронне опромінення (D = = $2\cdot10^{17}$ $e^-/см^2$);
3, 3′ – вихідний зразок [11];
1, 2, 3 – нагрівання; 1′, 2′, 3′ – охолодження.

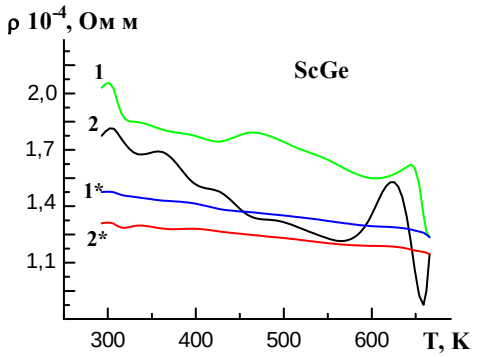
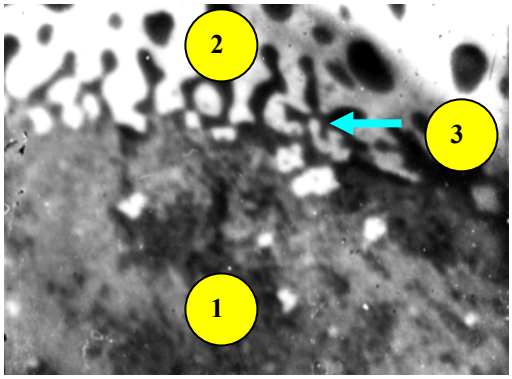


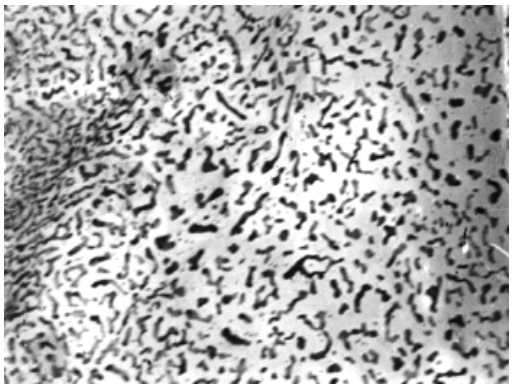
Рис. 3. Температурна залежність питомого електроопору плівок ScGe (h = 80 нм; v_p = 5 нм/с).:
1, 1* - опроміненого γ-квантами (D = 10^3 Гй);
2, 2* - вихідний зразок [12];
1, 2, - нагрівання; 1*, 2*- - охолодження.

а)



в)

Рис. 4. Мікроструктура плівки NiGe + Ge (а, б – х 10000; в – х 16000):
а) аморфна, не опромінена;
б, в) опромінена електронами $D = 5\cdot10^{14}$ $e^-/см^2$.
1 – аморфна фаза; 2 – квазікристалічна; 3 – лінія кристалізації.



б)

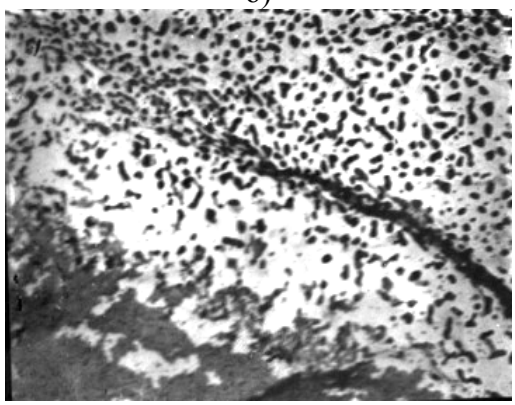


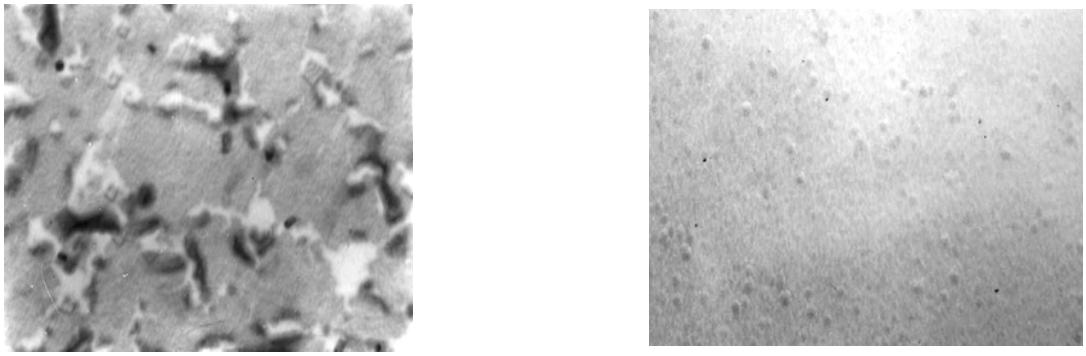
Рис. 5. Мікроструктура плівки YNiGe, опроміненої потоком електронів $D = 5\cdot10^{14}$ $e^-/см^{2/}$ (х 10000)

