

09,03

## Изменение структуры и люминесцентных свойств пленок ZnSe и ZnCdSe при облучении электронным пучком

© В.А. Кравец, Е.В. Дементьева, А.А. Ситникова, И.В. Седова, М.В. Загорянская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladislav2033@yandex.ru

Поступила в Редакцию 7 октября 2021 г.

В окончательной редакции 7 октября 2021 г.

Принята к публикации 10 октября 2021 г.

Исследовались слои ZnSe и ZnCd<sub>x</sub>Se ( $x \sim 0.32-0.35$ ), выращенные на подложках GaAs (001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Изучалось влияние электронного пучка на изменения кристаллической структуры изучаемых образцов и люминесцентные свойства. Исследования проводились методами катодоллюминесценции, просвечивающей электронной микроскопии и методом рентгеноспектрального микроанализа.

Установлено, что в результате облучения образцов в просвечивающем электронном микроскопе происходит отжиг дефектов упаковки, сопровождаемый образованием преципитатов ZnO с гексагональной кристаллической структурой. Облучение образцов в катодоллюминесцентной установке приводит к уменьшению интенсивности катодоллюминесценции исследуемых слоев ZnSe и ZnCd<sub>x</sub>Se из-за радиационно-стимулированных процессов деградации.

**Ключевые слова:** точечные дефекты, облучение электронным пучком, катодоллюминесценция, структурные изменения.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51934.219

### 1. Введение

Полупроводниковые лазеры на основе ZnSe, излучающие в сине-зеленом спектральном диапазоне востребованы во многих областях науки и техники — телевидении, освещении, оптоэлектронике, лазерных навигационных системах, качественной цветной печати и др. [1].

Главная проблема получения инжекционного синезеленого лазера связана с трудностями легирования *p*-типа широкозонных полупроводников A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> из-за термодинамической нестабильности азотного акцептора [2], которая приводит к быстрой деградации лазерного диода и, соответственно, малому сроку службы прибора.

В связи с этим, повышенное внимание уделялось разработке альтернативных путей получения лазерной генерации, не требующих *p*–*n*-перехода и омических контактов, а именно созданию синезеленых полупроводниковых лазерных конвертеров A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>/A<sup>3</sup>N [3,4] и полупроводниковых лазеров A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> с электронно-лучевой накачкой (ПЛЭН) [5]. В последних исследованиях значения рабочей энергии электронов, требуемой для их работы при комнатной температуре были снижены до 4–10 keV, была получена генерация при рекордно низких значениях пороговой плотности тока пучка электронов — около 0.5 A/cm<sup>2</sup> [6], а использование лазерной сборки позволило получить импульсы излучения мощностью более 600 W [7]. Была продемонстрирована возможность работы ПЛЭН в течение нескольких часов без уменьшения выходной мощности, и показано, что, по всей видимости, именно количество дефектов в исходной гетероструктуре является фактором, определяющим

срок службы лазеров [8]. В связи с этим исследования результатов воздействия электронного пучка на отдельные слои ZnSe и ZnCdSe, являющиеся базовыми в лазерных гетероструктурах, является актуальным.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса деградации слоев ZnSe и ZnCd<sub>x</sub>Se ( $x \sim 0.32-0.35$ ) толщиной  $\sim 1$  мкм при облучении электронным пучком. Дана оценка влияния процесса деградации на люминесцентные свойства материала.

### 2. Образцы и методы исследования

Слои ZnSe (№ 688) и ZnCdSe (№ 707 и № 713) кубической структуры типа цинковой обманки (сфалерита), были получены методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложках GaAs (001) с использованием буферного слоя GaAs в двухкамерной установке МПЭ (SemiTeq, Россия). Пленки исследовались методами локальной катодоллюминесценции (КЛ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Структурное совершенство образцов исследовалось методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения в режиме светлого поля на электронных микроскопах JEM-2100F (Jeol) и EM 420 (Philips). Были подготовлены образцы в геометрии поперечного сечения. Образцы были утонены при травлении ионами Ag<sup>+</sup>. Далее исследование образцов состояло из 3 этапов.

1. Методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения были получены изображения исходных образцов при

малых токах ( $I = 1$  nA) электронного пучка. Режим пучка подбирался таким образом, чтобы избежать видимых изменений свойств исследуемого слоя.

2. Затем ранее исследованные области дополнительно облучались в ПЭМ электронным пучком (ток пучка  $I = 25-100$  nA), при котором происходили видимые оператору процессы деградации образца (появление включений, изменение количества дефектов упаковки).

Облучения образцов № 688 и 713 проводилось в микроскопе JEM-2100F (Jeol) при следующих параметрах электронного пучка: ток — 100 nA, энергия — 100 keV, радиус пучка — 1 мкм. Облучение образца № 707 проводилось в микроскопе EM 420 (Philips), режим облучения: энергия электронов — 200 keV, ток — 25 nA, радиус пучка — 1 мкм.

3. Далее были получены ПЭМ-изображения облученных областей при малых токах электронного пучка ( $I = 1$  nA).

Катодолуминесцентные исследования и рентгеноспектральный микроанализ образцов проводились на рентгеноспектральном микроанализаторе САМЕВАХ производства фирмы Самеса, оснащенный четырьмя рентгеновскими спектрометрами и оптическими спектрометрами оригинальной конструкции [9]. Данный прибор позволяет получать спектры КЛ и измерять состав материала в области размером  $\sim 1$  мкм.

Исследования свойств образцов методом КЛ проводились как при комнатной температуре (300 K), так и при температуре жидкого азота (77 K), при следующих характеристиках электронного пучка: энергия электронов — 10 keV, ток электронного пучка — 100 nA, радиус электронного пучка — 2 мкм. Спектры КЛ облучаемой области регистрировались с интервалами 4–5 min при общей длительности облучения образца 20 min, при этом регистрация спектра составляла 2 min.

