

07,13

Электронно-микроскопические исследования образования структурных дефектов в ZnS при облучении электронами с энергией 400 keV

© Ю.Ю. Логинов^{1,¶}, А.В. Брильков², А.В. Мозжерин²

¹ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

¶ E-mail: loginov@sibsau.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2016 г.)

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследованы кристаллы ZnS, выращенные из газовой фазы, и эпитаксиальные структуры ZnS/(001)GaAs, выращенные методом металлоорганической парофазной эпитаксии, после облучения *in situ* в электронном микроскопе при энергии электронов 400 keV и интенсивности $(1-4) \cdot 10^{19} e/cm^2 \cdot s$. Показано, что при облучении происходит образование мелких дислокационных петель с размерами 2.5–45 nm и плотностью $1.4 \cdot 10^{11} cm^{-2}$, а также пор и выделений новой фазы с размерами ≤ 10 nm. Выделения могут быть идентифицированы с помощью анализа муарового контраста как ZnO и ZnO₂.

1. Введение

Изучение образования структурных дефектов и изменения свойств облученных полупроводников представляет интерес как с точки зрения повышения их радиационной стойкости, так и ввиду возможности управления свойствами материалов при облучении [1–5]. Разнообразные структурные дефекты, которые формировались в большом количестве в соединениях A_2B_6 в силу низкой энергии дефекта упаковки этих материалов, являются основной причиной деградации полупроводниковых приборов.

Сульфид цинка, относящийся к группе соединений A_2B_6 , используется для регистрации заряженных частиц. Высокая эффективность излучательной рекомбинации электронов и дырок данного материала позволяет использовать его в качестве активного элемента полупроводникового лазера. Эпитаксиальные пленки ZnS пригодны для изготовления коротковолновых оптоэлектронных приборов, что создает возможность повышения плотности оптической информации [6].

Образование структурных дефектов в полупроводниках при облучении электронами можно наблюдать в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) в условиях облучения их электронами с высокой интенсивностью $\sim 10^{17} - 10^{19} e/cm^2 \cdot s$, что на несколько порядков выше интенсивностей облучения в обычных промышленных ускорителях ($\sim 10^{12} - 10^{14} e/cm^2 \cdot s$). Это означает, что на площадь, занимаемую одним атомом, падает $\sim 10^2 - 10^4$ электронов в секунду.

Образование структурных дефектов в материалах, облученных *in situ* в высоковольтном электронном микроскопе ($E \geq 1$ MeV) электронами с энергией выше пороговой энергии образования радиационных дефектов E_T ,

хорошо изучено для Si, Ge [3,7] и металлов [8–11]. Образование структурных дефектов в ZnS при облучении электронами с надпороговыми энергиями ($E > E_T$) изучено недостаточно.

Целью настоящей работы является исследование влияния электронов с энергией 400 keV ($E > E_T$) на образование структурных дефектов в ZnS.

2. Эксперимент

Исследовался *n*-ZnS, легированный галлием, с удельным сопротивлением $\rho \approx 7 \cdot 10^3 \Omega \cdot cm$. Кристаллы ZnS были выращены при 1500°C из газовой фазы с помощью модифицированного метода Пайпера и Полича. Перед исследованиями кристаллы механически и химически полировались. Для химической полировки использовался раствор НРС, состоящий из одной части пересыщенного раствора CrO₃ в H₃PO₄, нагретой до 60°C, и двух частей концентрированной кислоты HCl. Утончение образцов для электронно-микроскопических исследований проводилось обычным методом ионного травления ионами Ar⁺ с заключительным травлением ионами I⁺ от 5 до 10 min при ускоряющем напряжении 3 kV и токе 10 μA. Для полного устранения поверхностных дефектов, образующихся в результате ионного травления, в необходимых случаях тонкую фольгу подвергали химической полировке в течение 2–3 s в слабом растворе НРС.

Эпитаксиальные слои ZnS были выращены в Даремском университете (Durham University), Великобритания, методом металлоорганической парофазной эпитаксии (MOVPE) на подложках (001)GaAs при 275°C с использованием диметилцинка (CH₃)₂Zn, H₂S и H₂Se. Подложки GaAs полировались до зеркального блеска.

