

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ZnSe ПРИ ОБЛУЧЕНИИ α -ЧАСТИЦАМИ

А. П. Оконечников, Н. Н. Мельник

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, 620002, Екатеринбург, Россия
(Получена 28 мая 1992. Принята к печати 12 июля 1993 г.)

Методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) изучены процессы дефектообразования в низкоомных (с концентрацией доноров $N_D = 2.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) монокристаллах n -ZnSe, облученных неколлимированным пучком α -частиц от источника ^{210}Po ($4.5 \div 5.3$ МэВ), плотность потока $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

В исходных кристаллах обнаружены обусловленные термодефектами электронные ловушки с энергиями 0.27 и 0.30 эВ. При облучении вводятся электронные ловушки с энергиями 0.27, 0.30, 0.40, $0.7 \div 0.9$ эВ, а также серия дырочных ловушек с энергиями $0.3 \div 0.7$ эВ.

Для электронных ловушек с энергией 0.30 эВ наблюдается линейная дозовая зависимость концентрации со скоростью введения 180 см^{-1} .

Показано, что изменение основных параметров диодов Ag—ZnSe при облучении (увеличение высоты барьера, уменьшение емкости, рост последовательного сопротивления) обусловлено образованием поверхностного компенсированного слоя полупроводника с проводимостью, близкой к собственной. Это связано с большей скоростью введения при облучении дефектов акцепторного типа (вакансий цинка и комплексов с их участием) и компенсации ими мелких доноров.

В настоящей работе методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) [1] продолжено изучение [2] процессов дефектообразования в низкоомных монокристаллах ZnSe, облученных α -частицами. Впервые получены данные о влиянии облучения на электрические характеристики диодов Шоттки (ДШ) Ag—ZnSe.

В работе использовались выращенные из расплава нелегированные изолирующие монокристаллы ZnSe, отожженные в течение 30 ч в насыщенных парах цинка при температуре 800°C . На одной из плоскостей химически полированных пластин размером $\sim 5 \times 5 \times 0.7$ мм формировался омический контакт вжиганием индий-галлиевого сплава при 350°C , на другой — барьер Шоттки путем напыления полупрозрачного слоя серебра толщиной 30 нм. Концентрация некомпенсированных мелких доноров N_D в ZnSe, определенная по вольт-фарадным характеристикам (ВФХ), была постоянной в диапазоне температур $77 \div 400$ К и составляла $2.9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. ВФХ измерялись на частоте 500 кГц. Коэффициент идеальности вольт-амперной характеристики (ВАХ) при 293 К был равен 1.14.

При измерении методом НЕСГУ на ДШ подавалось постоянное обратное смещение 5 В. Перезарядка электронных ловушек осуществлялась импульсами напряжения величиной 5 В, а дырочных — оптическим способом, импульсами света от лампы ИСШ-15 (метод ОНЕСГУ). Спектры НЕСГУ и ОНЕСГУ получены при помощи прибора, описанного в [3].

Диоды Шоттки облучались при 293 К неколлимированным пучком α -частиц с энергией $4.5 \div 5.3$ МэВ (^{210}Po) и интенсивностью $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

В спектре НЕСГУ необлученного ДШ (рис. 1) доминируют два частично перекрывающихся пика, обусловленных электронными ловушками с энергиями

