

МЕХАНИЗМЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ОБЛУЧЕНИИ МОЩНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ ПОДПОРОГОВЫХ ЭНЕРГИЙ

А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский, Б.П. Дементьев,
Б.Н. Леванович, Н.И. Якубович

Исследованы процессы подпорогового дефектообразования при облучении ZnSe электронными импульсными пучками длительностью 90 нс и плотностью энергии в импульсе 0,2 – 1,3 Дж/см². Облученные слои исследовались методами электронной микроскопии и фотолюминесценции.

Электронное импульсное облучение (ЭИО) селенида цинка пучками подпороговых энергий используется для возбуждения лазеров из этого материала /1/ и для отжига ионно-имплантированных слоев /2–4/.

Энергия порогового дефектообразования в ZnSe при бомбардировке электронами выше 200 кэВ. Поэтому и при возбуждении лазеров, и при отжиге используются пучки с энергиями значительно ниже этой величины. При отжиге имплантированных слоев эта энергия не превышает 20–40 кэВ, так как имплантированный слой имеет толщину не более 1 мкм. Отжиг радиационных дефектов наблюдается в этом случае, уже начиная с плотностей энергии пучка $E \geq 0,2$ Дж/см². Но, как было показано, например, в /5/, одновременно развиваются процессы подпорогового дефектообразования, конкурирующие с процессами отжига радиационных дефектов в имплантированном слое.

В работе рассмотрены процессы такого подпорогового дефектообразования при облучении ZnSe, выращенного из расплава, с сопротивлением $10^9 - 10^{11}$ Ом·см электронными импульсными пучками длительностью 90 нс с плотностью энергии в импульсе 0,2 – 1,3 Дж/см². Наносекундные пучки электронов подпороговых энергий $E = 20-40$ кэВ формировались в электронной пушке для ЭИО, разработанной авторами /6/. Облученные слои исследовались методами электронной микроскопии. Измерялись спектры коротковолновой фотолюминесценции (ФЛ) слоев в экситонной и краевой полосах.

В диапазоне плотностей энергии ЭИО 0,2–0,6 Дж/см² не происходит жидкофазного перешлава и по данным растровой электронной микроскопии отсутствует термический оплав выходов плоскостей. В спектрах ФЛ наблюдается резкое уменьшение интенсивности экситонных полос и краевой ФЛ (рис. 1). Это означает, что при ЭИО происходит интенсивная генерация дефектов и вводятся центры безызлучательной рекомбинации.

При плотностях ЭИО 0,4–0,6 Дж/см² уменьшение интенсивности ФЛ сопровождается смещением максимума бесфонной полосы краевой ФЛ с 4588 до 4593 Å. Несколько изменяется энергия LO-фононов. Независимые косвенные оценки показывают, что при таких средних плотностях энергии ЭИО температура поверхностного слоя не превышает 700–1000 К. Однако методами растровой электронной микроскопии на поверхности кристаллов после ЭИО обнаружен конденсат в виде шариков /4/, который путем микроспектрального рентгеновского анализа однозначно идентифицирован как цинк. Одновременно в этом же энергетическом диапазоне ЭИО электронная проводимость исходных образцов инвертируется и становится дырочной. Графики температурной зависимости дырочной проводимости приведены на рис. 2. Энергия активации акцепторного центра $\epsilon_v + 1,1$ эВ. Это собственно-дефектный акцептор, ранее /7/ идентифицированный в ZnSe как двухзарядная вакансия цинка V_{Zn}^{2-} . Таким образом, при средних плотностях энергии ЭИО приводит к нестехиометрии с избытком металлоида.

Этот результат можно объяснить, если рассмотреть роль электронной подсистемы в кинетике такого подпорогового дефектообразования, на что обращено внимание для $A^{II}B^{VI}$, например, в /8/.