Перехід з аморфного в кристалічний стан для γ-опромінених зразків відбувався у вищому діапазоні температур, ніж для опромінених потоком електронів чи неопромінених (рис. 2). В аморфних неопромінених плівках Fe_5Ge_3, Fe_5Ge_3+$FeGe_2$ (евтектичного складу в масиві), $ScCoGe_2$ та $Sc_4Fe_4Ge_{6,6}$, отриманих при швидкості росту v_p ≤5 нм/с, перехід у закристалізований стан відбувався поетапно (у докристалізаційному температурному діапазоні є декілька спадів електроопору), що засвідчувало переходи в різні метастабільні стани [1,2]. Однак в опромінених зразках при швидкості росту > 5 нм/с електроопір спадає більш плавно (без різких спадів), чим і відрізняється за кінетикою переходу від зразків, отриманих при малих швидкостях росту, і тим самим кінетичні характеристики цих зразків наближаються до кінетичних характеристик аморфних зразків, отриманих при $v_p \approx 10 \div 20$ нм/с.

Аналогічні зміни на температурній залежності питомого електроопору спостерігали у подвійних сполуках РЗМ-НП (рис. 3). Так температурна залежність електроопору вихідного зразка тонкоплівкової бінарної сполуки ScGe при переході з аморфного в кристалічний стан характеризувався послідовними спадами та екстремумом безпосередньо перед переходом, що відповідало тим структурним перетворенням з переходами в метастабільні стани, які мали місце в аморфному зразку. Однак, у γ- опроміненому зразку зміни електроопору та, відповідно, структури проходили в дещо інших температурних діапазонах при видозміненій залежності ρ = f (T) (рис. 3).

У всіх закристалізованих та пізніше опромінених зразках зміни електроопору при температурах, вище кімнатних, незначні, порівняно з неопроміненими. Проте хід електропровідності при низьких температурах значно відрізняється від встановленого, а за своїми характеристиками наближається до провідності частково закристалізованих аморфних конденсатів, отриманих при низьких швидкостях росту (наприклад, великі значення від'ємного температурного коефіцієнта опору).

Електронномікроскопічними дослідженнями встановлено, що опромінення аморфних плівок електронами з енергією 75 кеВ дозами меншими 10^{13} $e^-/см^2$ не вносить значних змін в структуру плівки. Збільшення інтенсивності опромінення приводить до кристалізації при підвищенні температури підкладки. Зародження кристалітів у плівці проходило рівномірно від місця нагріву (рис. 4). Плівки мали структуру конденсатів



а) б)

Рис. 6. Мікрофотографія плівки $Sc_4Fe_4Ge_{7-x}$ (x = 0,4), отриманої на KCl при $T_п$ = 290 K та відпаленої при 650 K (x15000): а) не опроміненої [11]; б) опроміненої D = $5\cdot10^{14}$ e^-/см^2.

а) б)

Рис. 7. Мікроструктура плівки YFeGe, конденсованої при $T_п$ = 650 K (KBr): а) неопромінена; б) опромінена плівка.γ-квантами дозою D ≈ 10^3 Гй

закристалізованих пучком електронів – зерна були без яскраво виражених граней при великому міжзеренному аморфізованому прошарку. Наступне опромінення зменшувало розміри зерен.

Структура опромінених аморфних плівок тернарних сполук РЗМ-ПМ-НП мала відмінність - менші розміри кристалічних утворень та більша їх заокругленість (рис. 5).

Електронне опромінення кристалічних $Sc_4Fe_4Ge_{7-x}$ (x = 0,4) плівок, отриманих конденсацією на монокристалічні сколи (001) KCl, приводить до значних змін морфології поверхні (рис. 6). Структура плівки наближається до аморфної, хоча зберігаються окремі особливості будови (зокрема конгломератні утворення, що, можливо, пов'язане з умовами та способом отримання конденсату).