Измерения состава как исходных образцов, так и образцов после облучения электронным пучком проводились методом РСМА при энергии электронов 10 keV, поглощенном токе 15 nA и радиусе электронного пучка 2 мкм. В качестве эталонов использовались пленки ZnSe и CdSe. Глубина проникновения электронного пучка для структур ZnSe/GaAs и ZnCdSe/GaAs при энергии электронов 10 keV не превышала толщину исследуемых пленок.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждения

#### 3.1. Исследование исходных пленок

На рис. 1 представлены спектры КЛ образцов № 688, 713 и 707 полученные при комнатной температуре в первые две минуты облучения электронным пучком. Следует отметить, что за данный интервал времени существенных изменений спектров КЛ отмечено не было.

В спектрах КЛ (рис. 1) наблюдаются полосы собственной краевой люминесценции пленок (далее „краевые

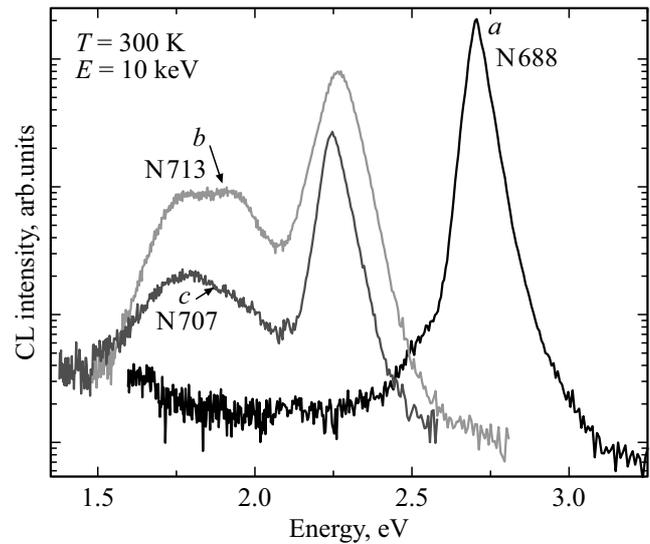


Рис. 1. Спектры КЛ-образцов, полученные в первые две минуты облучения электронным пучком в полулогарифмическом масштабе: а) ZnSe № 688, б) ZnCdSe № 713 и в) ZnCdSe № 707.

полосы“) с максимумами в области 2.7 eV (№ 688), 2.29 eV (№ 713) и 2.26 eV (№ 707). Наряду с ними в образцах № 713 и 707 наблюдаются полосы, связанные с люминесценцией точечных дефектов (далее „широкие полосы“) в области от 1.5 до 2 eV. Положение максимума данной полосы в КЛ-спектре образца № 707 наблюдалось в области 1.83 eV. У образца № 713 широкая полоса представляла собой дуплет с двумя максимумами 1.78 и 1.91 eV, что значительно отличается от спектра образца № 707. В литературе данные полосы связывают с комплексами точечных дефектов с участием вакансий [10], что соответствует переходу донор — двухзарядная вакансия цинка ( $D-V_{Zn-2}$ ), который описан в работе [11].

На рис. 2, а, б, в представлены светлопольные изображения исходных образцов, полученные методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения. С помощью этих изображений была проведена оценка концентрации наблюдаемых дефектов упаковки и определена толщина исследуемых пленок. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

ПЭМ-изображение образца № 688 представлено на рис. 2, а. Концентрация наблюдаемых дефектов упаковки менее  $1 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>. При этом наблюдается массив темных включений, контраст которых характерен для мелких преципитатов, которые не отражаются на картине электронной дифракции рис. 3, а. На картине микродифракции отчетливо видны дифракционные рефлексы, соответствующие только соединению ZnSe.

На изображении в геометрии поперечного сечения образцов № 713 и 707 отчетливо видны дефекты упаковки (рис. 2, б, в), зарождающиеся на гетероэпитакциальном интерфейсе ZnSe/GaAs. Концентрация наблюдаемых дефектов упаковки  $\sim 2 \cdot 10^8$  и  $\sim 4 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup> соответ-

**Таблица 1.** Результаты исследования пленок методами РСМА, КЛ и ПЭМ

Образец	Толщины слоев, nm	Концентрация наблюдаемых дефектов упаковки, $\text{cm}^{-2}$	Состав пленок, полученный методом РСМА	Положение максимума краевой полосы (300 К), eV	Положение максимума полосы, связанной с точечными дефектами (300 К), eV
№ 688	870	$< 1 \cdot 10^7$	ZnSe	2.7	—
№ 713	890	$\sim 2 \cdot 10^8$	$\text{Zn}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Se}$	2.29	1.78 1.91
№ 707	600	$\sim 4 \cdot 10^8$	$\text{Zn}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Se}$	2.26	1.77

