

УДК 621.315.592

Влияние облучения реакторными нейтронами и температуры на структуру монокристаллов InP

© В.М. Бойко, В.Т. Бублик*, М.И. Воронова*, Н.Г. Колин[†], Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев*

Филиал ФГУП „Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова“, 249033 Обнинск, Россия

* Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет), 119049 Москва, Россия

(Получена 23 августа 2005 г. Принята к печати 10 октября 2005 г.)

Представлены результаты исследования характера влияния облучения быстрыми и полным спектром реакторных нейтронов и последующих термообработок на структурные характеристики монокристаллов InP. Показано, что в отличие от других полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ в монокристаллах InP при облучении нейтронами период решетки уменьшается. Основной вклад в изменение периода решетки вносят быстрые нейтроны.

Наличие составляющей тепловых нейтронов, приводящих к образованию в материале атомов Sn, не вызывает существенного изменения периода решетки. Термообработка облученных образцов до температуры порядка 600°C приводит к отжигу радиационных дефектов и восстановлению периода решетки, а при больших флюенсах нейтронов период решетки становится больше, чем до облучения.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволил сделать предположение о том, что уменьшение периода решетки в InP при облучении нейтронами вызвано в основном образовавшимися антиструктурными дефектами P_{In} , вызывающими в данном случае эффект, аналогичный вакансионным дефектам.

PACS: 61.66.-f, 61.80.Hg, 61.82.Fk, 81.40.Wx, 81.40.Gh

1. Введение

Метод ядерного легирования облучением нейтронами реактора стал одним из основных технологических процессов получения однородно легированных монокристаллов Si [1–4]. В меньшей степени процесс проработан для GaAs [4,5] и других полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$: InAs [6], InSb [7] и InP [8,9]. Вопросы образования и отжига радиационных дефектов (РД), характера их влияния на свойства материала и приборов имеют существенное значение при использовании радиационных методов в технологии изготовления полупроводниковых приборов, а также для оценки их радиационной стойкости. В работах [10,11] изучены электрофизические свойства InP, облученного нейтронами. Показано, что непосредственно после облучения материала n -типа проводимости флюенсами до 10^{18} см^{-2} быстрых и полным спектром реакторных нейтронов (при соотношении плотностей потоков тепловых и быстрых нейтронов $\varphi_{sn}/\varphi_{fn} \approx 1$) происходит уменьшение концентрации носителей заряда и их подвижности. Последующая термообработка позволяет устранить РД и стабилизировать свойства материала. Однако структурными методами изменения, вызванные облучением нейтронами, в InP не изучались. Поскольку тип структурных дефектов влияет на механизм восстановления структуры облученных кристаллов при отжиге, целью настоящей работы было изучение структурных изменений, вызванных нейтронным облучением и последующими термообработками в процессе ядерного легирования InP.

[†] E-mail: ngKolin@mail333.com

2. Методика исследования

В качестве основного структурного метода исследования было выбрано прецизионное измерение периода решетки. Этот метод ранее был использован при изучении дефектообразования в ядерно-легированных полупроводниковых соединениях III–V [12,13]. Прецизионные измерения периода решетки проводили методом Бонда. Использовали $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение ($\lambda = 0.15405934 \pm 0.00000082 \text{ нм}$), исследовалось асимметричное отражение (337). При введении поправки на преломление учитывали степень асимметрии отражения. Точность измерений параметра решетки составляла $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ нм}$. Точность и воспроизводимость результатов измерений проверяли путем периодических измерений эталонного кристалла кремния, значение периода которого равно 0.5431027 нм. Разброс и воспроизводимость результатов измерений лежали в указанных выше пределах.

Образцы представляли собой пластины диаметром до 2 дюймов и толщиной не более 2 мм, вырезанные перпендикулярно к направлению роста из слитков, выращенных вдоль оси [111].

Облучение проводили в вертикальном канале ядерного реактора ВВР-ц Филиала ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Часть образцов помещали в кадмиевые пеналы для отсекаания тепловых нейтронов. В этом случае облучение осуществлялось преимущественно потоком быстрых нейтронов, и вероятность трансмутации $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$ снижалась примерно на порядок [11]. В таблице приведены характеристики исследуемых образцов и флюенсы нейтронов.

Характеристики исследованных образцов InP [111]

Образец	Легирующая примесь	Концентрация ОНЗ, см ⁻³	Подвижность, см ² /(В·с)	Плотность дислокаций, 10 ⁴ см ⁻²	До облучения, см ⁻²
ФИЭ-1 (1-46)	Te	(3.0–4.1) · 10 ¹⁶	3720–3660	< 5	7 · 10 ¹⁶ (б)
ФИЭТ-2 (9-66)	Te	(4.2–5.2) · 10 ¹⁶	3000	5	7 · 10 ¹⁶ (б)
ФИЭО-3а (12-70)	Sn	(1.6–2.3) · 10 ¹⁸	3663–3595	< 5	7 · 10 ¹⁶ (б)
ФИЭ-1	–	3.5 · 10 ¹⁶	3700	5	5.3 · 10 ¹⁷ , 2.3 · 10 ¹⁹ (б)
ФИЭТ-2	Te	2.0 · 10 ¹⁷	3000	5	7.6 · 10 ¹⁵ , 5.3 · 10 ¹⁷ , 2.3 · 10 ¹⁹ (б)
ФИЭТ-3	Te	8.0 · 10 ¹⁷	2500	5	7.6 · 10 ¹⁵ , 2.7 · 10 ¹⁷ , 5.3 · 10 ¹⁷ , 2.3 · 10 ¹⁹ (б)
ФИЭТ-3 (202)	Te	3.9 · 10 ¹⁸	1900	5	5 · 10 ¹⁶ , 5 · 10 ¹⁷ , 5 · 10 ¹⁸ (б)
ФИЭ-1 (139)	–	1.8 · 10 ¹⁶	4200	5	9.7 · 10 ¹⁷ , 6.6 · 10 ¹⁸ , 2.3 · 10 ¹⁹ (т)
ФИЭТ-2 (199)	Te	4.0 · 10 ¹⁷	2800	5	6.6 · 10 ¹⁸ , 2.3 · 10 ¹⁹ (т)
ФИЭТ-3 (202)	Te	3.9 · 10 ¹⁸	1900	5	2.3 · 10 ¹⁹ (т)

Примечание. (б) — облучение в кадмиевых пенах преимущественно быстрыми нейтронами; (т) — облучение полным спектром нейтронов при отношении плотностей потоков тепловых и быстрых нейтронов $\varphi_{sn}/\varphi_{fn} \approx 1$.