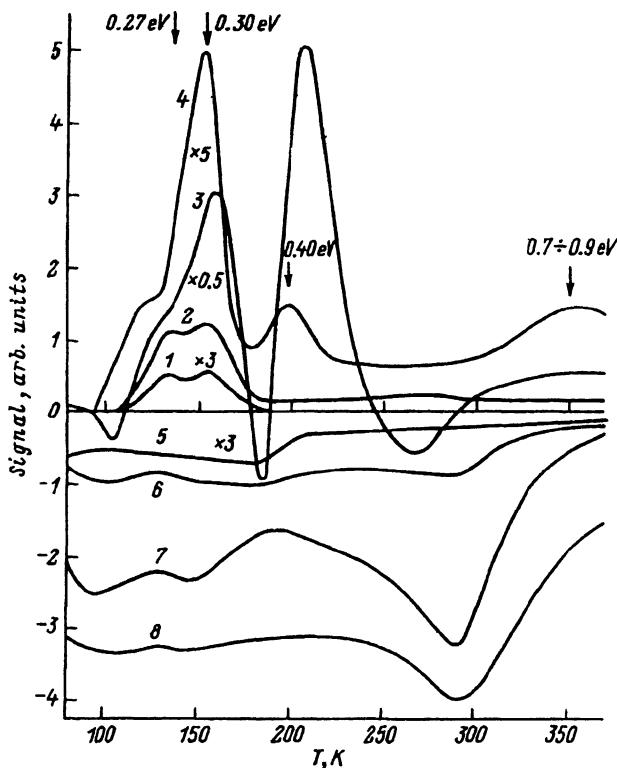


Рис. 1. Спектры НЕСГУ (1—4) и ОНЕСГУ (5—8) диода Ag—ZnSe, облученного α -частицами. Φ , 10^{13} см^{-2} : 1, 5—0; 2, 6—0.29; 3, 7—1.5; 4, 8—2.3. Окно скорости 49 с^{-1} .

$0.27 \pm 0.03 \text{ эВ}$ (уровень $E1$, сечение захвата электронов $\sigma_n \approx 6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$) и $0.30 \pm 0.03 \text{ эВ}$ (уровень $E2$, сечение захвата $\sigma_n \approx 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$). Концентрация ловушек составляет $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При оптическом возбуждении обнаруживается серия дырочных ловушек с энергиями ионизации $0.1 \div 0.3 \text{ эВ}$. Из-за сильного перекрытия пиков детальная расшифровка спектра ОНЕСГУ затруднена.

После облучения ДШ α -частицами дозой $\Phi = 2.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ концентрация ловушек $E1$ и $E2$ возросла до $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. С увеличением дозы до $1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ наблюдается существенное изменение формы спектра вследствие изменения соотношения концентраций ловушек $E1$ и $E2$ и появления новых как положительных, так и отрицательных пиков (рис. 1). При дозе $2.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ отрицательные пики не наблюдаются. В спектре появляются новые пики при 195 и 350 К, связанные соответственно с электронными ловушками с энергиями $0.40 \pm 0.04 \text{ эВ}$ ($E3$) и $0.7 \div 0.9 \text{ эВ}$ ($E4$).

Для ловушек $E2$ на начальных стадиях облучения наблюдается линейная зависимость концентрации от дозы облучения. Скорость их введения составляет $\sim 180 \text{ см}^{-1}$. С увеличением дозы пик $E1$ частично перекрывается с пиком, обусловленным ловушками с энергией $0.22 \div 0.25 \text{ эВ}$. Определение дозовых зависимостей концентрации других центров затруднено из-за наличия в спектрах отрицательных пиков.

В спектре ОНЕСГУ облученного ДШ (рис. 1) наблюдается большое количество перекрывающихся пиков, соответствующих дырочным ловушкам с энергиями $0.1 \div 0.7 \text{ эВ}$.

Радиационные дефекты оказывают существенное влияние на электрические характеристики ДШ. При облучении меняется наклон ВФХ (рис. 2), что

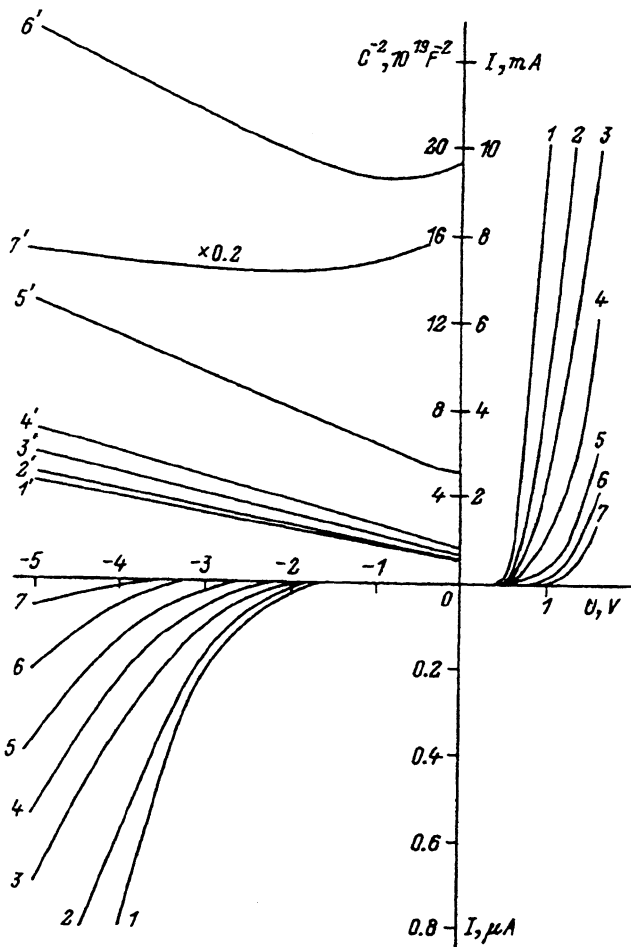


Рис. 2. Влияние облучения α -частицами на ВАХ (1—7) и ВФХ (1'—7') диода Шоттки Ag—ZnSe. Φ , 10^{13} см $^{-2}$: 1, 1'—0; 2, 2'—0.65; 3, 3'—1.1; 4, 4'—1.5; 5, 5'—2; 6, 6'—2.3; 7, 7'—2.63. $T = 293$ К.