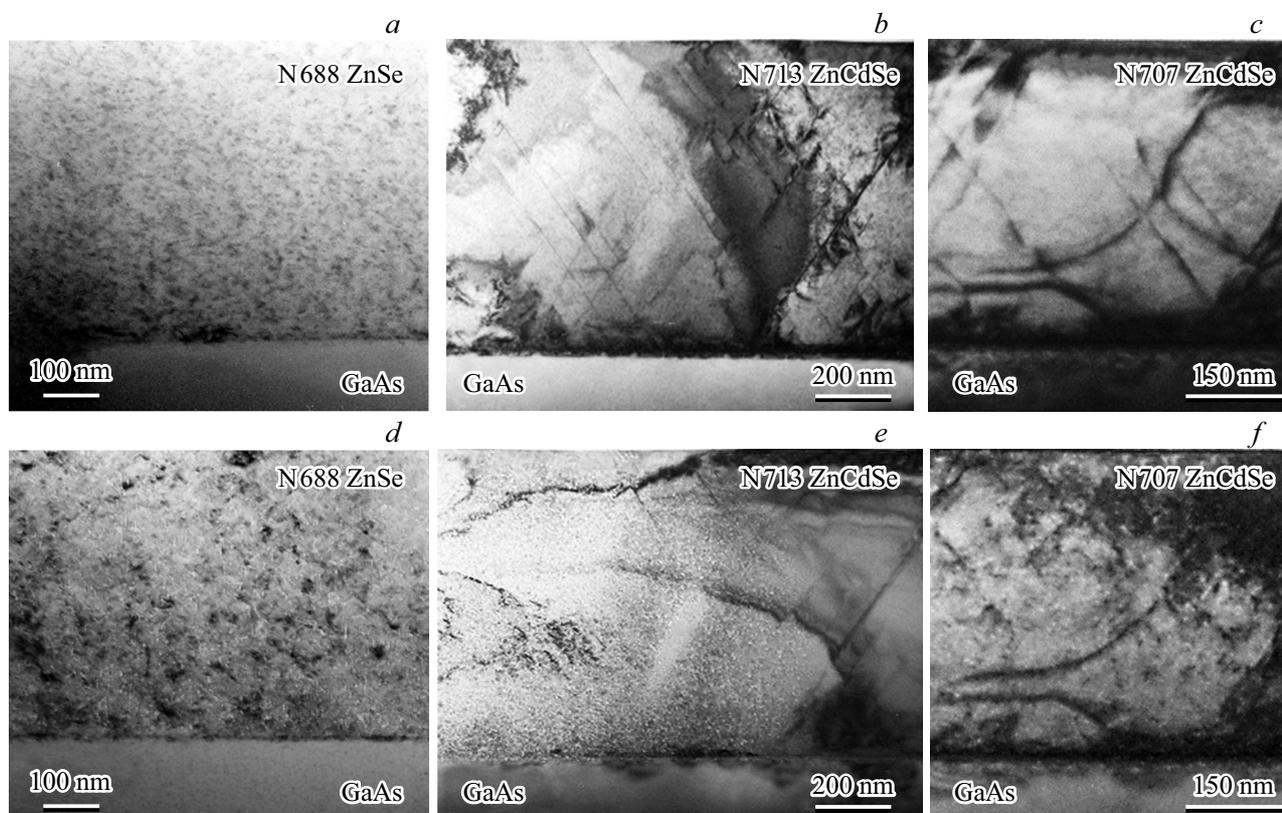
ственно. Состав слоев ZnCdSe определялся методом РСМА в 5–10 точках, выбранных случайным образом. Исследования показали, что пленки однородны по составу.

### 3.2. Облучение электронным пучком с энергией 100 и 200 keV

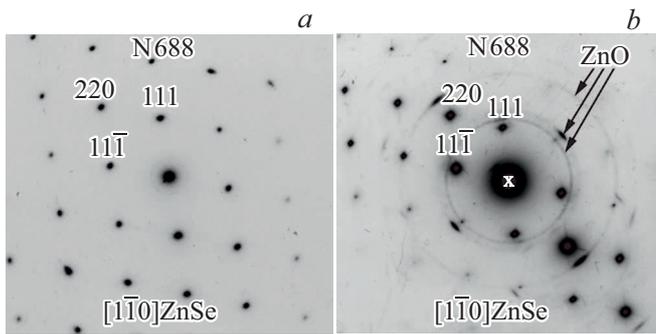
На рис. 2 представлены полученные в одной и той же области светлопольные ПЭМ-изображения образцов до облучения электронным пучком (рис. 2, *a, b, c*) и после облучения (рис. 2, *d, e*). электронным пучком с энергией 100 keV (№ 688, 713) и 200 keV (№ 707).

После облучения образца № 688 на ПЭМ-изображении появляются более крупные включения (рис. 2, *d*), чем те, которые были видны до облучения (рис. 2, *a*). При сравнении изображения исходного (рис. 2, *b, c*) и облученного (рис. 2, *e, f*) образцов № 713 и 707 видно, что после облучения контраст, связанный с дефектами упаковки, исчезает, и появляются темные включения — преципитаты. По данным микродифракции преципитаты, возникающие во всех образцах после облучения, являются гексагональными включениями ZnO (рис. 3, *b*).

Так же после облучения во всех образцах появились светлые включения с контрастом характерным для пор.



**Рис. 2.** ПЭМ-изображения до облучения образцов: *a*) — № 688, *b*) — № 713, *c*) — № 707; ПЭМ-изображения образцов после облучения электронным пучком: *d*) — № 688, *e*) — № 713, *f*) — № 707. Изображения были получены при энергии электронного пучка 100 keV для образцов № 688 и № 713 и 200 keV для образца № 707, плотность тока в обоих случаях был порядка  $I \sim 1$  нА.



**Рис. 3.** *a)* микродифракция области образца № 688 до облучения в ПЭМ, *b)* микродифракция облученной области образца № 688.

Таким образом, облучение образцов в условиях высокой плотности мощности электронного пучка с энергиями 100 и 200 keV привело к уменьшению количества дефектов упаковки в эпитаксиальных слоях. При этом данный процесс сопровождается образованием пор и гексагональных преципитатов оксида цинка в исследуемых слоях.

