

ТЕРМОУПРУГИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЯХ ZnSe, ОТОЖЖЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

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

Изучено поведение спектров фотолюминесценции имплантированных слоев монокристаллов ZnSe, подвергнутых импульсному отжигу электронным пучком с допороговой энергией. Результаты интерпретируются в рамках модели, учитывающей возникновение термоупругих напряжений в тонком слое при импульсном отжиге.

Ионная имплантация селенида цинка акцепторными и донорными примесями с последующим импульсным электронным отжигом радиационных дефектов позволяет получать в нем дырочную и электронную проводимость [1,2]. Однако такое импульсное облучение мощными электронными пучками приводит к значительным упругим напряжениям вплоть до появления трещин в тонком слое кристалла, где происходит основная потеря энергии электронов.

Эффект хрупкого разрушения, связанный с термоупругими напряжениями, вызванными облучением полупроводников мощными импульсными электронными пучками, наблюдался в ковалентных полупроводниках [3] и в ионных соединениях, в том числе в ZnS [4, 5]. В работе [6] показано, что кроме классического термоудара, определяющего хрупкое разрушение в толстых образцах, реализуется механизм термоудара в присутствии электронно-дырочной плазмы, так называемый плазменный термоудар. В ZnSe хрупкое разрушение при облучении мощными пучками с энергиями выше пороговых (250 — 350 кэВ) наблюдалось в [7].

В данной работе приводятся результаты исследования условий возникновения термоупругих напряжений при электронном импульсном отжиге имплантированных слоев ZnSe. Отжиг проводился пучком допороговых энергий (20 — 40 кэВ), так что непосредственная генерация собственных дефектов при столкновениях с электронами не могла осуществляться.

Облучались имплантированные Ag^+ , O^+ , P^+ , In^+ кристаллы ZnSe, выращенные из расплава, с сопротивлением $10^8 \div 10^{10}$ Ом·см. Энергия ионов при имплантации 100 — 150 кэВ. Параметры электронного пучка: плотность энергии в одном импульсе $0,2 \div 1,3$ Дж/см², энергия 20 — 40 кэВ, длительность 100 нс. Имплантация ионов Ag^+ моделирует радиационное дефектообразование, но при этом не образуется примесь замещения; O^+ не вносит электрически активных центров, но образуется примесь замещения (O_{Se}); ионы P^+ образуют акцепторные центры P_{Se} ; при оптимально подобранных условиях отжига возникает дырочная проводимость [1]. Тяжелые ионы In^+ определяют возникновение высокой электронной проводимости в имплантированных слоях ZnSe, встраиваясь в подрешетку металла и в междуузлия [2].

Облучение электронными импульсными пучками осуществлялось в пушке, разработанной в [8]. Для сравнения облучались и исходные неимплантированные монокристаллы ZnSe. После имплантации дозами $10^{15} \div 10^{16}$ см⁻² Ag^+ , O^+ , P^+ и In^+ фотолюминесценция (ФЛ), связанная с аннигиляцией свободных и связанных экситонов, а также "краевая" ФЛ (P- и Q- полосы) полностью гасится. Почти полное гашение ФЛ наблюдается даже при имплантации O^+ с дозой 10^{13} см⁻². Это означает, что при имплантации вводится значительное количество радиационных дефектов — центров безызлучательной рекомбинации, но, как показано в [9], при этих дозах аморфизации не наблюдается, хотя количество смещенных атомов в $A_{B}^{II,VI}$ может достигать $\sim 10^{21}$ см⁻³.

Электронный импульсный отжиг (ЭИО) восстанавливает интенсивность ФЛ до 30% первоначальной интенсивности. В образцах, имплантированных O^+ , наблюдается сдвиг максимума бесфононной полосы краевой ФЛ и ее фононных повторений.

На рис. 1 приведены спектры краевой ФЛ этих образцов. Видно, что максимум бесфононной полосы сместился в длинноволновую сторону на 6 Å, а энергия оптического фонона LO изменилась на $3 \cdot 10^{-3}$ эВ.