Структура кристалічних плівок тернарних сполук з РЗМ, що підлягали великим дозам γ-опромінення, характеризувалась заокругленнями та зменшенням розмірів зерен, розширенням міжзеренних прошарків за рахунок утворених при опроміненні міжвузельних атомів і їх дифундуванні до границь зерен (рис. 7). При цьому відбувалася часткова аморфизація плівки.

IV. Обговорення результатів

Механізми впливу опромінення електронами та іонізуючої радіації на електрофізичні властивості згаданих матеріалів вивчені недостатньо. Отримані дані про поведінку температурної залежності електропровідності досліджуваних конденсатів можна інтерпретувати на підставі особливостей формування їхньої структури.

В аморфних матеріалах, які опромінені потоком електронів, спостерігається ріст кристалічної фази у вигляді конгломератів та утворень різної форми і розмірів, яким була притаманна спільна характеристика – заокругленість, овальність при розмитості та нечіткості границі поділу фаз. Таке формоутворення можливе при одночасному проходженні процесів накопичення рухомих дефектів, що мігрують до границь розділу фаз, та теплових процесів, які стимулюють кристалізацію. Опромінення плівок електронами може приводити до зміщення атомів та утворення вакансій. Для більшості твердих тіл порогова енергія зміщення становить E_d = 10-30 еВ, енергія сублімації E_c та енергія утворення вакансій $E_в$ мають приблизно однакові значення, у межах 1…6 еВ [6,13,14].

Для електронів з енергією 75 кеВ, з урахуванням релятивістських ефектів, максимальна енергія, яка надається атому, що бомбардується, рівна:

$$E_{p_{\max}} = \frac{2E(E+2mc^2)}{Mc^2} = 2 \div 3eB,$$

де m - маса спокою електрона, M - маса атома, E - енергія електрона, c - швидкість світла.

Цієї енергії недостатньо, щоб вибити атом з місця, яке він займає в об'ємі зразка $\left(E_{p_{max}} \lhd E_d\right)$, проте може бути достатньо для зміщення атому або для утворення вакансії. Одночасно, проходження електронів через плівку супроводжується підвищенням її температури, що також приводить до структурних змін основи. Особливістю формування

структури під впливом потоків електронів даної інтенсивності є:

1) "заліковування" пор на початковій стадії опромінення ($D < 10^{14}$ $e^-/см^2$);

2) утворення в аморфній матриці кристалічних конгломератів з лінійними розмірами $L \approx 10^{-7}$ м ($D \geq 5 \cdot 10^{14}$ $e^-/см^2$);

3) перекристалізація матеріалу основи, проходження коагуляції та коалесценції утворень, формування видовжених, безладно орієнтованих видовжених структур – при тривалому опроміненні ($D \geq 5 \cdot 10^{17}$ $e^-/см^2$).

Дані дослідження виявили, що початкова аморфізація конденсатів під впливом електронного опромінення може в подальшому сприяти структурній релаксації аж до утворення зародків кристалічної фази. Це зв'язано з підвищенням термодинамічної нерівноважності аморфних сплавів за рахунок атомних зміщень, викликаних опроміненням.

Опромінення γ-квантами з дозами $D \cong 10^3$ Гй однозначно приводить до стабілізації аморфного стану тонкоплівкових структур на основі германідів, а, можливо, і приводить до більшої дефектності аморфної матриці, що виражається в збільшенні кількості обірваних зв'язків та підвищення густини локалізованих станів на рівні Фермі, на відміну від опромінення зразків потоком електронів, де такої однозначності не існує (див. рис. 1). Гама-опромінення, створюючи незначне збудження атомів у внутрішніх шарах, приводить до невеликих змін структури масивних матеріалів, проте вплив на зовнішні шари чи на тонкоплівкові зразки значний. Зважаючи, що перенос носіїв має місце, в основному, по зовнішніх шарах плівки, то зміни в температурному ході електропровідності є суттєвішими, ніж загальні зміни в структурі конденсатів. Хоча збільшення електроопору аморфної опроміненої плівки незначне, порівняно з неопроміненим конденсатом (наприклад, при дозі $D = 10^3$ Гй зміни початкових значень електроопору становлять $\Delta\rho/\rho = 63\text{-}88$ %). Опромінені закристалізовані зразки характеризуються значними відхиленнями в електропровідності.

У тонкоплівкових кристалічних зразках зміни у структурі та електрофізичних властивостях під впливом потоку електронів корелюються не тільки з експозиційною дозою та матеріалом зразка, але й з умовами отримання конденсату та температурою, при якій він перебуває під час опромінення [2,15]. Опромінення кристалічних конденсатів приводить до збільшення дефектоутворення (ріст розмірів пор та їх кількості), що, в основному, виявляється при термоциклюванні в області понижених температур.