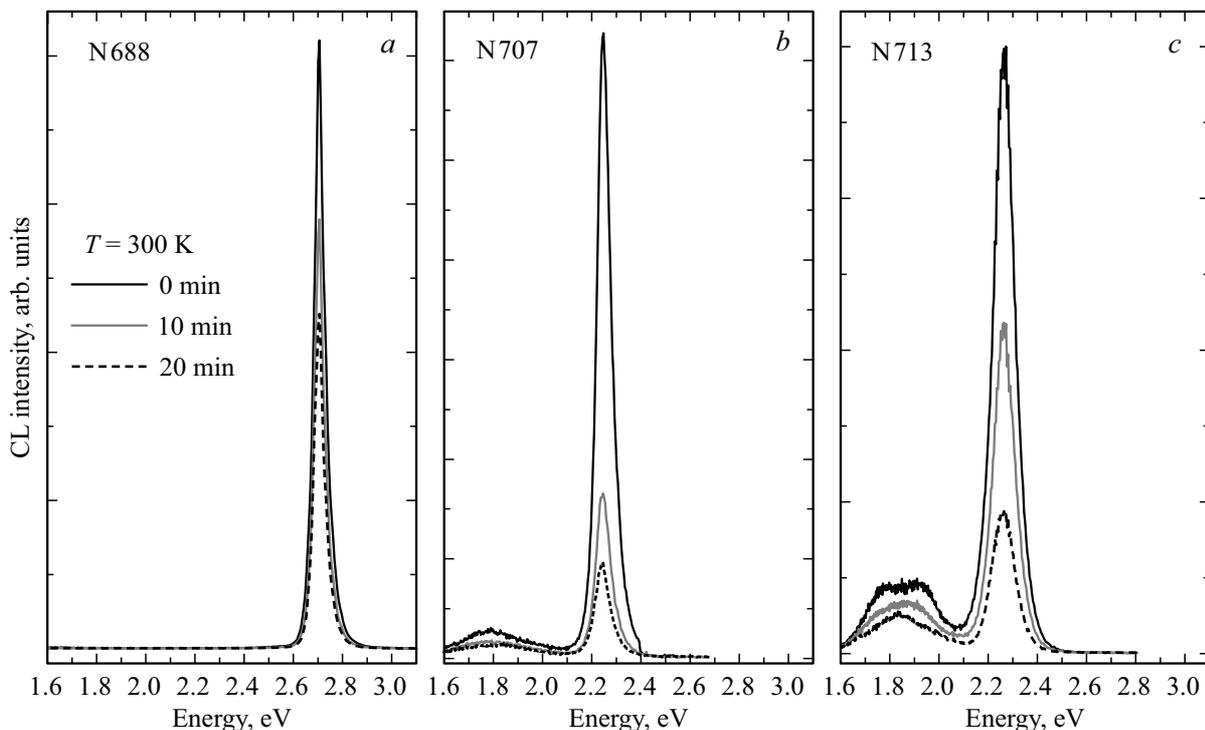
### 3.3. Облучение электронным пучком с энергией 10 keV

На рис. 4 представлены спектры КЛ всех образцов, полученные во время облучения при больших токах электронного пучка  $I = 100$  nA. В ходе облучения при

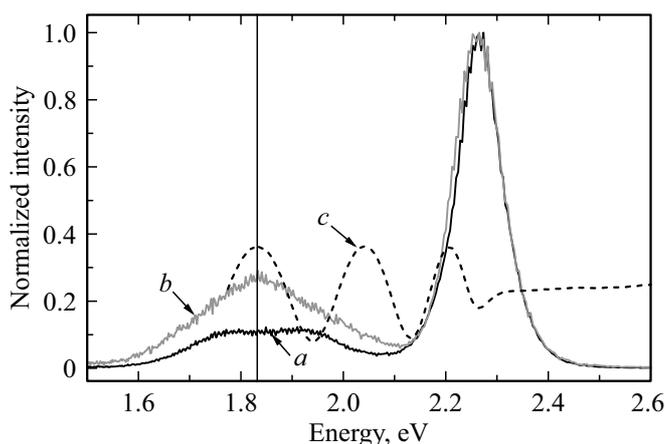
комнатной температуре во всех образцах значительно уменьшается интенсивность КЛ. Также стоит отметить, что состав образцов в процессе облучения не изменялся при точности определения  $\pm 1\%$  rel., т. е. испарение Se не наблюдалось.

Уменьшение интенсивности КЛ может быть связано как с процессом деградации пленок, так и с нарастанием контаминационной углеводородной пленки, подробно исследованной в работе [12]. Методом атомно-силовой микроскопии была измерена толщина контаминационной пленки, образовавшейся на образце после 20 min облучения электронным пучком. Средняя толщина ее составила величину  $\sim 50$  nm. Согласно работе [13] пленка такой толщины имеет поглощение интенсивности излучения  $\sim 30\%$  при 2.7 eV,  $\sim 20\%$  при 2.25 eV, и  $\sim 10\%$  интенсивности при 1.84 eV. В нашем случае это означает, что поглощение в области краевых полос не превышает 30% общей интенсивности, а поглощение в области широких полос не больше 10%. Поэтому, можно предположить, что наблюдаемое уменьшение интенсивности КЛ связано не только с образованием контаминационной пленки.

Как видно на рис. 4, наблюдается существенное изменение формы широкой полосы при облучении образца № 713 при комнатной температуре. В ходе облучения электронным пучком в спектре КЛ образца № 713 дуплет с двумя максимумами преобразуется в одну широкую полосу с максимумом в 1.85 eV (рис. 5). Для образца № 713 были получены спектры отражения, в последствие пересчитанные в спектры поглощения (рис. 5).

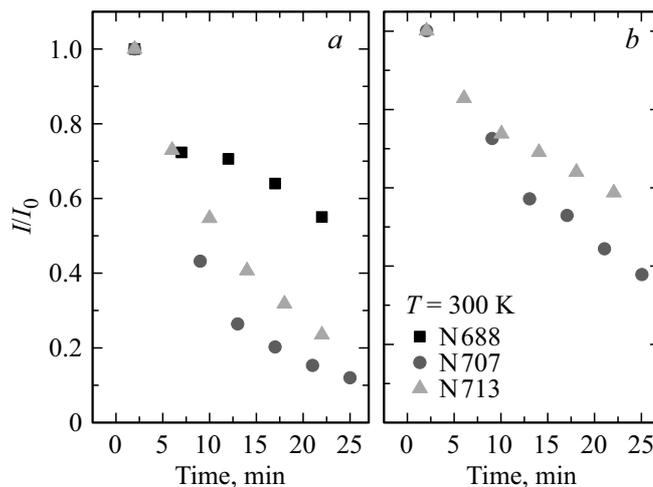


**Рис. 4.** Спектры КЛ, полученные в процессе облучения электронным пучком образцов *a)* ZnSe № 688, *b)* ZnCdSe № 707 и *c)* ZnCdSe № 713 при температуре  $T = 300$  K. На рисунке указано время облучения образца (0, 10, 20 min).