Для оценок концентраций точечных дефектов использовали правило Вегарда для растворов замещения: для вакансий эффективная разница радиусов $\Delta r/r \approx -0.15$, а для межузельных атомов собственных компонентов $\Delta r/r \approx 0.3$ [12].

Если концентрации вакансионных и межузельных дефектов различны, то формула имеет вид

$$\frac{\Delta a}{a} = \sum_k \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_i^k c_i^k - \sum_l \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_v^l c_v^l, \quad (1)$$

где c_i^k , c_v^l — концентрации межузельных и вакансионных дефектов или дефектов, увеличивающих ($\Delta r_i > 0$ — дефекты k -типа: In_i , P_i , Te_i , Sn_i , In_p) или уменьшающих ($\Delta r_v < 0$ — дефекты l -типа: V_{In} , V_p и P_{In}) период решетки в твердом растворе. В частности, если основными дефектами являются межузельные i или вакансионные v дефекты одного типа (например, In_i , V_{In}), уменьшение параметра решетки может наблюдаться, если концентрация вакансий примерно в 2 раза больше, чем межузельных атомов [13].

Для изучения микродефектов (МД), образующихся при облучении, использовали метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ). Этот метод, как показали экспериментальные исследования [14,15], позволяет выявлять не только микродефекты в виде выделений частиц новой фазы и дислокационных петель, но

и кластеры точечных дефектов, не выявляемые методом просвечивающей электронной микроскопии, которые когерентны с матрицей и обладают размытой границей и малыми градиентами полей смещений. Такие дефекты могут возникать в процессе облучения нейтронами и при распаде разупорядоченных областей, сопровождающемся перераспределением точечных дефектов и аннигиляцией межузельных и вакансионных дефектов [10,11]. Аналогичные процессы наблюдались и при ионной имплантации [16,17].

Распределение ДРРЛ измеряли с помощью трехкристального рентгеновского дифрактометра в схеме $(n; -n; n)$. В качестве монохроматора и анализатора применяли однократно отражающие совершенные кристаллы InP (111). Использовали $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение ($\lambda = 0.07093$ нм). Измерения проводили в окрестности узла (333) обратной решетки. Методика измерений и анализа распределения ДРРЛ описана в работе [15].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Влияние нейтронного облучения на структуру монокристаллов InP

На рис. 1 приведены зависимости периода решетки образцов InP, легированных Te, от исходной концентрации основных носителей заряда n . Значения периода

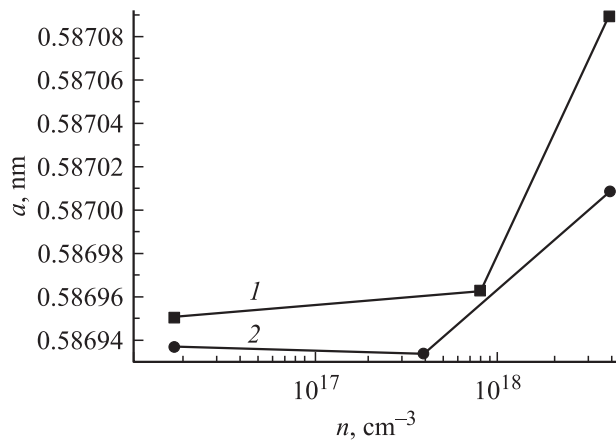


Рис. 1. Зависимость периода решетки в образцах InP, легированных Te, от концентрации основных носителей заряда до (1) и после (2) облучения тепловыми нейтронами флюенсом $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ($\varphi_{sn}/\varphi_{fn} \approx 1$).

решетки в зависимости от состава расплава для нелегированных монокристаллов могут меняться в интервале 0.586951–0.586955 нм [18], при этом в кристаллах содержится до $\sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вакансий фосфора [19]. С ростом концентрации Te в исходном необлученном InP период решетки увеличивается слабо — от 0.586953 до 0.586962 нм (см. рис. 1) при возрастании концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) примерно до $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а затем резко увеличивается. При росте n до $3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ период возрастает до 0.587089 нм. При таких концентрациях начинает проявляться политропия примеси. Одним из объяснений политропии является образование раствора внедрения [20]. По нашим оценкам, основанным на увеличении периода решетки, в таких кристаллах уже имеется $\sim 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ межузельных атомов Te и такого же порядка добавочная концентрация вакансий фосфора V_p .

Другим возможным объяснением резкого увеличения периода решетки является то, что в трехкомпонентных системах $A^{III}B^V-C^{VI}$ существует псевдобинарный разрез $A^{III}B^V-A_2^{III}C_3^{VI}$ (C — Te, S, Se). Соединение A_2C_3 обладает дефектной решеткой типа сфалерита с одной вакансией на молекулу, при этом Te, входящий в раствор в виде изоморфного соединения, является электрически неактивным. Период решетки In_2Te_3 равен ~ 0.615 нм, и наблюдаемое увеличение периода решетки отвечает растворению порядка 0.49 мол% In_2Te_3 в InP, что соответствует растворению порядка 1.5 ат% Te и 0.49% стехиометрических вакансий.

На рис. 2 показано влияние нейтронного облучения на период решетки монокристаллов InP, легированных Te и Sn до различных концентраций. В отличие от других полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, в которых с ростом флюенса нейтронов происходит увеличение периода решетки, в кристаллах InP при облучении быстрыми нейтронами или полным спектром реакторных

нейтронов ($\varphi_{sn}/\varphi_{fn} \approx 1$) период решетки уменьшается (рис. 2). Уменьшение периода решетки после облучения наблюдается для всех значений концентрации Te в исходном материале, а также для образца, легированного Sn (образец 12-70 на рис. 2, а).