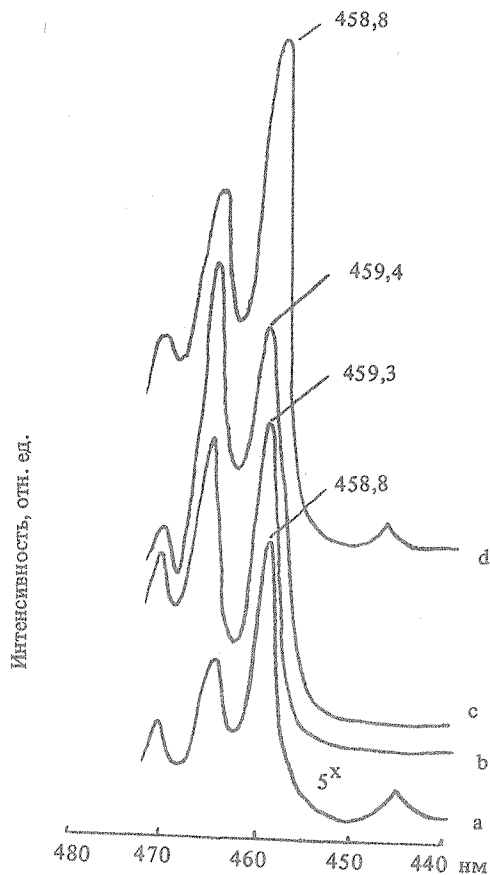
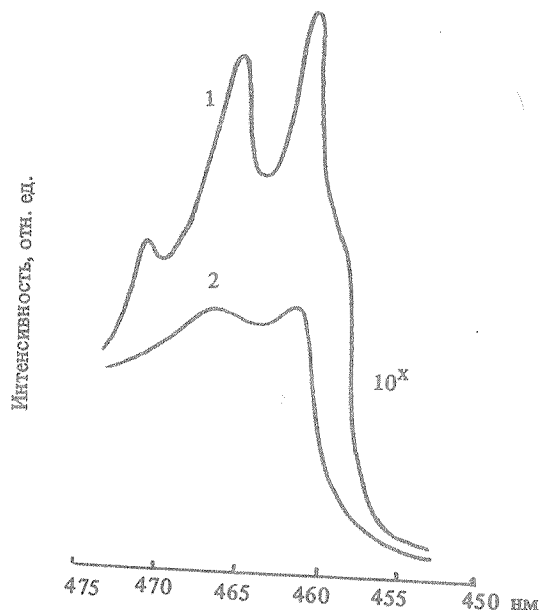


Рис. 1. Краевая фотолюминесценция ZnSe, 77 К, 365 нм: а – исходный кристалл; б – кристалл, облученный электронным пучком (40 кэВ, длительность 60 нс, плотность энергии в импульсе 0,6 Дж/см²); с – кристалл, имплантированный ионами O⁺ (150 кэВ, доза 10¹² см⁻²) и отожженный импульсным электронным пучком (20 кэВ, длительность 60 нс, плотность энергии 0,6 Дж/см²); д – кристалл, имплантированный Ag⁺ (150 кэВ, доза 10¹⁵ см⁻²) и отожженный импульсом электронов (20 кэВ, 60 нс, плотность энергии 0,6 Дж/см²).

Рис. 2. Краевая фотолюминесценция ZnSe, 77 К, 365 нм: 1 – исходный кристалл; 2 – кристалл, имплантированный P⁺ (100 кэВ, доза 10¹⁵ см⁻²) и отожженный импульсом электронов (20 кэВ, 30 нс).



Кроме того, в отличие от спектра исходного кристалла интенсивность бесфононной полосы становится меньше, чем первого фононного повторения. Известно, что бесфононная полоса "краевой" ФЛ в ZnSe обусловлена при температурах выше 100 К переходами на мелкий акцепторный уровень свободного электрона.