**Рис. 5.** *a)* спектр КЛ-образца № 713 без предварительного облучения, *b)* спектр КЛ-образца № 713 после 20 min облучения и *c)* спектр поглощения образца № 713.

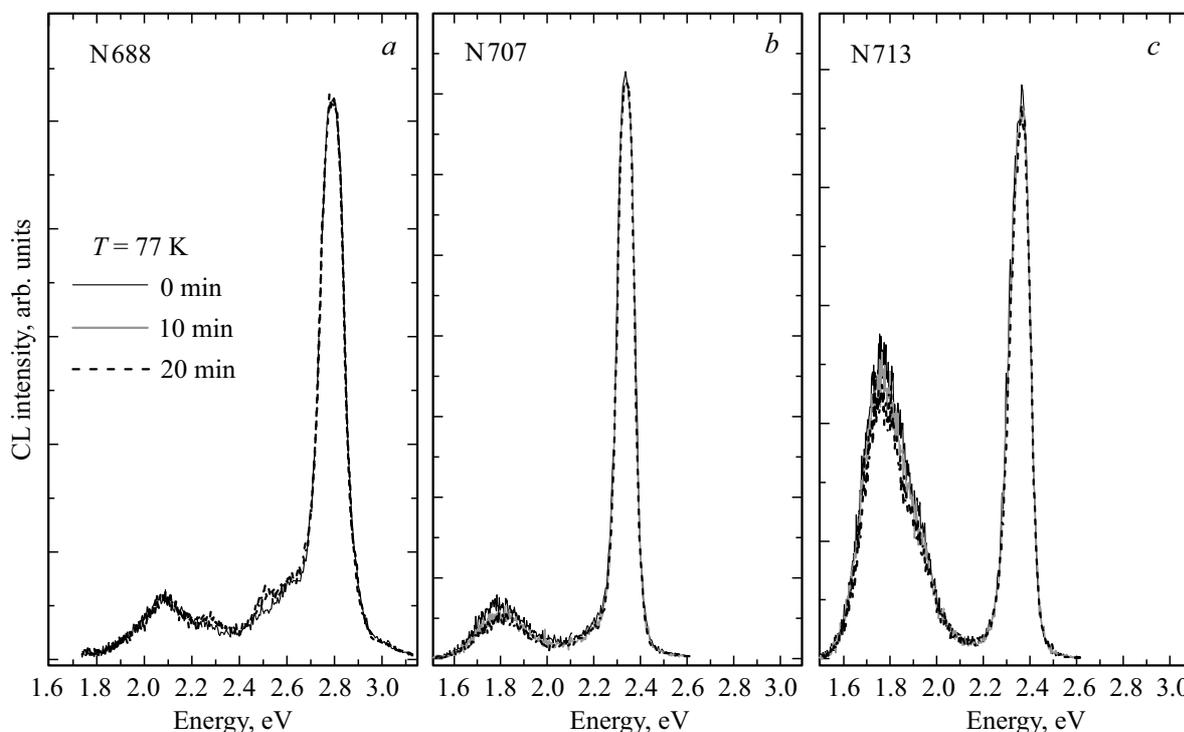
В спектре наблюдались интерференционные осцилляции характерные для пленки  $Zn_{0.68}Cd_{0.32}Se$  толщиной 1 мкм. На рис. 5 видно, что максимум широкой полосы образца № 713 в спектре КЛ и один из пиков поглощения в области 1.85 eV совпадают. Поэтому изменение формы широкой полосы в спектрах вероятно связано с нивелированием интерференционного поглощения в результате облучения электронным пучком.



**Рис. 6.** Зависимости интенсивности полос КЛ от времени облучения электронным пучком при температуре  $T = 300$  К. *a)* изменение интенсивности люминесценции краевой полосы, *b)* изменение интенсивности люминесценции широкой полосы. На рисунке указан номер образца.

На рис. 6 приведены зависимости интенсивности полос КЛ от времени облучения электронным пучком.

На рис. 6, *a)* продемонстрировано, что при КЛ исследованиях за 20 min облучения электронным пучком интенсивность излучения краевых полос уменьшается



**Рис. 7.** Спектры КЛ, полученные в процессе облучения электронным пучком образца *a)* ZnSe № 688, *b)* ZnCdSe № 713 и *c)* ZnCdSe № 707 при температуре 77 К. На рисунке указано время облучения образца перед началом регистрации соответствующего спектра.

**Таблица 2.** Время затухания широких полос до и после облучения электронным пучком

Образец		Время затухания широкой полосы, mks
№ 713	до облучения	3.6
	после облучения	4.1
№ 707	до облучения	3.3
	после облучения	4.3

более чем на 50% для всех образцов. Интенсивность КЛ широких полос (рис. 6, *b*) падает медленнее, чем интенсивность краевых полос. Для определения природы процесса падения интенсивности КЛ широких полос было измерено изменение их интенсивности КЛ от времени (время затухания) до и после облучения электронным пучком (табл. 2).