[1] Т.И. Братусь, Д.В. Лоцко, Ю.В. Мильман, Н.М. Торчун и др. Природа аморфного приповерхностного слоя в монокристаллическом молибдене, облученном электронами // *Поверхность: Физ., химия, мех.*, **10**, сс. 140-145 (1984).

[2] С.С. Вяжевич, В.М. Пигин. Влияние облучения электронами на субструктуру вакуумных конденсатов // *Структура и свойства деформированных материалов*, Куйбышев, сс. 82-86 (1984).

[3] Г.М. Зелинская, Д.Ю. Падерно, В.В. Маслов и др. О структуре и термической стабильности аморфных сплавов $(Fe, Cr)_{85}B_{15}$ в исходном состоянии и после γ-облучения // *Металлофизика*, **12**(3), сс. 48-52 (1990).

[4] И.С. Дуцяк. Структура и свойства γ (Co^{60})-облученных аморфных пленок GeS // *Изв. РАН. Неорган. матер.*, **67**(7), сс. 1-6 (1998).

[5] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок // *Матер. Шестой Всес. конф. по электронной микроскопии «Электронная микроскопия твердых тел и биологичесих объектов. Приборы методы исследования, результаты применения», Новосибирск, июль 1967 г.*, сс. 18-68 Наука, М. (1969).

[6] С.М. Захаров, Л.Н. Лариков, А.И. Походня, О.А. Шматко. Влияние облучения электронами на механизм и кинетику кристаллизации аморфного сплава Ni-P // *Металлофизика*, .**6**(3), сс. 59-63, 67 (1984).

[7] Е.Х. Оцуки. *Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами*. Мир, М. (1985).

[8] В.А. Буравихин, Л.В. Ушаповский, Р.И. Ершов, В.Н. Шелковников. К вопросу взаимодействия электронного пучка с образцом // *Физ. магн. пленок*, Иркутск, сс. 65-69 (1970).

[9] К.Л. Чопра. *Электрические явления в тонких пленках*. Мир, М. (1972).

[10] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин. Влияние условий напыления на формирование и физические свойства пленок эвтектических сплавов Ge-Me (Ni, Fe, Co) // *Депон. в Укр.НИИНТИ,* **812,** Ук-84 Деп. (1984).

[11] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Р.И. Андрусяк, Б.П. Яцишин. Термическая стабильность и кристаллизация пленок системы Sc-M-Ge (M-Fe, Co) // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.*, **25**(12), сс. 2019-2022 (1989).

[12] Г.С. Байцар, Б.Я. Котур, О.Г. Миколайчук, Б.П. Яцишин. Дослідження електрофізичних властивостей плівок Sc- { Fe,Co } -Ge // *Металофізика,* **24**(9), сс. 1267-1275 (2002).

[13] Дж. Динс, Дж. Винйард. *Радиационные эффекты в твердых телах*. Изд. ин. лит., М. (1960).

[14] А. Дамаск, Дж. Динс. *Точечные дефекты в металлах*. Мир, М. (1967).

[15] K.L. Rusbridge. Amorphisation of Ge precipitates in an Al-Ge alloy by electron bombardment // *Radiation effects*, **69**(3-4), pp. 273-291 (1983).

G.S. Bajtzar, O.G. Mikolajchuk, B.P. Yatsyshyn

The Structure and the Conductivity of Thin Films REM-Me-SC by Electron Bombardment and Gamma Rays

Lviv 'Ivan Franko' National University, Physical Department,
1, Universytetska Str., Lviv, 79005, Ukraine,
[1]Lviv Commerce Academy, Physics and Chemistry Dept.,
10, Tugan-Baranovsky Str.,Lviv, 79008, Ukraine, tel 797-627, E-mail: ecofizbo@ lac.lviv.ua

The changes of structure and conductivity amorphous and crystallized thin films of rare-earth metal (RE: Sc, Y) - transition metal (TM: Fe, Co, Ni) - semiconductor (SC: Ge) at an electron irradiation with energy 75 keV with a doze up to 10^{20} e^-/cm^2 and γ-irradiation by a doze up to $2\cdot10^3$ Ga are inverstigated. The change of ranges of thermal stability thin films is caused by infringements of the near order of accommodation of atoms in amorphous alloys and increase of high vacancy concentration in heavily damaged regions of crystallized thin films.