

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ZNS ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ С
ЭНЕРГИЕЙ 400 КЭВ**

Ю.Ю. Логинов¹, А.В. Брильков², А.В. Мозжерин²

¹ Сибирский государственный аэрокосмический университет,

Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,

Красноярск, Россия

E-mail: loginov@sibsau.ru

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовали кристаллы ZnS, выращенные из газовой фазы, и эпитаксиальные структуры ZnS/(001)GaAs, выращенные методом металл-органической паро-фазовой эпитаксии (MOVPE), после облучения *in situ* в электронном микроскопе с энергией электронов 400 keV и интенсивностью $(1 - 4) \cdot 10^{19}$ e/cm²·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, размерами ≤ 10 nm. Выделения могут быть идентифицированы из 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 возможности управления свойствами материалов при облучении [1-5]. Структурные дефекты, которые образуются в большом количестве и разнообразии видов в соединениях A_2B_6 в силу низкой энергии дефекта упаковки (SFE) 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 повысить плотность оптической информации [6].

Образование структурных дефектов в полупроводниках при облучении электронами возможно 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 выше на несколько порядков 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 электронами с энергией выше пороговой энергии образования радиационных дефектов ($E_{\text{п}}$) при облучении *in situ* в высоковольтном электронном микроскопе ($E \geq 1$ MeV), хорошо изучено для Si, Ge [3,7] и металлов [8-11]. Образование структурных дефектов в ZnS при облучении электронами с надпороговыми энергиями ($E > E_{\text{п}}$) изучено недостаточно.

Целью работы являлось исследование влияния электронов с энергией 400 keV ($E > E_{\text{п}}$) на образование структурных дефектов в ZnS.

2. Экспериментальная часть

Исследовали n-ZnS, легированный галлием, с удельным сопротивлением $\rho \approx 7 \cdot 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Кристаллы ZnS были выращены при $1500 \text{ } ^\circ\text{C}$ из газовой фазы, используя модифицированный метод Пайпера и Полича. Перед исследованиями кристаллы были механически и химически полированы. Для химической полировки использовали раствор НРС, состоящий из одной части пересыщенного раствора CrO_3 в H_3PO_4 , нагретой до $60 \text{ } ^\circ\text{C}$, и двух частей концентрированной кислоты HCl . Утончение образцов для электронно-микроскопических исследований проводили обычным методом ионного травления ионами Ag^+ 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 секунд в слабом растворе НРС.

Эпитаксиальные слои ZnS были выращены методом MOVPE на подложках (001)GaAs в Великобритании при $275 \text{ } ^\circ\text{C}$, используя диметилцинк $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$, H_2S и H_2Se . При этом ZnS был легирован Mn до 0.1% в процессе выращивания. Подложки GaAs были полированы до зеркального блеска, химически протравлены в течение 20 min в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 5:1:1$, промыты в деионизованной воде и прогреты в потоке водорода в течение 15 min при $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ непосредственно перед выращиванием эпитаксиального слоя.

Облучение тонких фольг ZnS и ZnS/GaAs электронами с энергией, превышающей пороговую энергию образования пар Френкеля, при $E = 400 \text{ keV}$ проводили *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 проводили 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 проявляется, когда вектор дифракции 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 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 HPC.

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 тоже 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 с этого же места образца и приведенная в верхнем правом углу рис. 2,с.

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, 60^0 -е 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 каких либо изменений еще не наблюдается даже на снимках с высоким разрешением (рис. 3). Такая же закономерность наблюдалась при облучении границы раздела ZnS/GaAs электронным пучком с энергией 100 keV ($E < E_{\Pi}$) в ПЭМ [1].

При облучении ZnS/GaAs электронами с энергией 400 keV наблюдается трансформация прорастающих в эпитаксиальный слой дислокаций, формирование пор и мелких частиц новой фазы размерами ≤ 10 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 min), когда процесс декомпозиции ZnS практически завершается, что хорошо согласуется 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 также контроля дефектов 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, определить 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].

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, образованием пор и выделений новой фазы размерами ≤ 10 nm, которая может быть идентифицирована из 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. Физика и техника полупроводников **49**, 1198 (2015).
- [3] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. Van Landuyt, J. Vanhellefont. Phys. Stat. Sol. (a) **171**, 147 (1999).
- [4] О.Г. Грушка, В.Т. Маслюк, С.М. Чупыра, О.М. Мыслюк, С.В. Биличук, И.И. Заболоцкий. Физика и техника полупроводников **46**, 327 (2012).
- [5] S. Lavagne, C. Levade, G. Vanderschaeve. Mater. Science and Engineering: B **128**, 1 (2006).
- [6] M. Heuken. J. Cryst. Growth **146**, 570 (1995).
- [7] M. Hirata, M. Kiritani. Physica **116B**, 616 (1983).
- [8] K. Nakai, C. Kinoshita, Y. Muroo, S. Katajima. Phil. Mag. A. **48**, 215 (1983).
- [9] K. Urban. Phys. Stat. Sol.(a) **56**, 157 (1979).