Рассмотрим сначала изменение периода решетки при облучении быстрыми нейтронами реактора (рис. 2, а). Уменьшение периода решетки в образцах с концентрацией ОНЗ до $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2, а) происходит практически при всех дозах. Максимальное уменьшение при флюенсе $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ достигает величины $\Delta a = 1.7 \cdot 10^{-5}$ нм. Однако для кристаллов с $n = 3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ уменьшение существенно больше, и уже при флюенсе $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ значение $\Delta a = 6.0 \cdot 10^{-5}$ нм, затем период решетки продолжает медленно уменьшаться. При росте флюенса

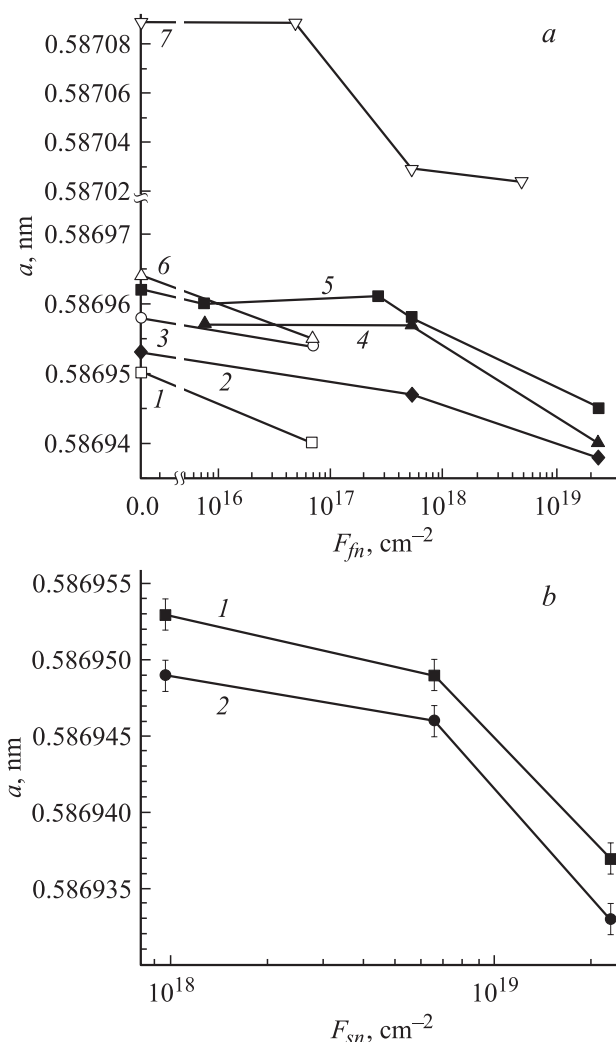


Рис. 2. Зависимости периода решетки от флюенса быстрых нейтронов для образцов InP с различным исходным содержанием примеси (а) и от флюенса тепловых нейтронов для образцов с малыми концентрациями Te (б): а) $n, \text{ см}^{-3}$: 1 — $2 \cdot 10^{18}$ (Sn), 2 — $3.5 \cdot 10^{16}$ (Te), 3 — $3.5 \cdot 10^{16}$ (Te), 4 — $2 \cdot 10^{17}$ (Te), 5 — $8 \cdot 10^{17}$ (Te), 6 — $4.7 \cdot 10^{16}$ (Te), 7 — $3.9 \cdot 10^{18}$ (Te); б) $n, \text{ см}^{-3}$: 1 — $1.8 \cdot 10^{16}$, 2 — $4.0 \cdot 10^{17}$.

са с $5 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ Δa уменьшается всего на $5 \cdot 10^{-6}$ нм, а общее уменьшение периода решетки $\Delta a = 6.5 \cdot 10^{-5}$ нм. Для кристалла, легированного оловом ($n \approx 2.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), уменьшение периода решетки уже при флюенсе $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ составляет $\Delta a = 1.0 \cdot 10^{-5}$ нм.

Таким образом, в кристаллах, легированных донорной примесью (Te или Sn), существенное уменьшение периода решетки наблюдается при сравнительно меньших флюенсах, чем в кристаллах с $n \leq 8.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для последних заметное уменьшение периода решетки происходит при флюенсах больше $5.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Рассмотрим теперь влияние облучения полным спектром реакторных нейтронов на изменение периода решетки образцов InP (рис. 2, b). Отличие в этом случае состоит в том, что если при облучении быстрыми нейтронами число вводимых атомов Sn в результате ядерных реакций на промежуточных нейтронах пропорционально $0.2 \cdot F_{fn}$, то при облучении тепловыми нейтронами, в результате ядерных реакций, протекающих при их взаимодействии с атомами основного вещества, концентрация вводимого олова составляет $\sim 2.9 \cdot F_{sn}$ [10,11]. Следовательно, число атомов донорной примеси Sn, образующихся за счет трансмутации $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$, во втором случае существенно больше. Сравнивая уменьшение периода решетки Δa при концентрациях Te, меньших $4.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, видим, что оно соответствует значению Δa для случая облучения теми же флюенсами быстрых нейтронов. Так, значение Δa при облучении полным спектром нейтронов составляет $\sim 1.7 \cdot 10^{-5}$ нм, а при облучении преимущественно быстрыми нейтронами — $\sim 2.2 \cdot 10^{-5}$ нм. Особенно большое уменьшение периода решетки наблюдается также при $n \approx 3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1). Таким образом, при относительно низких значениях концентрации Te величина Δa зависит от исходной концентрации ОНЗ и от флюенса быстрых нейтронов и практически не зависит от флюенса тепловых нейтронов. Очевидно, что Δa не зависит от количества Sn, образующегося при трансмутации $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$, так как значения Δa при облучении нейтронами разных спектров практически одинаковы.