вызвано уменьшением величины N_D от $2.9 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ в необлученном образце до $1.1 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ в ZnSe, облученном α -частицами дозой $2.3 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$. ВФХ в координатах $C^{-2} = f(U)$ сохраняет линейность до дозы $2 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$. При увеличении дозы до $2.63 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ емкость ДШ уменьшается на порядок и практически перестает зависеть от приложенного напряжения, что свидетельствует об образовании поверхностного высокоомного сильно компенсированного слоя ZnSe.

При облучении диодные свойства структуры сохраняются, что подтверждается стабильностью коэффициента выпрямления, равного 10^7 . Однако облучение сопровождается уменьшением прямого и обратного тока ДШ (рис. 2, 3). Уменьшение прямого тока связано как с увеличением эффективной высоты потенциального барьера на ~ 0.1 эВ, так и с увеличением последовательного сопротивления ДШ от 35 до 560 Ом после облучения α -частицами дозой $3.1 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$. Изменение обратного тока обусловлено уменьшением величины N_D и соответствующим увеличением пробивного напряжения [4]. Величина коэффициента идеальности при облучении не изменяется.

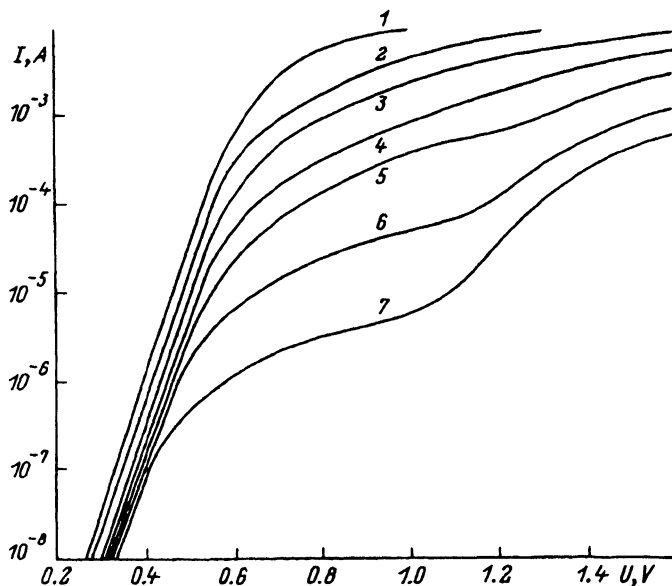


Рис. 3. Прямая ветвь ВАХ диода Ag—ZnSe, облученного α -частицами. Φ , 10^{13} см $^{-2}$: 1 — 0; 2 — 0.65; 3 — 1.1; 4 — 1.5; 5 — 2; 6 — 2.63; 7 — 3.1. $T = 293$ К.

Необлученные ДШ имеют «мягкую» обратную ВАХ. Пробой обусловлен туннельным эффектом, о чем свидетельствует отрицательный температурный коэффициент напряжения пробоя.

Дополнительную информацию о природе радиационных дефектов могло бы дать изучение кинетики их отжига. Однако исследование влияния изохронного отжига в вакууме на электрические характеристики необлученных ДШ Ag—ZnSe показало, что при повышении температуры отжига T_a от 100 °C наблюдается монотонное смещение ВАХ в сторону уменьшения напряжения. При $T_a > 200$ °C увеличивается наклон ВФХ, что свидетельствует об уменьшении величины N_D .

Наблюдаемые изменения ВАХ и ВФХ при отжиге объясняются образованием в ZnSe компенсирующих дефектов акцепторного типа — вакансий цинка, их комплексов, а также центров Ag_{Zn} , вследствие диффузии атомов серебра и цинка через границу раздела Ag—ZnSe. Эти процессы не позволяют изучать кинетику отжига РД при температурах выше 100 °C.

