

УДК 621.315.592

Изменения структуры монокристаллов InSb после облучения нейтронами и термообработок

© 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 25 октября 2005 г. Принята к печати 9 ноября 2005 г.)

Изучены структурные превращения в кристаллах InSb при облучении быстрыми нейтронами (с энергиями $E > 0.1$ МэВ) и полным спектром реакторных нейтронов с соотношением плотностей потоков тепловых и быстрых нейтронов $\varphi_{sn}/\varphi_{fn} \approx 1$. Показано, что по характеру воздействия быстрых нейтронов на период решетки в дозовой зависимости можно выделить два участка. При малых флюенсах быстрых нейтронов ($F_{fn} < 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) увеличение периода решетки не наблюдается, и, как следует из результатов изучения диффузного рассеяния рентгеновских лучей, в этом интервале происходят диссоциация вакансионных кластеров и рост числа мелких кластеров межузельного типа. При $F_{fn} > 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ период решетки с увеличением флюенса нейтронов растет линейно, и образуется множество мелких вакансионных и межузельных кластеров, которые могут захватывать примесные атомы Sn. Термообработка облученных образцов до 400°C приводит к полному восстановлению значений периода решетки.

PACS: 61.80.Hg, 61.66.Fn

1. Введение

Одно из основных преимуществ метода ядерного легирования полупроводниковых монокристаллов — возможность получения однородно легированных материалов. Этот метод технологически отработан для Si и в меньшей степени для Ge и полупроводников типа $A^{III}B^V$ [1–4]. Для получения ядерно-легированных полупроводниковых материалов типа $A^{III}B^V$ необходимо понимание возможностей управления структурными превращениями радиационных дефектов при активирующих отжигах с целью размещения возникающей при ядерных превращениях примеси в подрешетках. В отличие от облучения электронами (энергии $E < 5$ МэВ), когда в материале образуются преимущественно простые дефекты Френкеля, при облучении нейтронами формируются сложные структурные дефекты — так называемые разупорядоченные области и кластеры дефектов с радиусом ~ 10 нм [5,6]. Кроме того, при облучении нейтронами существенную роль в формировании радиационных дефектов играют вторичные процессы, вызванные диффузией и перемещением первичных дефектов Френкеля: ассоциация и аннигиляция компонентов пар Френкеля, их взаимодействие с ростовыми дефектами и примесью в кристалле. Эти процессы могут в принципе зависеть от зарядового состояния вакансий, а следовательно, от концентрации и типа примесей, определяющих положение уровня Ферми в исходных (до облучения) кристаллах. Поэтому изучение реальной дефектной структуры, образующейся в кристалле в результате нейтронного воздействия, позволяет лучше представить структурные механизмы превращений при активирующих отжигах и

в конечном счете свойства легированного материала при практической реализации преимуществ ядерного легирования.

При облучении полным спектром реакторных нейтронов наряду с образованием радиационных дефектов (в основном за счет быстрых нейтронов), которые устраняются при последующих высокотемпературных обработках, в результате ядерных реакций на тепловых нейтронах в InSb вводится большое количество атомов стабильного изотопа ^{116}Sn , которые после активирующих отжигов остаются в кристалле в виде легирующей примеси электронного типа, что является предметом ядерного легирования.

Изучение механизмов образования и отжига радиационных дефектов в InSb в процессе ядерного легирования затруднено образовавшимися атомами Sn, которые сразу после облучения в большей части находятся в электрически активном состоянии, увеличивая проводимость материала [5]. С целью определения отдельного вклада радиационных дефектов и вводимой примеси в свойства InSb для уменьшения количества атомов Sn, вводимых в материал, [6] проводили облучение в Cd-пеналах. Однако, как показано в работе [6], после активирующих термообработок количество образовавшихся атомов Sn при облучении в Cd-пеналах уменьшается всего на порядок из-за большого сечения поглощения атомами In надтепловых нейтронов, которые в спектре нейтронов реактора ВВР-ц присутствуют в большом количестве. Концентрация носителей заряда в образцах InSb, облученных преимущественно быстрыми нейтронами (в Cd-пеналах), после соответствующих термообработок определяется по эмпирической формуле [5,6]

$$n = 0.2F_{fn}, \quad (1a)$$

[†] E-mail: ngkolin@mail333.com

а при облучении полным спектром реакторных нейтронов [5,6]

$$n = 2.1F_{sn}, \quad (16)$$

где F_{fn} , F_{sn} — флюенсы быстрых и тепловых нейтронов.