Для определения влияния температуры на процессы дефектообразования было проведено облучение электронным пучком с одновременной регистрацией КЛ спектров так же при температуре 77 К, представленные на рис. 7. В спектрах КЛ всех образцов, полученных при 77 К, наблюдался температурный сдвиг краевой полосы на 0.8 eV, относительно положения полосы при  $T = 300$  К, связанный с известным для полупроводников эффектом — увеличением ширины запрещенной зоны при охлаждении образцов, что согласуется с литературными данными [16]. Отношение интенсивности широкой полосы к интенсивности краевой полосы при 77 К увеличилось во всех образцах. Также при 77 К проявляется широкая полоса в спектре образца № 688. Облучение проводилось при тех же параметрах электронного пучка, что и в эксперименте при комнатной температуре. При этом следует отметить, что форма и интенсивность спектров КЛ всех образцов не изменились при облучении в течение 20 min. Отсутствие изменений в спектрах при температуре 77 К можно объяснить тем, что вероятность образования дефектов вследствие облучения уменьшается при уменьшении температуры [17].

#### 4. Обсуждение результатов. Процессы, происходящие в образцах под воздействием электронного пучка

Деграция образца при облучении электронным пучком может происходить вследствие радиационно-стимулированных процессов или в результате локального нагрева образца из-за торможения электронов в материале [1]. Эти два механизма деградации стоит рассмотреть отдельно.

#### 4.1. Локальный нагрев образца электронным пучком

Для сравнения локального радиационного нагрева при исследовании методами ПЭМ и КЛ была проведена теоретическая оценка температуры нагрева облучаемого микрообъема ZnSe. Оценка производилась для максимально используемых токов электронного пучка при облучении. При расчете температуры нагрева предполагалось, что 100% потерянной в образце энергии электронного пучка преобразовывается в тепло. Такое предположение позволяет вычислить максимально возможную температуру локального радиационного нагрева.

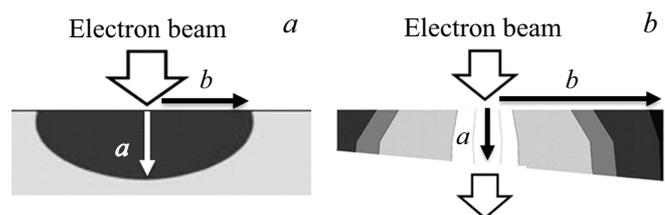
При облучении в КЛ-установке (длина проникновения электронов в образец меньше, чем толщина исследуемого образца) форма области генерации тепла аппроксимировалась полуэллипсоидом (рис. 8, *a*), где полуосями выступали радиус электронного пучка  $b$  и глубина проникновения электронного пучка в образец —  $a$ . Глубина проникновения электронного пучка моделировалась в программном пакете Casino v.2.4.8.1. При ускоряющем напряжении электронного пучка 10 keV, глубина проникновения в ZnSe составляет  $\sim 400$  nm.

Согласно [18], максимальная температура нагрева микрообъема образца при генерации тепла в сплюснутым эллипсоиде вращения ( $a < b$ ) может быть оценена по формуле

$$T_{\max} = \frac{q_0(a, b)}{2k} \frac{ab^2}{\sqrt{(b^2 - a^2)}} \arctan\left(\frac{a}{\sqrt{(b^2 - a^2)}}\right),$$

где  $q_0(a, b)$  — потерянная энергия в единице объема образца и  $k$  — коэффициент теплопроводности ZnSe,  $b$  — радиус электронного пучка,  $a$  — глубина проникновения электронного пучка в образец.

При облучении в ПЭМ (длина проникновения электронов в образец существенно больше, чем толщина исследуемого слоя) форма области генерации тепла аппроксимировалась цилиндром (рис. 8, *b*) с радиусом равным радиусу электронного пучка  $b$ . Высотой цилиндра выступала средняя толщина утоненного образца  $a$  (100 nm). Доля потерянной энергии в слое ZnSe толщиной в 100 nm моделировалась в программном пакете Casino v.2.4.8.1.



**Рис. 8.** Область взаимодействия электронного пучка с объемным образцом в КЛ (*a*) установке и с утоненным образцом в ПЭМ-установке (*b*). Где  $a$  — глубина проникновения электронного пучка в образец,  $b$  — радиус электронного пучка.

**Таблица 3.** Рассчитанная температура нагрева ZnSe при различных режимах облучения

Метод исследования	КЛ	ПЭМ	ПЭМ
Энергия электронного пучка $E$ , keV	10	100	200
Поглощенный ток $I$ , nA	100	100	25
Радиус электронного пучка $b$ , mkm	2	1	1
Глубина проникновения электронного пучка в образец $a$ , nm	400	100	100
$T_{\max}$ , K	5	26	5

В этом случае температура нагрева микрообъема образца рассчитывается по формуле [19]:

$$T_{\max} = \frac{q_0(a, b)}{4k} b^2,$$

где  $q_0(a, b)$  — потерянная энергия в единице объема образца и  $k$  — коэффициент теплопроводности ZnSe,  $b$  — радиус электронного пучка.

Результаты расчетов температуры нагрева и условия облучения приведены в табл. 3.

В случае тройного соединения ZnCdSe с кубической структурой теоретические расчеты температуры нагрева затруднены, поскольку в литературе не приведено экспериментальных значений теплопроводности данного соединения. Из литературных данных известно, что из-за разупорядочения системы теплопроводность трехкомпонентных соединений  $A_xB_{1-x}C$ , как правило, в несколько раз меньше, чем теплопроводность двухкомпонентных соединений AC или BC [20]. Таким образом, нагрев пленок ZnCdSe может быть в несколько раз больше, чем у ZnSe при тех же условиях облучения. Соответственно, температура нагрева ZnCdSe не должна превышать  $200^\circ\text{C}$  при облучении в ПЭМ установке и не более  $50^\circ\text{C}$  при облучении в КЛ установке. Данной величины нагрева недостаточно для изменения структуры материала, так как соединения на основе ZnSe и ZnCdSe обладают термической стабильностью вплоть до  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  [21,22].