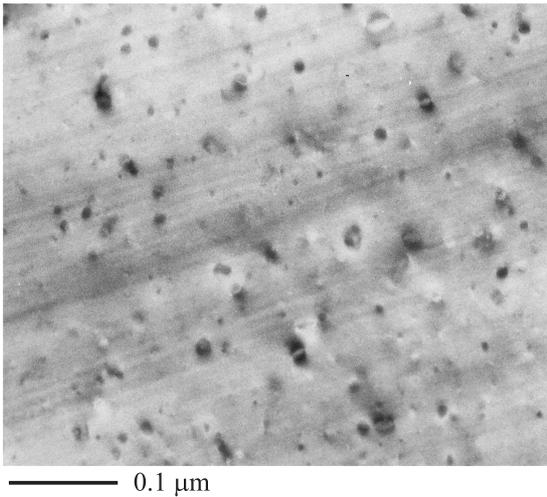


Рис. 1. ПЭМ-изображение структурных дефектов в ZnS, облученном электронами с энергией 400 keV при интенсивности $1 \cdot 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$ в течение 5 min.

ка, химически травилась в течение 20 min в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$, промывалась в деионизованной воде и прогревалась в потоке водорода в течение 15 min при 500°C непосредственно перед выращиванием эпитаксиального слоя.

Облучение тонких фольг ZnS и ZnS/GaAs электронами с энергией $E = 400 \text{ keV}$, превышающей пороговую энергию образования пар Френкеля, проводилось *in situ* в электронном микроскопе JEM-4000 EX II при интенсивностях $\sim (1-4) \cdot 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$. Электронно-микроскопические исследования проводились на приборах JEM-4000 EX II и JEM-2100.

3. Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопические исследования необлученных кристаллов ZnS показывают, что в них имеются ростовые дислокации и протяженные дефекты упаковки. Хорошо развитые параллельные полосы (страты), свидетельствующие о политипной модификации ZnS, также наблюдаются во всех случаях. Это особенно сильно проявляется, когда вектор дифракции \mathbf{g} перпендикулярен этим полосам.

Облучение ZnS электронами с энергией 400 keV *in situ* в ПЭМ сопровождается формированием мелких дислокационных петель. На рис. 1 показано образование дислокационных петель в ZnS после облучения электронами в течение 5 min. Размеры дислокационных петель составляют 2.5–45 nm, плотность $1.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Страты, характерные для политипной модификации кристаллов ZnS, также хорошо видны в виде параллельных линий. Перед электронным облучением приповерхностные слои ZnS были очищены от дефектов в результате химической полировки в разбавленном растворе НРС.

Дальнейшее облучение электронами ZnS сопровождается ростом, трансформацией, сокращением и перемещением петель, образованием новых петель, а затем формированием пор. Снимок с высоким разрешением (рис. 2) демонстрирует на атомном уровне образование, сокращение дислокационных петель и формирование пор в ZnS после облучения. При этом в построении изображения было использовано не менее 20 дифрагированных пучков. На рис. 2, a показан снимок дислокационной петли „plan view“ с высоким разрешением. На рис. 2, b, c показано то же место после облучения через 5 и 15 min соответственно. Видно сокращение дислокационной петли (рис. 2, b) и образование пор (рис. 2, c), которые формируются в результате скопления вакансий, что свидетельствует о дальнейшей декомпозиции материала под воздействием электронного облучения. При этом сохраняется кристаллическая структура материала, о чем свидетельствует электронограмма, полученная для этого же места образца и приведенная в верхнем правом углу рис. 2, c.

Типичными дефектами в пленках ZnS, выращенных на подложках (001)GaAs, являются дислокации, дефекты упаковки и микродвойники [12].

Гетеросистема ZnS/GaAs характеризуется высоким параметром несоответствия решеток эпитаксиального слоя и подложки. Параметр несоответствия f гетеросистемы ZnS/GaAs равен 4.5%. Эпитаксиальные системы с высоким параметром несоответствия решеток ($f > 2\%$) характеризуются содержанием большой плотности прорастающих в эпитаксиальную пленку дислокаций. При этом эпитаксиальная пленка ZnS испытывает напряжение растяжения. Это является причиной формирования экстраплоскостей дислокаций несоответствия в пленке ZnS на границе ZnS/GaAs, что можно видеть на снимках с высоким разрешением. Как правило, 60° дислокации являются основным типом дислокаций несоответствия в ZnS/GaAs.

Облучение границы раздела ZnS/GaAs электронным пучком с энергией 400 keV демонстрирует, что при указанных условиях облучения в слое ZnS происходят значительные структурные нарушения, в то время как в GaAs изменений еще не наблюдается даже на снимках с высоким разрешением (рис. 3). Такая же закономерность имела место при облучении границы раздела ZnS/GaAs электронным пучком с энергией 100 keV ($E < E_T$) в ПЭМ [1].