Работа является продолжением исследований [5,6]. Цель работы — изучение структурных превращений в кристаллах InSb при облучении реакторными нейтронами и последующих термообработках с помощью структурных методов, проводится также сравнительное исследование электрофизических свойств.

2. Образцы и методы исследования

Облучение проводили в вертикальных каналах исследовательского реактора ВВР-ц при температуре $\leq 70^\circ\text{C}$. При облучении преимущественно быстрыми нейтронами в качестве исходных образцов были использованы монокристаллы InSb (211), легированные Te (концентрация электронов $n_0 = 4.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и Mn (концентрация дырок $p_0 = 1.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$); при облучении полным спектром реакторных нейтронов использовались монокристаллы InSb, легированные Te ($n_0 = 1.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

Исследование легированных кристаллов делает отчетливо видимым, что уже после облучения флюенсами быстрых нейтронов $F_{fn} = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$ происходит некоторое уменьшение концентрации и подвижности (μ) электронов.

В качестве структурных методов исследования были выбраны прецизионное измерение периода решетки и метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ). Прецизионное измерение периода решетки (a) ранее использовали при изучении дефектообразования в ядерно-легированных кристаллах GaAs и InAs [7,8].

Изменение периода решетки $\Delta a/a$ задается уравнением [9]

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta a}{a} = \frac{c \sqrt{3\pi^{(1)}}}{V_0(C_{11} + 2C_{12})}, \quad (2a)$$

где c — концентрация дефектов, V_0 , ΔV — объем элементарной ячейки и его изменение, C_{ij} — упругие постоянные, $\pi^{(1)} = (1/3)(\sum_i P_{ii})^2$ выражается через компоненты тензора диполей сил

$$P_{ij}^{I,V} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \frac{dV_0}{dc} \delta_{ij}, \quad (26)$$

определяемого из концентрационной зависимости периода решетки, индексы I, V относятся к межузельному атому и вакансии соответственно.

В случае дефектов Френкеля

$$3 \frac{\Delta a}{a} = \frac{c}{V_0(C_{11} + 2C_{12})} \sum_i (P_{ij}^I + P_{ij}^V). \quad (2b)$$

Здесь c — концентрация пар Френкеля; P_{ij} — компоненты тензора дипольных сил для дефектов.

С использованием формулы (2б) для кристаллов кубической симметрии формула (2в) преобразуется к виду

$$\frac{\Delta a}{a} = \left[\left(\frac{\Delta r}{r} \right)_I + \left(\frac{\Delta r}{r} \right)_V \right] c. \quad (2г)$$

В работе [10] на основе обобщения результатов измерений периодов решетки нескольких соединений $A^{III}B^V$ для оценки увеличения периода решетки парами Френкеля приведены значения эффективной относительной разности радиусов межузельного атома и тетраэдрической поры $(\Delta r/r)_I = +0.3$ и эффективной относительной разности радиусов вакансии и атома в узле решетки $(\Delta r/r)_V = -0.15$. Эти соотношения позволяют оценивать остаточные после аннигиляции концентрации пар Френкеля, образовавшихся при облучении нейтронами.