Таким образом, локальный нагрев образцов электронным пучком не может объяснить все наблюдаемые в данной работе эффекты.

#### 4.2. Радиационное воздействие при упругом и неупругом взаимодействии электронного пучка с образцом

Рассмотрим вопрос радиационных повреждений при упругом рассеянии электронов на атомах материала. Образование радиационных дефектов — френкелевских пар в идеальной кристаллической решетке под воздействием электронного пучка, как правило, имеет пороговый характер. Энергия образования френкелевской

пары в кристалле ZnSe составляет  $7.6\text{ eV}$  для катионной подрешетки (Zn) и  $8.2\text{ eV}$  для анионной подрешетки (Se) [1]. Максимальная энергия, которая может быть передана от электрона атому вещества при упругом рассеянии определяется формулой

$$E_{\max} = \frac{2E^1(E^1 + 2m_0c^2)}{Mc^2}, \quad (1)$$

где  $E^1$  — энергия первичного электронного пучка,  $m_0$  — масса электрона,  $M$  — масса атома на котором рассеивается электрон,  $c$  — скорость света.

Рассчитанная по формуле (1), энергия электрона необходимая для смещения атома Zn в междоузлие должна превышать  $190\text{ keV}$ , а для смещения атома Se в междоузлие энергия электрона должна превышать  $240\text{ keV}$ . Стоит отметить, что наличие в кристалле дефектов может приводить к уменьшению энергии образования радиационных дефектов.

Поскольку кадмий имеет достаточно большую атомную массу, его участием в процессе дефектообразования при упругом взаимодействии электронного пучка с образцом можно пренебречь.

При неупругом взаимодействии электронного пучка с образцом радиационные повреждения полупроводникового материала возникают вследствие ионизации атома электронами [23]. В момент ионизации атома вероятность перехода данного атома в междоузлие под воздействием тепловых колебаний из узла кристаллической решетки значительно возрастает, вследствие ослабления обменных связей и снижения потенциального барьера. В работе [23] утверждается, что радиационные нарушения в полупроводниковых материалах вследствие ионизации атомов могут происходить при воздействии электронного пучка с энергией в единицы keV и более.

Таким образом в случае облучения электронным пучком в ПЭМ-установке при энергии  $200\text{ keV}$  должны наблюдаться радиационные повреждения связанные как с упругим, так и с не упругим рассеянием электронного пучка на атомах образца, а в случае облучения электронным пучком в КЛ-установке при энергии  $10\text{ keV}$  наиболее вероятно будут превалировать радиационные повреждения наблюдаемые при неупругом взаимодействии электронного пучка с полупроводниковым материалом.

### 5. Обсуждение результатов облучения электронным пучком с энергией 100 и 200 keV в ПЭМ-установке

В результате облучения происходит образование радиационных дефектов в катионной подрешетке (Zn). Следствием этого является образование пор и преципитатов ZnO в облученном материале.

Образование пор, вероятнее всего, происходит за счет миграции и скопления вакансий цинка [1]. Образование гексагональных преципитатов ZnO происходит в результате взаимодействия междоузельного цинка с

кислородом. Присутствие кислорода в образцах, вероятно, связано с процессом пробоподготовки (утонение образцов методом ионного травления проводится на воздухе).

Процессы, происходящие при облучении образцов электронным пучком с энергией 100 keV и 200 keV, качественно не отличаются. Хотя энергии 100 keV недостаточно для образования радиационных дефектов в кристаллической решетке ZnSe при упругом взаимодействии электронного пучка с образцом, данный факт может быть объяснен наличием дефектов, образовавшихся в процессе роста. Это приводит к искажению кристаллической решетки и уменьшению энергии образования радиационных дефектов, что делает энергию облучения в 100 keV также достаточной для образования наблюдаемых структурных изменений.

## 6. Осуждение результатов облучения электронным пучком с энергией 10 keV в КЛ-установке

Изменение катодолуминесцентных характеристик (уменьшение интенсивности катодолуминесценции, увеличение времен затухания широких полос) происходит при облучении электронным пучком с энергией 10 keV только при комнатной температуре. Отсутствие изменений в спектрах при температуре 77 K можно объяснить тем, что вероятность образования радиационных дефектов уменьшается при уменьшении температуры. Так как, вероятность перехода атомов из узла кристаллической решетки материала в междоузлие под воздействием тепловых колебаний, напрямую зависит от температуры [12].

Наблюдаемое уменьшение интенсивности краевой люминесценции при комнатной температуре (рис. 6, а) можно связать с возникновением точечных дефектов или их конгломератов, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации [14]. Это подтверждается тем, что, наиболее быстрый спад интенсивности наблюдается в образцах с изначально большим количеством дефектов упаковки, влияющих на скорость дефектообразования при облучении электронным пучком.

Интенсивность широких полос, ассоциированных с вакансиями цинка, падает медленнее, чем интенсивность краевых полос (рис. 6, б). Уменьшение интенсивности этих полос может быть объяснено, как уменьшением концентрации центров люминесценции, так и образованием дополнительных центров безызлучательной рекомбинации. Для определения природы этого процесса были измерены времена затухания широких полос излучения до и после облучения электронным пучком (табл. 2). Увеличение времени послесвечения в результате облучения образцов электронным пучком говорит об уменьшении количества собственных дефектов, являющихся центрами люминесценции. По методике, описанной в работе [11], было рассчитано изменение концентрации

этих центров люминесценции. Соотношение содержания центров люминесценции можно определить следующим образом:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_{1\tau_1^{-1}}}{I_{2\tau_2^{-1}}},$$

где  $N$  — содержание люминесцентных центров,  $I$  — интенсивность люминесценции,  $\tau$  — время затухания соответствующей полосы.