При облучении ZnS/GaAs электронами с энергией 400 keV наблюдается трансформация прорастающих в эпитаксиальный слой дислокаций, а также формирование пор и мелких частиц новой фазы с размерами $\leq 10 \text{ nm}$ с характерным муаровым контрастом. Микродвойники, наклонные к поверхности раздела пленка–подложка, практически не изменяются при данных условиях облучения. Изменение (разрушение) микродвойников возможно только при больших временах облучения ($> 30 \text{ min}$), когда процесс декомпозиции ZnS практически завершается, что хорошо согласуется

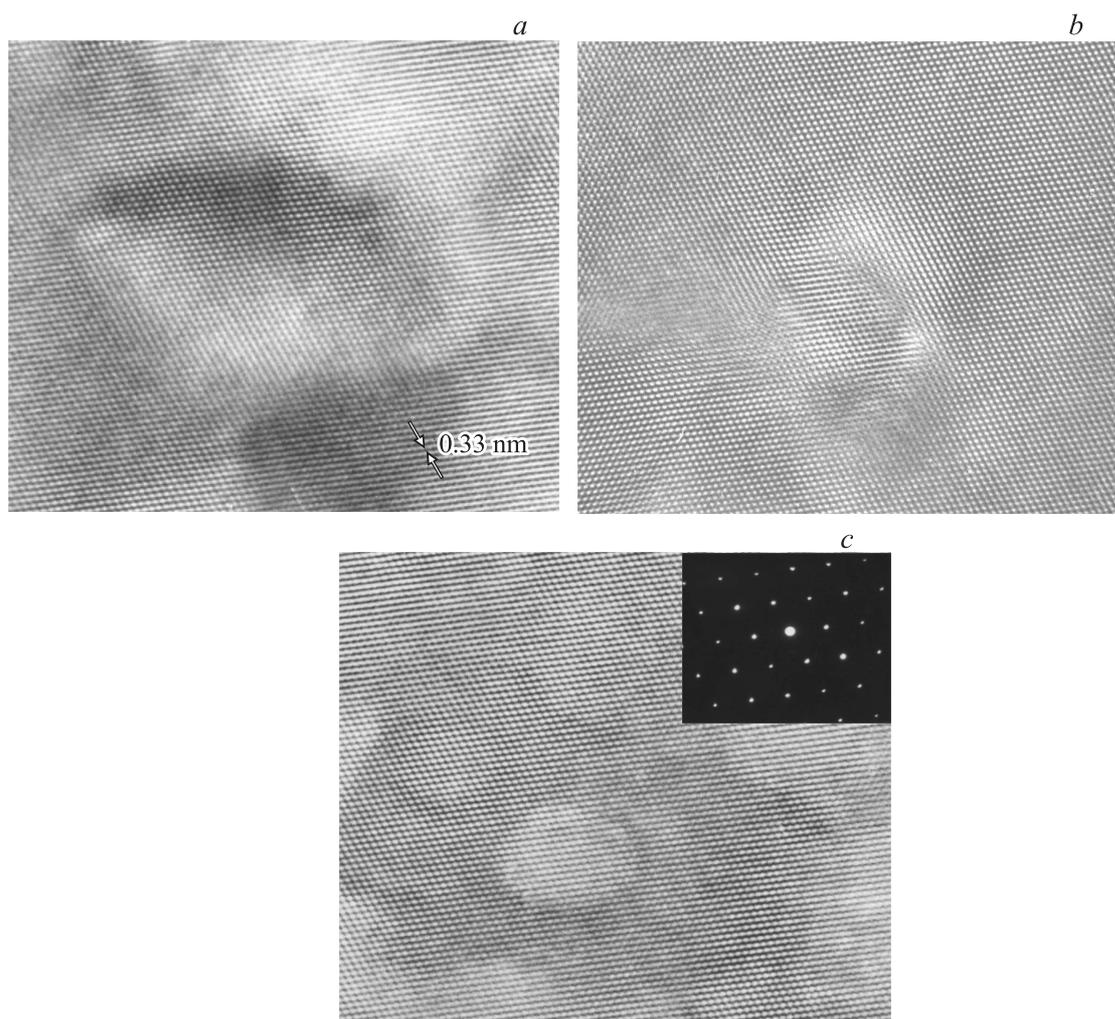


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения с высоким разрешением одного и того же места ZnS после облучения электронами с энергией 400 keV при интенсивности $4 \cdot 10^{19} e/cm^2 \cdot s$. *a* — сформировавшаяся дислокационная петля, *b, c* — последующее облучение в течение 5 и 15 min соответственно. Ось зоны $\langle 110 \rangle$.

с закономерностью декомпозиции ZnS, обнаруженной ранее при облучении этого соединения электронами с энергией 100 keV [13].

Формирование современных полупроводниковых приборов ультрамалых размеров требует контроля не только наличия и плотности дефектов типа дислокаций, дислокационных петель, дефектов упаковки и микродвойников, но и контроля дефектов с размерами ≤ 10 nm. Как было показано ранее, формирование новой фазы таких размеров в материалах A_2B_6 возможно под воздействием электронов и ионов [13,14].