Расчеты, проведенные с учетом реального спектра реакторных нейтронов и гамма-фона, показывают, что на один падающий быстрый нейтрон в InP образуется порядка 600 пар Френкеля. Реально период решетки после облучения определяется не концентрацией дефектов Френкеля, образующихся при облучении, а совокупностью дефектов, присутствующих в кристалле после протекания вторичных процессов (аннигиляция на стоках и взаимная рекомбинация дефектов, образование их ассоциаций и антиструктурных дефектов различного типа).

Процесс аннигиляции вакансионных и межузельных дефектов существенно уменьшает общую искаженность решетки и количество остаточных точечных дефектов. Так, в GaAs из 150, судя по увеличению периода

решетки, остается 100 пар Френкеля на один быстрый нейтрон, а в InSb из 500 — всего ~ 20 [12]. Существенно то, что при рекомбинации не должно меняться соотношение концентраций межузельных дефектов и вакансий. В результате облучение обычно приводит к заметному увеличению периода решетки с ростом дозы. Это наблюдали для GaAs [12], InAs [6], InSb [7]. С увеличением металлической составляющей связи аннигиляция идет полнее при прочих равных условиях (температуре и времени облучения). Однако качественно иная картина наблюдается в случае InP.

Можно предположить, что образование атомов Sn (при условии, что после облучения Sn располагается в узлах In), имеющих меньший ковалентный радиус, чем In, может вызвать уменьшение параметра решетки. Но при облучении быстрыми нейтронами концентрация вводимого олова на порядок меньше, чем для тепловых нейтронов, и как бы в чистом виде выступают особенности дефектной структуры без влияния замещения атомов In оловом. Кроме того, существенной электрической активности Sn при этом нет [10,11]. Таким образом, уменьшение периода решетки до отжига нельзя связать только с образованием атомов Sn и их замещением позиций In.

Наблюдаемое в InP уменьшение периода решетки, согласно уравнению (1), могло бы быть следствием того, что концентрация вакансий более чем в 2 раза превышает концентрацию межузельных атомов. Уменьшение периода решетки на $\sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ нм, например, для флюенса быстрых нейтронов $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ предполагает, что имеется избыток вакансий $\sim 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, деформация от которых не скомпенсирована межузельными атомами. Можно предположить, что межузельная компонента пар Френкеля, особенно атомы фосфора (P_i), обладая значительной диффузионной подвижностью, образуют МД, более слабо влияющие на период решетки.

Для выявления присутствующих МД использовали метод ДРПЛ. На рис. 3 показаны изодиффузные контуры, полученные вблизи узла обратной решетки (333) InP, для образцов ФИЭ-1 (139) и ФИЭТ-3 (202) для максимальной дозы облучения полным спектром реакторных нейтронов. При анализе подобных картин можно выделить следующие особенности.

1. Узкая полоса вдоль q_z -оси, так называемый главный пик, обусловленный рассеянием на кристалле как на едином рассеивающем объеме.

2. Слабое ДРПЛ на полях смещений от кластеров дефектов в кристалле, которое локализовано вокруг узла обратной решетки. Именно оно является предметом анализа. По тому, куда смещается центр тяжести контура от дефекта вдоль оси q_z , можно определить знак искажений, вносимых дефектом: если он смещен в сторону отрицательных q_z , то дефект создает отрицательную дилатацию и можно говорить о его вакансионной природе, в противном случае — о межузельной. Однако это деление условно, так как МД обычно представляют

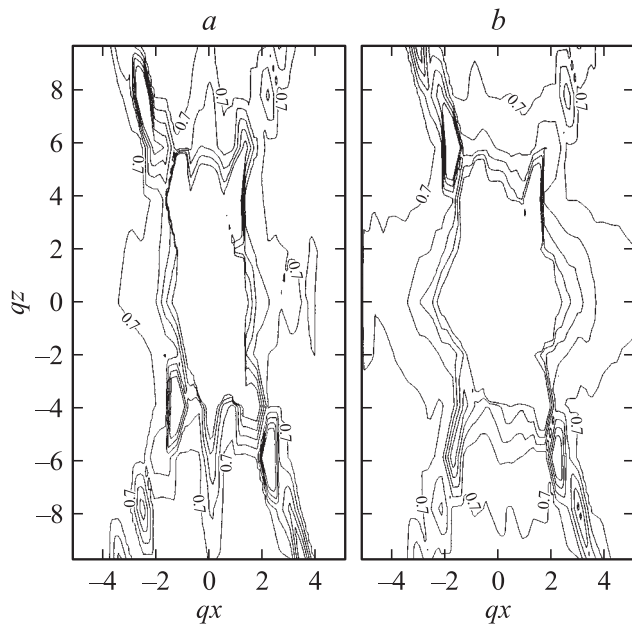


Рис. 3. Распределение интенсивности ДРРЛ в окрестности узла InP 333 для облученных образцов при флюенсе тепловых нейтронов $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ $n = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (a) и $n = 3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (b). Значения интенсивности на изолиниях меняются от 0.7 до 4.7 с шагом 1 имп/с.

собой скопления комплексов разных дефектов (как собственных, так и примесных). Таким образом, речь идет только о знаке дилатации, вносимой МД.

Сопоставляя рис. 3, a и 3, b, видим, что интенсивность диффузного рассеяния для образца с большим содержанием Te выше (контуры шире), чем в слабо легированном образце. Центр тяжести изодиффузных контуров для обоих образцов смещен в сторону положительных q_z (вдоль вектора дифракции), что свидетельствует о межузельной природе МД, дающих это рассеяние. Хотя в образце 139 период решетки меньше, чем до облучения, тем не менее основные МД относятся к межузельному типу (см. рис. 3, a). Вытянутость изодиффузных контуров в направлении q_x говорит о том, что симметрия поля смещения вокруг МД межузельного типа близка к орторомбической, т.е. эти МД имеют плоскую форму [20]. В образце 202 (рис. 3, b) присутствуют также МД вакансионной природы, имеющие сферическую симметрию. Этот вывод можно сделать, если сопоставить интенсивность диффузного рассеяния в области рядом с главным пиком (при малых q_x). Можно наблюдать асимметричное смещение этого распределения в сторону отрицательных q_z . Такая форма изодиффузных линий и их асимметрия позволяют идентифицировать эти МД как сферические кластеры с отрицательной дилатацией решетки. Однако распределение результирующей интенсивности диффузного рассеяния смещено в сторону $q_z > 0$, т.е. эффект смещения межузельных дефектов преобладает.