Объяснить наблюдаемые изменения в спектре размытием краев зон и, как следствие, реабсорбцией в бесфононной полосе из-за высокой дефектности имплантированного и электроноотожженного слоя нельзя, поскольку это размытие не объясняет, например, изменение энергии фононов LO и смещение фононных повторений. Кроме того, все эти изменения отсутствуют в образцах, имплантированных даже более тяжелыми ионами Ag⁺ с дозой имплантации 10¹⁵ см⁻², после ЭИО. На рис. 1 приведен спектр ФЛ такого образца. Все изменения этого типа наблюдаются в неимплантированных образцах после ЭИО с плотностью энергии 0,4 ÷ 0,6 Дж/см² (рис. 1). При этих плотностях энергии еще нет жидкофазного перепада облученного слоя, но температура в импульсе может достигать 700 – 1000 К [10].

Объяснить наблюдаемый эффект можно термоупругими напряжениями в тонком импульсно разогретом и быстро охлажденном слое. Возникшие напряжения приводят к сужению запрещенной зоны и изменению соотношения вероятностей оптических излучательных переходов в бесфононной полосе краевой ФЛ и полосах ее фононных повторений. Этот эффект наглядно объясняется в рамках модели конфигурационных кривых.

Для мелких акцепторов в этой модели характерно слабое смещение по конфигурационной координате энергетической кривой для основного и ионизованного состояний. Поэтому для мелких акцепторов бесфононная полоса имеет большую амплитуду, чем фононные повторения. При напряжениях в решетке, сопровождаемых деформациями, более вероятным становится излучательный переход с одновременным излучением фонона LO. Одновременно смещаются в длинноволновую сторону и полосы краевой ФЛ.

В пользу такой модели говорит и факт отсутствия изменений спектров при имплантации Ag^+ . Действительно, аргон в процессе электронного отжига уходит из решетки кристалла, и термоупругие напряжения поэтому демпфируются.

Наоборот, образцы, имплантированные In^+ с энергией 120 кэВ, испытывают при тех же плотностях энергии ЭИО хрупкое разрушение, так как тяжелые имплантированные атомы индия сами вводят значительные напряжения в решетку, которые, складываясь с термическими напряжениями, усиливают их. Хрупкое разрушение при имплантации In^+ по данным растровой электронной микроскопии имеет ярко выраженный характер термического удара — множество трещин, идущих по плоскостям спайности, с отщеплением поверхностных слоев. В образцах, легированных P^+ , при ЭИО также возникают сильные напряжения (рис. 2), при которых появляются те же, и даже более выраженные, изменения в спектрах, соответствующие возникновению дырочной проводимости, но хрупкое разрушение в этом диапазоне плотностей энергии ЭИО не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Деметьев Б. П. и др. Изв. ВУЗов, сер. физика, деп. № 5935-83, 1983.
2. Деметьев Б. П. и др. Тезисы докл. VII Межд. конф. по ионной имплантации в полупроводники и другие материалы, Вильнюс, 1983, с. 128.
3. Oswald R. V. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS — 13, № 6, 63 (1966).
4. Вайсбурд Д. И., Балычев И. Н. Письма в ЖЭТФ, 15, вып. 9, 537 (1972).
5. Балычев И. Н., Вайсбурд Д. И., Матлис С. Б. ДАН СССР, 241, № 6, 1330 (1978).
6. Балычев И. Н., Вайсбурд Д. И. ФТТ, 17, вып. 4, 1236 (1975).
7. Георгобiani А. Н. и др. Тезисы докл. III Всес. конф. "Применение электронной и ионной технологии в народном хозяйстве", Тбилиси, 1981, с. 128.
8. Коваль Б. А. и др. Письма в ЖТФ, 7, вып. 20, 1227 (1981).
9. Георгобiani А. Н., Котляревский М. Б. В кн. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$. М., Наука, 1986, с. 72.
10. Гринулд А. и др. В кн. Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы. М., Мир, 1980, с. 146.

Поступила в редакцию 29 мая 1987 г.