Как правило, микроанализ частиц таких размеров технически затруднен. Однако использование техники муарового контраста, формирующегося от частиц на снимках с высоким разрешением, позволяет в определенных случаях установить химический состав этих частиц. При этом период муарового контраста D , возникающий при повороте решеток с параметрами d_1 и d_2 на угол α , можно определить в соответствии с [15].

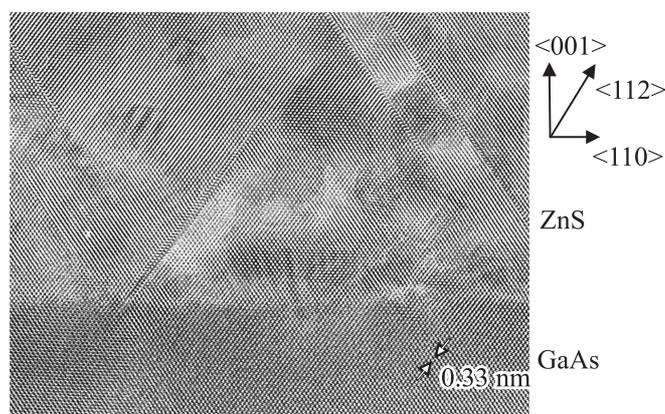


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение с высоким разрешением поперечного сечения гетероструктуры $\{100\}ZnS/\{100\}GaAs$, выращенной методом MOVPE, после 15 min облучения в ПЭМ электронами с энергией 400 keV при интенсивности $4 \cdot 10^{19} e/cm^2 \cdot s$.

В результате анализа мелких выделений, формирующихся в кристаллах ZnS, облученных электронами с энергией 400 keV, обнаружено, что мелкие выделения с характерным муаровым контрастом могут быть идентифицированы как фаза ZnO и ZnO₂, что согласуется с ранее полученными результатами [1,14]. Формирование окислов цинка при электронном облучении может быть обусловлено преимущественным удалением атомов аниона под воздействием электронного пучка [16].

4. Заключение

Методами просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что облучение кристаллов ZnS электронами с энергией 400 keV сопровождается образованием дислокационных петель, дальнейшим сокращением и перемещением петель, формированием пор и выделений новой фазы с размерами ≤ 10 nm, которая может быть идентифицирована с помощью анализа муарового контраста как ZnO и ZnO₂. Закономерности формирования структурных дефектов в ZnS могут быть использованы для решения задач управления типом, плотностью и пространственным распределением дефектов кристаллического строения, что важно для реализации предельных параметров устройств микроэлектроники.

Список литературы

- [1] Ю.Ю. Логинов, П. Браун, К. Дьюроуз. Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках A₂B₆. Логос, М. (2003). 304 с.
- [2] В.В. Козловский, А.А. Лебедев, Е.В. Богданова, Н.В. Середова. ФТП **49**, 1198 (2015).
- [3] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. Van Landuyt, J. Vanhellefont. Phys. Status Solidi A **171**, 147 (1999).
- [4] О.Г. Грушка, В.Т. Маслюк, С.М. Чупыра, О.М. Мыслюк, С.В. Биличук, И.И. Заболоцкий. ФТП **46**, 327 (2012).
- [5] S. Lavagne, C. Levade, G. Vanderschaeve. Mater. Sci. Eng. B **128**, 1 (2006).
- [6] M. Heuken. J. Cryst. Growth **146**, 570 (1995).
- [7] M. Hirata, M. Kiritani. Physica B + C **116**, 616 (1983).
- [8] K. Nakai, C. Kinoshita, Y. Muroo, S. Katajima. Phil. Mag. A **48**, 215 (1983).
- [9] K. Urban. Phys. Status Solidi A **56**, 157 (1979).
- [10] В.М. Лазаренко, Ю.М. Платов, М.И. Плетнев. ФММ **50**, 164 (1989).
- [11] H. Abe, T. Ishizaki, F. Li, S. Kano, Y. Li, Y. Satoh, T. Nagase, H. Yasuda. Mater. Trans. **55**, 423 (2014).
- [12] П.Д. Браун, Ю.Ю. Логинов, У.М. Стоббс, К.Дж. Хамфрейс. ФТТ **38**, 284 (1996).
- [13] Yu.Yu. Loginov, P.D. Brown. Phys. Status Solidi A **132**, 323 (1992).
- [14] Y.Y. Loginov, P.D. Brown, C.J. Humphreys. Microsc. Semicond. Mater. **146**, 431 (1995).
- [15] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшлы, М. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Мир, М. (1967). 574 с.
- [16] N. Thangaraj, B. Wessels. J. Appl. Phys. **67**, 1535 (1990).