Абсолютизация интенсивности ДРРЛ [17] позволяет оценить количество точечных дефектов, формирующих микродефекты, которое составляет величину, не превышающую 10^{17} см^{-3} . И это наблюдается даже в образце, облученном флюенсом $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, где содержится, судя по увеличенному значению периода решетки до облучения, по одной из гипотез (см. ниже), порядка $4.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ Te, т.е. там, где максимально уменьшение периода решетки (рис. 2, a). Таким образом, наблюдаемые в небольшом количестве МД, имеющие тенденцию к увеличению параметра решетки, не могут быть причиной уменьшения периода решетки в облученных нейтронами образцах InP.

Попытаемся рассмотреть гипотетический механизм уменьшения периода решетки при облучении кристаллов InP. Кристаллы InP обычно вырастают с избытком In и содержат $\sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вакансий P [19]. Кроме того, кристаллы могут содержать и V_{In} и In_i , образующиеся при охлаждении нестехиометрических кристаллов за счет распада твердого раствора. При облучении образуются дефекты Френкеля за счет столкновения быстрых нейтронов с атомами решетки [10,11].

Поскольку энтальпия образования вакансий индия и фосфора различны ($\Delta H_{V\text{P}} < \Delta H_{V\text{In}}$) и масса атома In больше, чем у P, то, по-видимому, число пар Френкеля в индиевой подрешетке, вероятно, меньше, чем в фосфорной. Дефекты, уменьшающие период решетки, — вакансии в обеих подрешетках и антиструктурные дефекты P_{In} и Sn_{In} . Причем количество вакансий должно более чем в 2 раза превышать количество соответствующих межузельных компонент дефектов Френкеля, чтобы период решетки уменьшался. В итоге после аннигиляции части радиационных дефектов уменьшение периода решетки может быть, только если есть значительная концентрация антиструктурных дефектов (P_{In}), т.е. этот дефект является преобладающим.

Другое возможное объяснение эффекта уменьшения периода решетки, проявляющееся при большом содержании Te, связано с обсуждавшимся выше вторым механизмом политропии. В этом случае в структуре образуются комплексы In_2Te_3 , и фосфор может замещать стехиометрическую вакансию, характерную для решетки In_2Te_3 .

Таким образом, экспериментально показано, что у InP при облучении нейтронами период решетки уменьшается. Причем этот эффект существенно больше для кристаллов, сильно легированных Te ($n \approx 3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Сделано предположение, что в результате протекания вторичных процессов, проходящих уже при облучении и последующем вылеживании (релаксация разупорядоченных областей, аннигиляция компонент пар Френкеля, ассоциация точечных дефектов в МД и перераспределение РД между узлами решетки и междоузлиями), образуется такое сочетание дефектов, в котором преобладает действие дефектов, уменьшающих период решетки, в том числе антиструктурный дефект P_{In} .

3.2. Влияние термообработки на структуру облученных монокристаллов InP

Для более детального представления структурных изменений, вызванных воздействием нейтронов, была проведена термообработка облученных образцов в интервале температур 200–600 °С. Судя по результатам изменения электрофизических свойств [10,11], в этом интервале температур существуют две стадии отжига РД. Первая стадия — до ~ 300 °С, как полагают авторы, связана с отжигом простых точечных дефектов и их комплексов, на второй стадии происходит отжиг разупорядоченных областей и более сложных дефектов, образованных на первой стадии отжига. По-видимому, на второй стадии отжига основным процессом восстановления структуры, приводящим к увеличению периода решетки, будет переход $P_{In} + V_P \rightarrow V_{In} + P_P$, за счет исчезновения двух дефектов: P_{In} и V_P .

Рассмотрим сначала влияние термообработки на монокристаллы InP, облученные быстрыми нейтронами. В этом случае в результате облучения максимальным флюенсом нейтронов $\sim 2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ количество олова, образовавшегося в результате трансмутации, равно $\sim 4.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [10]. Это на порядки меньше, чем количество смещенных атомов. Поэтому в облученных быстрыми нейтронами кристаллах в первом приближении наблюдаемые структурные изменения будем рассматривать с учетом того, что концентрация вводимого Sn мала. Как видно из рис. 4, после термообработки до 600 °С период решетки увеличивается и достигает значения периода решетки необлученного материала, а в слабо легированных образцах — превышает исходное значение за счет подлегирования оловом. Вероятно, что на этой стадии происходит аннигиляция антиструктурных дефектов. Однако картина восстановления не сводится только к этому процессу. Наблюдения интенсивности диффузного рассеяния на МД позволяют более полно представить процессы, происходящие при термообработках. Из рис. 5 видно, что после термообработки при 200 °С возрастание периода решетки сопровождается существенным ростом ДРРЛ на дефектах как вакансионного, так и межузельного типов. Поскольку точка перегиба на зависимости Iq^3 лежит при сравнительно малых $|q|$ ($q \approx \pm 70''$), то, очевидно, что основная часть объема — это достаточно крупные дефекты (порядка микрометра). Повышение значения Iq^3 при $|\Delta\Theta| > 200''$ свидетельствует о присутствии в структуре и более мелких МД вакансионного и межузельного типа. При отжиге 300 °С период решетки заметно растет, а интенсивность ДРРЛ существенно уменьшается. Причем положение точки перегиба при малых $|q|$ почти не меняется, т. е. размеры крупных МД остаются практически неизменными. Однако более резкое падение Iq^3 при больших $|q|$, особенно при $q_z > 0$, свидетельствует об исчезновении преимущественно мелких МД, в первую очередь межузельных. Это позволяет утверждать, что на данной стадии термообработки отжигаются не только