Обсуждение результатов

Появление в спектре НЕСГУ отрицательных пиков, а затем их исчезновение с ростом дозы облучения не соответствует теории метода НЕСГУ [1]. Анализ факторов, влияющих на форму спектров, показывает [5], что появление в них отрицательных пиков не может быть связано с увеличением последовательного сопротивления R_S диода (рис. 4).

На наш взгляд, аномальная форма спектра НЕСГУ обусловлена следующим. Поскольку облучение производилось неколлимированным пучком α -частиц, распределение плотности первичных смещений в глубину кристалла не имеет максимума и является монотонно убывающей функцией [6]. Необходимо учесть при этом, что изготовленные ДШ Ag—ZnSe по своим характеристикам хотя и весьма близки к идеальным, но они не являются таковыми и содержат туннельно-прозрачный для электронов промежуточный, по-видимому окисный

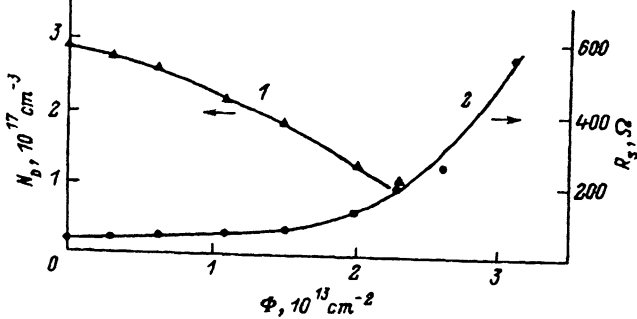


Рис. 4. Дозовая зависимость концентрации нескомпенсированных мелких доноров N_D (1) и последовательного сопротивления R_s диода Ag—ZnSe (2).

слой. Поэтому имеет место преимущественное радиационное повреждение промежуточного слоя, изменение плотности поверхностных состояний контакта и, как следствие, появление отрицательных пиков в спектре НЕСГУ. Однако с увеличением дозы облучения уменьшается величина N_D (рис. 4) и расширяется слой объемного заряда, что ведет к уменьшению относительного вклада перезарядки поверхностных уровней в сигнал НЕСГУ и к исчезновению отрицательных пиков.

Подобные аномальные спектры наблюдались и в диодах на n -Si, облученных α -частицами [7]. Авторы [7], рассмотрев возможные причины этого явления, пришли к выводу, что такая форма спектров НЕСГУ обусловлена появлением в результате облучения тонкого перекомпенсированного слоя на границе раздела p - и n -областей.

При обсуждении вопроса о природе радиационных дефектов, ответственных за обнаруженные уровни, отметим, что концентрация дефектов с уровнями $E1$ и $E2$ зависит от температуры отжига кристаллов ZnSe, возрастая с ее увеличением. Так, при 1000°C и давлении паров цинка $P_{\text{Zn}} = 1$ атм она достигает величины $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Можно утверждать, что уровни $E1$ и $E2$ как в отожженных, так и облученных кристаллах имеют одну и ту же природу и обусловлены собственными дефектами (или комплексами с их участием), возникающими при отклонении от стехиометрии в сторону избытка цинка — V_{Se} и Zn_i .

Наши данные, а также данные других авторов показывают, что в ZnSe после отжига в парах Zn [8, 14] или после объединения [13, 14] обнаруживаются электронные ловушки с энергиями ионизации $0.27 \div 0.35$ эВ. Вопрос об их природе остается пока дискуссионным. Их приписывают изолированной вакансии V_{Se} [8, 9, 14], дивакансии [10], а также связывают с комплексными центрами, состоящими из собственного дефекта и примеси [10, 12]. Из имеющихся данных можно сделать вывод о том, что за появление электронных ловушек с энергиями $0.27 \div 0.35$ эВ ответственны либо собственные дефекты, либо комплексы с их участием.

Обращает на себя внимание тот факт, что данные разных (и даже одних и тех же) авторов, касающиеся положения уровней дефектов, не полностью согласуются друг с другом. Измерение положения энергетических уровней радиационных дефектов в ZnSe, облученном электронами, дает разброс $0.21 \div 0.22$ и $0.27 \div 0.32$ эВ [14]. В [12] в разных нелегированных образцах наблюдается уровень (или уровни) с энергией $0.29 \div 0.33$ эВ.