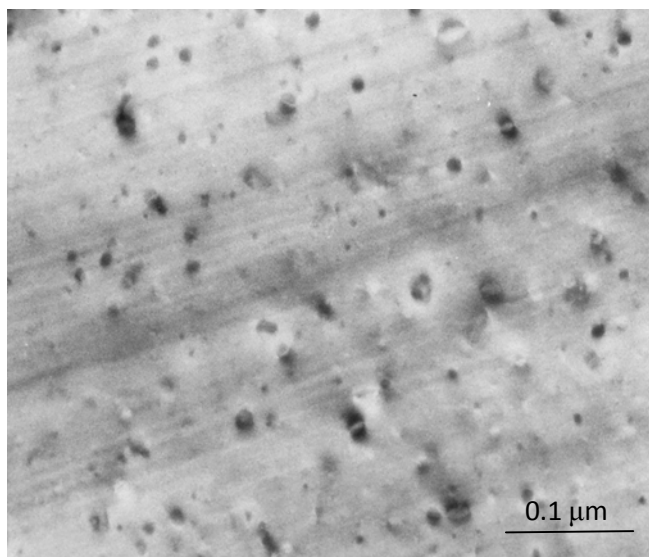
- [10] В.М. Лазаренко, Ю.М. Платов, М.И. Плетнев. Физ. металлов и металловедение **50**, 164 (1989).
- [11] H. Abe1, T. Ishizaki, F. Li, S. Kano, Y. Li, Y. Satoh, T. Nagase, H. Yasuda. Materials Transactions **55**, 423 (2014).
- [12] П.Д. Браун, Ю.Ю. Логинов, У.М. Стоббс, К.Дж. Хамфрейс. ФТТ **38**, 284 (1996).
- [13] Yu.Yu. Loginov, P.D. Brown. Phys. Stat. Sol. (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. Пэшли, М. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Мир, М. (1967). 574 с.
- [16] N. Thangaraj, B. Wessels. J. Appl. Phys. **67**, 1535 (1990).

Подписи:

Логинов Юрий Юрьевич, 660018, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 10, кв. 64, Сибирский государственный аэрокосмический университет, т.: (391)-2629594.
E-mail: loginov@sibsau.ru (вести переписку).

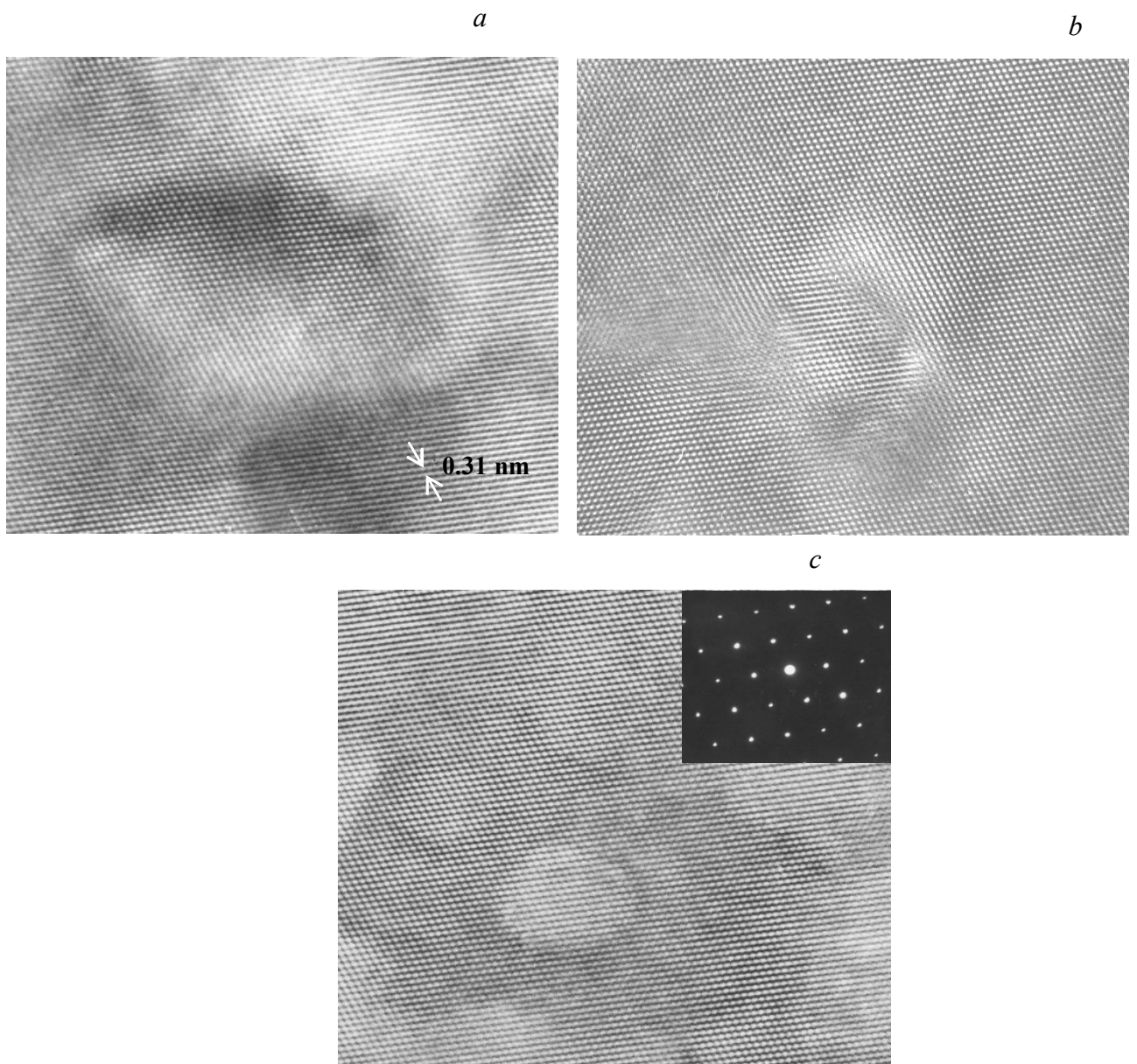
Брильков Анатолий Васильевич, г. Красноярск, ул. 60-лет Октября, д.43, кв.19, Сибирский федеральный университет, т.: (391)-2062316. E-mail: abrilkov@sfu-kras.ru