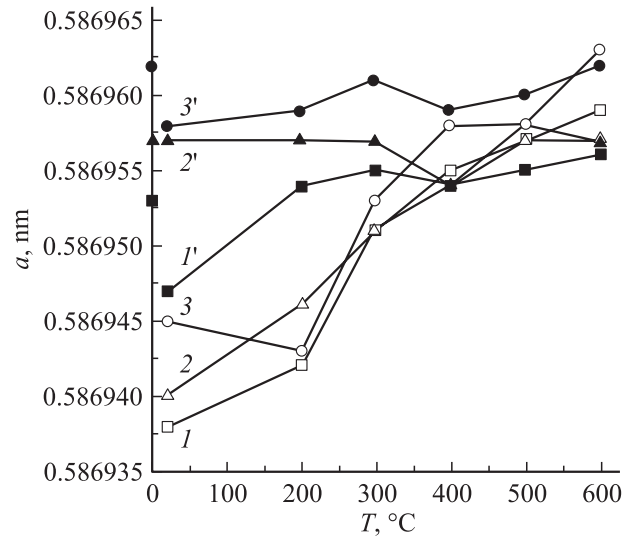


Рис. 4. Зависимости периода решетки для образцов ФИЭ-1 (1, 1'), ФИЭ-2 (2, 2') и ФИЭ-3 (3, 3'), облученных быстрыми нейтронами, от температуры отжига. (1–3) — $F_{fn} = 2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, (1'–3') — $F_{fn} = 5.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. На оси приведены исходные значения периода решетки образцов.

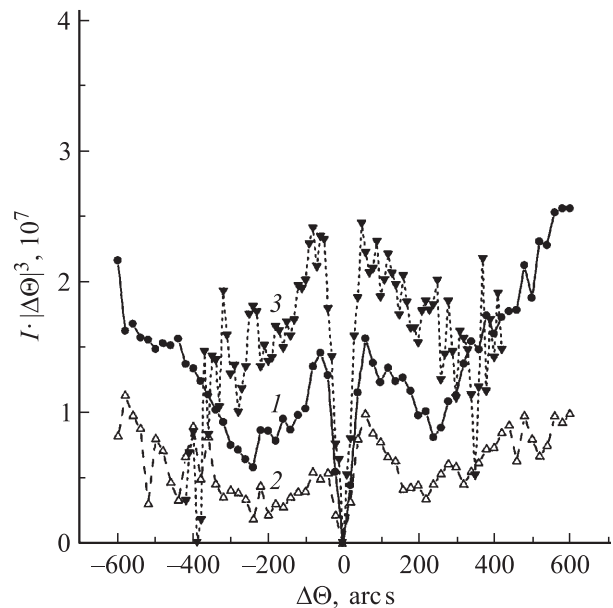


Рис. 5. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей для образца ФИЭ-1, облученного быстрыми нейтронами флюенсом $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, при температуре отжига, °С: 1 — 200, 2 — 300, 3 — 500.

антиструктурные дефекты P_{In} , но и рекомбинируют дефекты вакансионного и межузельного типа, объединенные в МД. Ранее крупные МД методом ДРРЛ выявляли в Si при низкотемпературном распаде кислорода [21], в Ge при выпадении Li [22] и в выращенных кристаллах GaAs и др. [23]. Показано, что эти МД обычно не видны в традиционной схеме просвечивающей электронной микроскопии, так как они когерентны с матрицей и име-

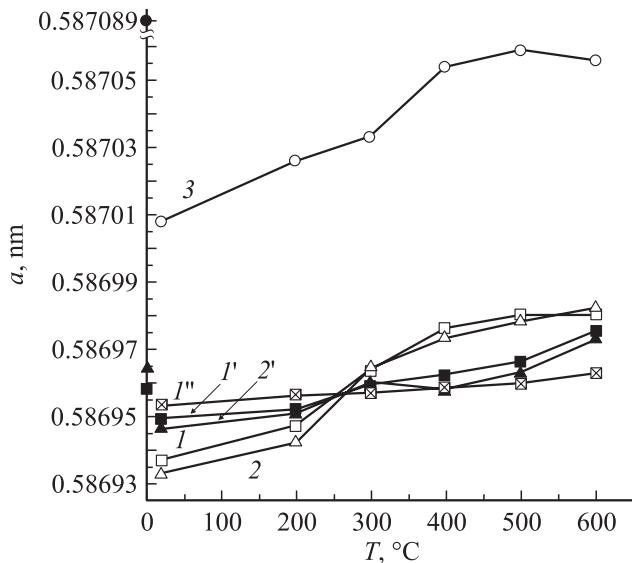


Рис. 6. Зависимости периода решетки для образцов ФИЭ-1 (1, 1', 1''), ФИЭТ-2 (2, 2') и ФИЭТ-3 (3), облученных полным спектром реакторных нейтронов, от температуры отжига. (1–3) — $F_{sn} = 2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, (1', 2') — $F_{sn} = 5.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, (1'') — $F_{sn} = 9.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. На оси приведены исходные значения периода решетки.

ют размытые границы. В рассматриваемом случае они являются по существу концентрационными флуктуациями точечных дефектов вакансионного и межузельного типа, т.е. областями, обогащенными вакансионными или межузельными атомами.

Уменьшение интенсивности ДРРЛ при том, что мощность МД слабо меняется (точка перегиба остается практически на месте, см. рис. 5), отвечает уменьшению числа таких МД за счет, вероятно, аннигиляции пар Френкеля, идущей на фоне аннигиляции антиструктурного дефекта P_{In} . Это вытекает из того факта, что аннигиляция пар Френкеля не увеличивает период решетки. Таким образом, основная часть антиструктурных дефектов отжигается примерно к 400 °С, судя по зависимости периода решетки от температуры отжига. В то же время после отжига при температуре 500 °С заметно увеличивается интенсивность ДРРЛ, т.е. возрастает число крупных МД. При этом значение Iq^3 при больших отрицательных q даже уменьшается по сравнению с кристаллом, отожженным при 300 °С. Это свидетельствует о растворении мелких МД, особенно вакансионного типа. Возможно, за счет них увеличивается общий объем крупных МД.