Наша модель дефектообразования с преимущественным испарением металла при ЭИО сводится к следующему. В тонком поверхностном слое кристалла (5–10 мкм) при облучении электронным пучком

возникает электронно-дырочная плазма, концентрация которой уже приблизительно через 1 нс становится почти стационарной ($\sim 10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$) и обеспечивает проводимость слоя $\sigma \approx 10-100 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Избыточный заряд инжектированных из пучка электронов за максвелловское время релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma \approx 10^{-8}-10^{-9} \text{ с}$ выталкивается на поверхность. За это же время облучаемый слой начинает прогреться. Длина экранирования при такой проводимости меньше 10 нм, и можно считать, что весь инжектированный заряд (к концу импульса $10^{-4}-10^{-6} \text{ Кл}$) распределяется между 10-100 поверхностными атомными слоями. Эти электроны захватываются поверхностными ионами цинка, что приводит к нейтрализации последних и последующей десорбции. Образующиеся при этом вакансии металла диффундируют в объем кристалла, где возникает теперь избыточная концентрация металлоида и обеспечивается благодаря этому собственно-дефектная дырочная проводимость (СДП), контролируемая V_{Zn}^{2-} .

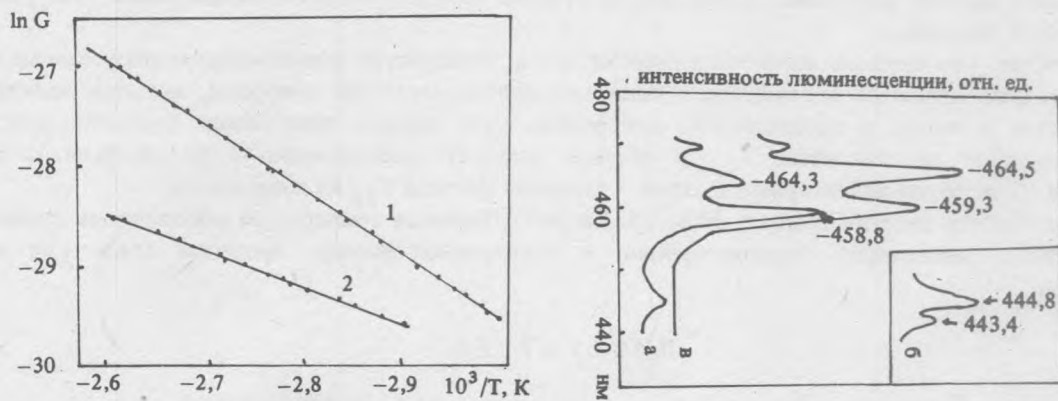


Рис. 1. Уменьшение интенсивности коротковолновой фотолюминесценции и длинноволновый сдвиг максимумов полос в кристаллах селенида цинка после импульсного электронного облучения. ДРШ - 250, $\lambda = 365 \text{ нм}$, 77 К. а - спектр краевой, б - спектр экситонной фотолюминесценции необлученного кристалла; в - спектр краевой фотолюминесценции кристалла после облучения электронным пучком с энергией 40 кэВ при длительности импульса 60 нс и плотности энергии в импульсе $0,5 \text{ Дж/см}^2$.

Рис. 2. Температурная зависимость собственно-дефектной дырочной проводимости монокристаллических слоев селенида цинка р-типа, полученных при импульсном электронном облучении. Глубина энергетических уровней: 1 - $E_V + 1,1 \text{ эВ}$; 2 - $E_V + 0,6 \text{ эВ}$.