Расчет показал, что после облучения концентрация излучающих центров существенно уменьшается: в образце №707 в 2.6 раза, в образце №713 в 1.7 раза. Уменьшение концентрации центров люминесценции свидетельствует о радиационно-стимулированном отжиге или трансформации люминесцентных центров в дефекты, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции широкой полосы. Подобный расчет не был выполнен для образца №688, так как у этого образца не наблюдалось широкой полосы при комнатной температуре. Возможно облучение электронным пучком приводит к образованию конгломератов вакансий цинка, что приводит к изменению их энергетического положения внутри зоны и, соответственно, к уменьшению концентрации люминесцентных центров.

Таким образом, уменьшение интенсивности полосы краевой люминесценции происходит за счет появления центров безызлучательной рекомбинации. А уменьшение интенсивности широких полос может быть объяснено уменьшением концентрации (трансформацией или отжигом) центров люминесценции.

## 7. Заключение

При облучении образцов в просвечивающем электронном микроскопе наблюдался отжиг дефектов упаковки, образование преципитатов ZnO с гексагональной кристаллической структурой и возникновение пор. Образование преципитатов ZnO и пор связано с обширным образованием вакансий цинка. Испарения или кластеризации селена зафиксировано не было. Показано, что процессы, происходящие при облучении образцов электронным пучком с энергией 100 и 200 keV, качественно не отличаются.

При исследовании влияния облучения на люминесцентные свойства структур было показано, что процессы уменьшения интенсивности КЛ наблюдаются только при комнатной температуре и являются необратимыми. Уменьшение интенсивности КЛ полос в спектрах происходит вследствие радиационно-стимулированных процессов дефектообразования. Уменьшение интенсивности полосы краевой люминесценции происходит из-за образования центров безызлучательной рекомбинации и увеличения доли безызлучательной переходов. Уменьшение интенсивности широкой полосы связано с уменьшением содержания центров люминесценции, ассоциированных с вакансиями цинка. Возможно, наблюдается процесс трансформации или отжига люминесцентных центров.

## Финансирование работы

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ и поддержаны Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Ю.Ю. Логинов, Пол Д. Браун, Кен Дьюроуз. Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках  $A^2B^6$ . Логос, М. (2003). 304 с.
- [2] S. Gundel, D. Albert, J. Nurnberger, W. Faschinger. Phys. Rev. B **60**, R16271 (1999).
- [3] S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Gronin, G.V. Klimko, K.G. Belyaev, S.V. Ivanov, A. Alyamani, E.V. Lutsenko, A.G. Vainilovich, G.P. Yablonskii. Electron. Lett. **48**, 2, 118 (2012).
- [4] A.G. Vainilovich, E.V. Lutsenko, V.N. Pavlovskii, G.P. Yablonskii, A. Alyamani, M. Aljohenii, A. Aljerwii, S.V. Gronin, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Ivanov. Phys. Status Solidi B **253**, 8, 1498(2016).
- [5] M.M. Zverev, S.V. Sorokin, N.A. Gamov, E.V. Zhdanova, V.B. Studionov, I.V. Sedova, S.V. Gronin, S.V. Ivanov. Phys. Status Solidi C **13**, 7–9, 661 (2016).
- [6] М.М. Зверев, Н.А. Гамов, Е.В. Жданова, Д.В. Перегудов, В.Б. Студенов, С.В. Иванов, И.В. Седова, С.В. Сорокин, С.В. Гронин, П.С. Копьев. Письма в ЖТФ **33**, 24, 1 (2007).
- [7] M.M. Zverev, N.A. Gamov, E.V. Zhdanova, V.N. Studionov, D.V. Peregoudov, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Gronin, P.S. Kop'ev, I.M. Olikhov, S.V. Ivanov. Phys. Status Solidi B **247**, 6, 1561 (2010).
- [8] М.М. Зверев, Н.А. Гамов, Е.В. Жданова, Д.В. Перегудов, В.Б. Студенов, С.В. Гронин, И.В. Седова, С.В. Сорокин, С.В. Иванов. Поверхность **1**, 27 (2013).
- [9] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. Instrum. Exp. Tech. **4**, 477 (2004).
- [10] L.V. Borkovska, N.O. Korsunskaya, V.I. Kushnirenko. Semicond. Phys. **6**, 3, 294 (2003).
- [11] K.M. Lee, D. Le Si, G.D. Watkins. Solid State Commun. **35**, 7, 527(1980).
- [12] К.Н. Орехова, Ю.М. Серов, П.А. Дементьев, Е.В. Иванова, В.А. Кравец, В.П. Усачева, М.В. Заморянская. ЖТФ **89**, 9, 1412 (2009).
- [13] A.Yu. Mester, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya, A.M. D'yakonov. Tech. Phys. **59**, 10, 1536 (2014).
- [14] Х. Кейси, М. Паниш. Лазеры на гетероструктурах. Мир, М. (1981). Т. 2. 358 с.
- [15] Е.В. Иванова, М.В. Заморянская. ФТТ **58**, 1895 (2016).
- [16] A.A. Shakhmin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, H.-J. Fitting, M.V. Zamoryanskaya. Physica B: Condens. Matter **404**, 23–24, 5016 (2009).
- [17] Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Наука, Л. (1972). 384 с.
- [18] Л.А. Бакалейников, Е.В. Галактионов, В.В. Третьяков, Э.А. Тропп. ФТТ **43**, 5, 779 (2001).
- [19] М.В. Заморянская, Е.В. Иванова, А.А. Ситникова. ФТТ **53**, 7, 1399 (2011).
- [20] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [21] T. Yokogawa, P.D. Floyd, J.L. Merz, H. Luo, J.K. Furdyna. J. Cryst. Growth **138**, 564 (1994).
- [22] T. Yokogawa, J.L. Merz, H. Luo, J.K. Furdyna, S. Lau, M. Kuttler, D. Bimberg. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1159 (1995).
- [23] В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. Наука, М. (1981).

Редактор К.В. Емцев