Картина восстановления структуры после облучения полным спектром нейтронов иная. Для образцов с малым содержанием Те (ФИЭ-1 (139) и ФИЭТ-2 (199)), облученных флюенсом тепловых нейтронов $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, после отжига 300 °С (рис. 6) восстанавливается значение периода решетки, наблюдавшееся для исходных не облученных образцов. А к температуре 400 °С суммарное увеличение периода решетки $\Delta a \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$,

тогда как уменьшение периода после облучения составляло $\sim 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$, т.е. период стал существенно больше, чем до облучения. Очевидно, что после облучения антиструктурные дефекты P_{In} являются лишь частью ансамбля радиационных дефектов. Сюда входят и атомы Sn, возникающие при трансмутации, в количестве $7.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [10].

Таким образом, после облучения тепловыми нейтронами вклад в увеличение периода решетки от дефектов Френкеля в подрешетке In складывается из In_i и Sn_i , хотя влияние пары $Sn_i + V_{In}$ несколько меньше, чем $In_i + V_{In}$. Судя по концентрации носителей заряда, основная часть Sn после отжига при 400 °С не переходит в узлы ($n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [10]) и находится в электрически неактивном межузельном состоянии. Грубая оценка показывает, даже если считать, что при отжиге P_{In} и V_P образуется пара P_P и V_{In} и эффективное уменьшение периода решетки из-за вакансий In в 1.3 раза больше, чем из-за вакансий P, что $\Delta a \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$ отвечает отжигу $\sim (1.0-1.2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ антиструктурных дефектов P_{In} . Характер изменения ДРРЛ (рис. 7) аналогичен качественно в этом случае тому, который наблюдали при облучении только быстрыми нейтронами. Это дает основание считать, что структурные превращения радиационных дефектов при низкотемпературных отжигах до $T \approx 500 \text{ °С}$ связаны с перераспределением In_i , V_{In} , P_i , P_{In} и V_P .

Наиболее быстро протекающая реакция — это реакция отжига антиструктурных дефектов, потом уже РД образуют концентрационные флуктуации, и затем активно протекает аннигиляция части межузельных и вакансионных дефектов (в основном при $T \approx 300 \text{ °С}$). А при

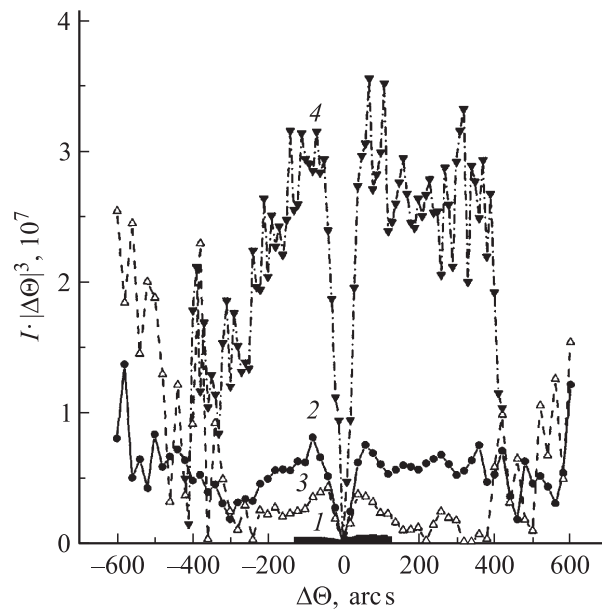


Рис. 7. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей для образца ФИЭ-1, облученного полным спектром нейтронов флюенсом $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, при температуре отжига, °С: 1 — сразу после облучения, 2 — 200, 3 — 300, 4 — 500.

$T \approx 500^\circ\text{C}$ наряду с аннигиляцией точечных дефектов и исчезновением мелких МД происходит образование крупных (~ 1 мкм) МД вакансионного и межузельного типа. В образце с $\approx 3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ Те при отжиге до 400°C увеличение периода решетки (рис. 6) также близко к предыдущим случаям: $\Delta a \approx 4.6 \cdot 10^{-5}$ нм, что отвечает аннигиляции несколько большей концентрации дефектов P_{In} , перешедших в вакансии V_P ($\sim 1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). При увеличении температуры выше 400°C период решетки перестает расти, т.е. отжиг части антиструктурных дефектов завершается, так как значение периода не достигает исходного (до облучения), равного 0.587089 нм. В то же время распределение интенсивности ДРРЛ после различных отжигов показывает, что оно в целом и по величине, и по характеру изменения после отжигов близко к рассеянию образцами с меньшим содержанием Те и образцами, облученными в кадмиевых пеналах. Это позволяет считать, что Sn не играет существенной роли в структурных изменениях при низкотемпературных отжиге. В то же время можно заметить, что, видимо, есть еще дефекты типа P_{In} , более устойчивые и поэтому не отжигающиеся при этих температурах.

Измерение концентрации Те методом ВИМС показало, что в образцах с $n \approx 8.0 \cdot 10^{17}$ и $3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ она отличается всего примерно в 10 раз, что не позволяет объяснить эффект увеличения периода решетки в исходных образцах только образованием комплексов In_2Te_3 . С другой стороны, атомы P_i , захваченные в стехиометрическую вакансию комплекса In_2Te_3 , вероятно, более устойчивы в этой позиции и поэтому отжигаться должны при более высоких температурах.

Оценка уменьшения периода решетки при замещении индия оловом после отжига при 600°C , если считать, что концентрация носителей равна концентрации Sn в узлах (по данным работы [10] $n \approx 1.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), равна $4.0 \cdot 10^{-5}$ нм. Даже с учетом этого после отжига остается разница между периодом решетки исходного необлученного кристалла и кристалла после отжига при 600°C — $\Delta a = -9.6 \cdot 10^{-5}$ нм. Таким образом, можно полагать, что работают оба механизма влияния Те в концентрации, когда наблюдается политропия.

4. Заключение

Впервые обнаружено, что радиационные дефекты, образующиеся при облучении InP нейтронами, приводят к уменьшению периода решетки. Этот эффект сильнее заметен в кристаллах, сильно легированных Те до концентраций, лежащих в области политропии Те. Высказано предположение, что уменьшение периода связано с образованием вакансионных дефектов и, в частности, антиструктурных дефектов P_{In} .