С этим процессом конкурируют процессы испарения металлоида, что приводит к самокомпенсации СДП. Последние обусловлены одновременно как термодинамикой дефектообразования в ZnSe, так и высокой концентрацией неравновесных дырок в электронно-дырочной плазме. Наличие дырок стимулирует десорбцию металлоида селена. Поэтому даже незначительные изменения условий облучения, кинетики нагрева, накопления заряда и его утечки приводят к существенным изменениям соотношений концентраций собственных дефектов в обеих подрешетках. Действительно, можно подобрать такие условия ЭИО, когда электрически активным становится более мелкий акцепторный центр - двукратно положительно заряженная вакансия селена - V_{Se}^{2+} с энергией ионизации $\epsilon_V + 0,6 \text{ эВ}$ [7, 9] (рис. 2). Переходя в однократно заряженное состояние, эта вакансия обеспечивает генерацию дырок и контролирует, таким образом, дырочную проводимость.

При малых плотностях энергии ЭИО ($0,2-0,4 \text{ Дж/см}^2$), когда СДП еще не проявляется, превалирующим является процесс образования френкелевских пар. Работает электронно-тепловой механизм, предложенный в [10] для равновесного дефектообразования. Этот механизм должен быть достаточно эффективен в широкозонных полупроводниках, у которых энергия образования френкелевской пары ненамного превышает ширину запрещенной зоны. Энергия перехода свободного носителя на уровень глубины ϵ_a , связанный с вакансией переходящего в междоузлие атома, при наличии соответствующей локальной моды колебаний понижает энергию образования W такого френкелевского дефекта [10]. В

таком случае, например, при образовании френкелевских пар в подрешетке металла, когда свободный электрон захватывается на уровень V_{Zn} , вероятность образования пары η определяется выражением

$$\eta = \gamma N_0^2 N_c^{-1} \exp [-(W - \epsilon_a)/kT].$$

Здесь N_0 — концентрация узлов решетки, N_c — плотность состояний в зоне проводимости, γ — вероятность аннигиляции дефекта. Концентрация генерированных таким образом дефектов пропорциональна концентрации n свободных электронов: $[V_{Zn}] = n\eta$. В равновесных условиях эта величина мала и соответствует относительно низкой температуре закалки кристалла.

В условиях сильной инжекции электронов из пучка и быстрой закалки концентрация $[V_{Zn}]$ может возрасти на 2–4 порядка.

Отметим, что при средних плотностях энергии, когда температура повышается, междоузельные ионы металла, которые являются положительно ионизированными мелкими донорами, захватив электроны, нейтрализуются и могут в процессе ЗИО испариться. Этот процесс разрушения френкелевских пар, сопровождающийся образованием V_{Zn} в объеме, работает одновременно с рассмотренным выше механизмом образования акцепторных центров — вакансий металла V_{Zn} на поверхности.

Когда плотности энергии высоки (0,8–1,3 Дж/см²), высокая температура обеспечивает превалирование обычных механизмов термодесорбции, и электронно-тепловые процессы здесь уже менее эффективны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басов Н.Г., Богданкевич О.В., Девятков А.Г. ЖЭТФ, 47, 1588 (1964).
2. Greenwald A.C. et al. Journ. Appl. Phys., 50, 783 (1979).
3. Георгобидани А.Н. и др. Тезисы докл. III Всес. конф. "Применения электронной и ионной технологии в народном хозяйстве", Тбилиси, 1981, с. 37.
4. Георгобидани А.Н. и др. Материалы VII Международной конф. "Ионная имплантация в полупроводниках и других материалах", Вильнюс, 1985, с. 240.
5. Стародубцев С.В., Ниязова О.Р. Изв. АН Уз. ССР, сер. физ.-мат., № 3, 72 (1959); № 4, 92 (1960).
6. Месяц Г.А. и др. Доклады АН СССР, сер. физ., 253, № 6, 1383 (1980). Коваль Б.А. и др. Письма в ЖТФ, 7, в. 20, 1227 (1981).
7. Георгобидани А.Н. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 21 (1986).
8. Гальнова В.Н., Пикус Г.Я. ЖФХ, 52, 12, 3107 (1978).
9. Георгобидани А.Н. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 30 (1977).
10. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников. Киев, Наукова думка, 1979.

Поступила в редакцию 23 марта 1990 г.