Подобная ситуация имеет место и для уровней собственных и радиационных дефектов в GaAs и других полупроводниках [15]. Это существенно осложняет сравнение и анализ экспериментальных результатов. Можно предположить,

что разброс энергий ионизации у разных авторов вызван тем, что собственные дефекты V_{Se} и Zn_i образуют комплексы с различными остаточными примесями. Не исключено также, что в ряде случаев наблюдаются одни и те же дефекты, а разброс энергий связан с влиянием электрического поля барьера Шоттки на скорость тепловой эмиссии [16], поскольку измерения проводились на образцах с существенно различающейся концентрацией мелких доноров.

Уровни 0.40, 0.7÷0.9 эВ появляются в процессе облучения в спектре НЕСГУ как бы с некоторой задержкой после уровней $E1$ и $E2$. Их концентрация нелинейно зависит от дозы при облучении α -частицами, как и при электронном облучении [14]. Несомненно, что радиационные дефекты, создающие эти уровни, являются комплексами простых дефектов решетки.

Не обсуждая природу образующихся при облучении дырочных ловушек, можно предположить, что они обусловлены вакансиями цинка и их комплексами с остаточными примесями.

Сравнение полученных результатов с данными работы [14] показывает, что низкоомный $ZnSe$ после облучения электронами с энергией 1.9 МэВ и α -частицами имеет в основных чертах одинаковые спектры НЕСГУ, т.е. примерно один и тот же состав радиационных дефектов донорного типа. Однако облучение $ZnSe$ сравнительно низкоэнергетичными электронами (400 кэВ) приводит к образованию всего двух ловушек — с глубиной 0.32 и 0.40 эВ [13].

При облучении $ZnSe$ с α -частицами с энергией 4.5÷5.3 МэВ должны формироваться области разупорядочения [15, 17, 18]. Однако наши данные не подтверждают их наличие.

Таким образом, изучение характеристик ДШ $Ag-ZnSe$, облученных α -частицами, позволяет сделать следующие выводы.

1. При облучении $ZnSe$ создаются дефекты как донорного, так и акцепторного типа, причем последние генерируются с большей скоростью. Этот процесс сопровождается увеличением степени компенсации полупроводника с ростом дозы облучения.

2. Изменения ВАХ и ВФХ диодов при облучении обусловлены увеличением высоты барьера и ростом последовательного сопротивления ДШ вследствие образования компенсированного слоя и, по-видимому, изменения плотности поверхностных состояний.

3. Обоснована природа центров, образующихся в $ZnSe$ при облучении α -частицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] D. V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
- [2] А. П. Оконецников, Н. Н. Мельник, Ф. Ф. Гаврилов. *ФТП*, **24**, 747 (1990).
- [3] Н. Н. Мельник, А. П. Оконецников. *ПТЭ*, вып. 5, 71 (1986).
- [4] Э. Х. Родерик. *Контакты металл-полупроводник*. М.: Радио и связь (1982).
- [5] A. Broniatowski, A. Blossie, P. C. Srivastava, J. C. Bourgoin. *J. Appl. Phys.*, **54**, 2907 (1983).
- [6] С. В. Будяшкина, В. И. Звягин, В. М. Ленченко. В сб.: *Физическая химия в микроэлектронике*, 3. Красноярск (1976).
- [7] Л. С. Берман, А. М. Маляренко, А. Д. Ременюк, В. Л. Суханов, М. Г. Толстобров. *ФТП*, **22**, 844 (1988).
- [8] Y. Shirakawa, H. Kukimoto. *Sol. St. Commun.*, **34**, 359 (1980).
- [9] Y. Shirakawa, H. Kukimoto. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5859 (1980).
- [10] P. Besomi, B. W. Wessels. *J. Appl. Phys.*, **53**, 3076 (1982).
- [11] S. Satoh, K. Iqaki. *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**, 485 (1980).
- [12] K. Kosai. *J. Appl. Phys.*, **53**, 1018 (1982).
- [13] D. Verity, F. J. Bryant, J. J. Davies, J. E. Nicholls, C. G. Scott, D. Shaw. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **15**, 5497 (1982).
- [14] A. Heurtel, R. Legras, Y. Marfaing et al. *Mater. Sci. Forum.*, **10—12**, 833 (1986).
- [15] Точечные дефекты в твердых телах (под ред. Б. И. Болтакса, Т. В. Машовец, А. Н. Орлова). М. (1979).

- [16] Ж. Бургуэн, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М. (1985).
- [17] Физические процессы в облученных полупроводниках (под ред. Л. С. Смирнова). Новосибирск (1977).
- [18] Ф. П. Коршунов, Ю. В. Богатырев, В. А. Вавилов. Воздействие радиации на интегральные микросхемы. Минск (1986).

Редактор Л. В. Шаронова