Выявленное уменьшение периода решетки в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами, исчезает

после отжига при 400°C . Характер изменения периода решетки и ДРРЛ позволили предположить, что отжиг радиационных дефектов происходит в следующем порядке. Начинается отжиг с аннигиляции антиструктурных дефектов P_{In} и образования флуктуаций концентрации МД вакансионного и межузельного типа. Затем идет интенсивная аннигиляция точечных дефектов на фоне растворения мелких МД, и при повышении температуры отжига до 500°C увеличивается количество крупных МД.

В кристаллах, облученных полным спектром нейтронов, последовательность отжига дефектов та же, но период решетки становится даже больше исходного значения до облучения, из-за легирования оловом, значительная часть которого сохраняется в межузельных позициях вплоть до отжига при 600°C . Роль Те при концентрациях, когда заметна политропия, видимо, связана, кроме Te_i , и с тем, что в структуре кристалла образуются комплексы In_2Te_3 , изоморфные с решеткой InP, содержащие одну стехиометрическую вакансию на молекулу, в которую попадает P_i , и состояние атомов фосфора в этой позиции достаточно устойчиво.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-02-97243 и 05-02-16321-а) и Министерства образования и науки в рамках ФЦНТП по направлениям „Нейтронные исследования“ и „Новые материалы“.

Список литературы

- [1] *Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников*, под ред. В.Н. Мордковича (М., Мир, сер. Новости ФТТ, вып. 11, 1982) 270 с.
- [2] Л.С. Смирнов, С.П. Соловьев, В.Ф. Стась, В.А. Харченко. *Легирование полупроводников методом ядерных реакций* (Новосибирск, Наука, 1981).
- [3] Н.Г. Колин, С.П. Соловьев, А.А. Стук. Изв. вузов. Ядерная энергетика, **2-3**, 98 (1994).
- [4] Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **46** (6), 12 (2003).
- [5] Н.Г. Колин, Л.В. Куликова, В.Б. Освенский, С.П. Соловьев, В.А. Харченко. ФТП, **18** (12), 2187 (1984).
- [6] Н.Г. Колин, В.Б. Освенский, Н.С. Рытова, Е.С. Юрова. ФТП, **20** (5), 822 (1986).
- [7] В.Н. Брудный, Н.В. Каменская, Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **7**, 99 (1991).
- [8] V.N. Broudnyi, N.G. Kolin, V.A. Novikov, A.D. Pogrebnyak, Sh.M. Rusimov, V.A. Charchenko. Phys. Status Solidi A, **93**, 195 (1986).
- [9] V.N. Broudnyi, N.G. Kolin, V.A. Novikov. Phys. Status Solidi A, **132**, 35 (1992).
- [10] Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, С.П. Соловьев. ФТП, **34** (2), 157 (2000).
- [11] Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, С.П. Соловьев. ФТП, **34** (2), 153 (2000).
- [12] Н.Г. Колин, В.Т. Бублик, В.Б. Освенский, Н.И. Ярмолюк. Физ.-хим. обработка материалов, **3**, 28 (1987).
- [13] В.Т. Бублик, М.Г. Мильвидский. Материаловедение, **1**, 21 (1997).

- [14] В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев, Е.А. Комарницкая. Кристаллография, **44** (6), 1106 (1999).
- [15] В.Т. Бублик, С.Ю. Мащнев, К.Д. Щербачев, М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, В.Я. Резник. ФТТ, **45** (10), 1825 (2003).
- [16] К.Д. Щербачев, В.Т. Бублик, А.В. Курипятник, В.Н. Мордкович, Д.М. Пажин. Изв. вузов. Материалы электронной техники, **1**, 66 (2003).
- [17] K.D. Chitchebatchev, V.T. Bublik, A.S. Markevich, V.N. Mordkovich, E. Alves, N.P. Barradas, A.D. Sequeira. J. Phys. D, **36**, A143 (2003).
- [18] А.Н. Морозов, В.Т. Бублик, В.Б. Освенский. Кристаллография, **28** (4), 776 (1983).
- [19] L.A. Charniy, K.D. Scherbathev, V.T. Bublik. Phys. Status Solidi A, **128** (2), 303 (1991).
- [20] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников* (М., Металлургия, 1984).
- [21] H. Trinkaus. Phys. Status Solidi B, **51**, 307 (1972).
- [22] И.М. Котина, В.В. Курятков, Г.Н. Мосина, С.Р. Новиков, Л.М. Сорокин. ФТТ, **26** (2), 436 (1984).
- [23] А.В. Марков, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, К.Д. Щербачев. Поверхность, **10**, 39 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Effect of reactor neutrons radiation and temperature on the structure of InP single crystals

V.M. Boiko, V.T. Bublik*, M.I. Voronova*, N.G. Kolin, D.I. Merkurisov, K.D. Shcherbathev*

Obninsk Branch, Federal State Unitary Enterprise „Karpov Institute of Physical Chemistry“, 249033 Obninsk, Russia

* Moscow State Institute of Steel and Alloys (Technological University), 119049 Moscow, Russia

Abstract The structural characteristics of InP single crystals have been investigated depending on the radiation effects produced by fast and full spectrum neutrons and subsequent heat treatment procedures. A lattice period in InP single crystals decreases under neutron irradiation as opposed to other semiconductor compounds $A^{III}B^V$. Fast neutrons make the main contribution into the change of the lattice period.

Availability of the thermal neutron component initiates the formation of Sn atoms in the material, but does not make a significant influence on the change of the lattice period. Heat treatment of the irradiated samples up to 600°C causes the annealing of radiation defects and recovery of the lattice period. With increasing neutron fluences a lattice period becomes even higher than before irradiation.

The analysis of the experimental data obtained enables to assume that antistructural defects P_{In} mainly contribute into the lattice period decreasing during neutron irradiation of InP. In this case antistructural imperfections produce the effect similar to that of vacancy defects.