Мозжерин Александр Владимирович, г. Красноярск, ул. Калинина, д.17, кв.335, Сибирский федеральный университет, т.: (391)-2062316.
E-mail: amozzherin@sfu-kras.ru



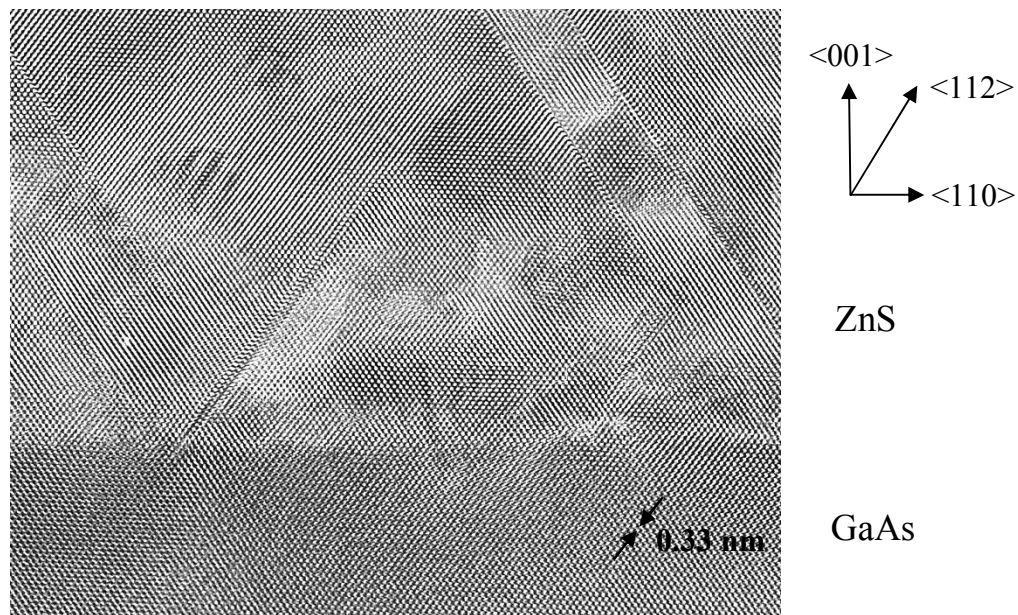
Ю.Ю. Логинов, А.В. Брильков, А.В. Можжерин. Электронно-микроскопические исследования образования структурных дефектов в ZnS при облучении электронами с энергией 400 кэВ.

Рис.1.



Ю.Ю. Логинов, А.В. Брильков, А.В. Мозжерин. Электронно-микроскопические исследования образования структурных дефектов в ZnS при облучении электронами с энергией 400 кэВ.

Рис.2.



Ю.Ю. Логинов, А.В. Брильков, А.В. Мозжерин. Электронно-микроскопические исследования образования структурных дефектов в ZnS при облучении электронами с энергией 400 кэВ.

Рис.3.

Подписи к рисункам

к статье: Ю.Ю. Логинов, А.В. Брильков, А.В. Мозжерин. Электронно-микроскопические исследования образования структурных дефектов в ZnS при облучении электронами с энергией 400 кэВ

Рис. 1. ПЭМ изображение структурных дефектов в ZnS, облученном электронами с энергией 400 keV, интенсивностью $1 \cdot 10^{19}$ e/cm²·s в течение 5 min.

Рис. 2. ВРЭМ - изображение одного и того же места ZnS после облучения электронами с энергией 400 keV и интенсивностью $4 \cdot 10^{19}$ e/cm²·s. Время облучения: через 5 min (*b*) и 15 min (*c*). Ось зоны <110>.

Рис. 3. ВРЭМ - изображение поперечного сечения гетероструктуры {100}ZnS/{100}GaAs, выращенной методом MOVPE, после 15 min облучения электронами ПЭМ с энергией 400 keV и интенсивностью $4 \cdot 10^{19}$ e/cm²·s.