Метод ДРРЛ, как показали экспериментальные исследования (см., например, [11,12]), позволяет выявлять не только такие микродефекты (МД), как выделения частиц новой фазы, дислокационные петли, но и кластеры точечных дефектов, не выявляемые методом просвечивающей электронной микроскопии, которые когерентны с матрицей и обладают размытой границей и малыми градиентами полей смещений. Интенсивность диффузного рассеяния пропорциональна $c[(\sum_i P_{ii}^I)^2 + (\sum_i P_{ii}^V)^2]$, и в отличие от величины $\Delta a/a$ вклады компонентов пар Френкеля в диффузное хуанговское рассеяние складываются. Однако, поскольку асимметричная часть ДРРЛ смещает распределение рассеяния от дефектов в разные стороны от узла обратной решетки (для дефектов типа внедрения в сторону больших углов, а для дефектов вакансионного типа в сторону меньших), представляется возможность различать вклады тех и других в интенсивность ДРРЛ. Метод ДРРЛ позволяет не только выявлять МД, но и различать МД вакансионного (с отрицательной мощностью) и межузельного (с положительной мощностью) типов [13]. Такие дефекты могут возникать в процессе облучения нейтронами и при релаксации разупорядоченных областей, сопровождающейся перераспределением точечных дефектов и аннигиляцией межузельных и вакансионных дефектов.

Прецизионные измерения периода решетки проводили методом Бонда [14]. Использовали излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (длина волны $\lambda = 0.15406 \text{ нм}$), симметричное отражение (337). Образцы вырезали из слитков, выращенных вдоль оси [112], перпендикулярно к направлению роста.

Диффузное рассеяние измеряли с помощью трехкристального рентгеновского дифрактометра в схеме $(n, -n, n)$. В качестве монохроматора и анализатора применяли однократно отражающие совершенные кристаллы InSb (112). Использовали излучение $\text{MoK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.07093 \text{ нм}$). Измерения проводили в окрестности узла 224 обратной решетки. Методика измерений описана, например, в работе [15].

Характеристики исследованных кристаллов InSb до облучения и параметры облучения

Серия *	Примесь, концентрация основных носителей заряда и подвижность в исходном кристалле	Флюенс, 10^{16} см^{-2}	Период решетки ($a \pm 1 \cdot 10^{-6}$), нм	Примечания
1	Te, $n_0 = 4.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 4.0 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	3, 13, 25, 50, 130	0.648004	Облучение быстрыми нейтронами
2	Mn, $p_0 = 5.16 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 7.15 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	5, 25, 50	0.648011	То же
3	Te, $n_0 = 1.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 5.8 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	4.8, 43	0.648010	Облучение полным спектром реакторных нейтронов ($\varphi_{sn}/\varphi_{fn}$) ≈ 1

Примечание. * Нумерация образцов в дальнейшем соответствует таблице.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости концентрации носителей заряда n и удельного электрического сопротивления ρ при 77 К в образцах InSb ($n_0 = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) от флюенса тепловых и быстрых нейтронов. Из рис. 1 (кривая 3) видно, уже после облучения тепловыми нейтронами, но до активирующих отжига, концентрация носителей заряда близка к расчетной (см. формулу (16)). Очевидно, сразу после облучения большая часть вводимой примеси Sn находится в электрически активном состоянии. Это отличает InSb от других соединений $A^{III}B^V$. В InSb, кроме того, еще до активирующих отжига за счет высокой диффузионной подвижности радиационных дефектов при температуре облучения $< 70^\circ\text{C}$ происходит перераспределение и взаимодействие точечных дефектов между собой, в частности аннигиляция вакансий (V_{In} и V_{Sb}) и межузельных атомов (In_i и Sb_i). Этому способствует то обстоятельство, что из-за высокой доли металлической связи потенциальный барьер аннигиляции невелик и межузельные атомы сравнительно легко попадают на места вакансий. В работе [10] оценено увеличение периода решетки при образовании одной пары Френкеля. На основе этого полученное из дозовой зависимости увеличение периода решетки InSb отвечает остаточному количеству пар Френкеля на 1 быстрый нейтрон 12–20 (см. далее), в то время как в GaAs ~ 600 [7]. Учитывая эмпирическую зависимость (1а) и данные, приведенные на рис. 1 (кривая 1), можно заключить, что при облучении быстрыми нейтронами во всем интервале флюенсов концентрация электрически активного Sn более чем на порядок отстает от концентрации вводимой примеси Sn (кривая 2). Это еще раз свидетельствует о том, что свойства InSb, облученного быстрыми нейтронами, в основном определяются радиационными дефектами, которые эффективно захватывают 9 из 10 образовавшихся атомов Sn. Как видно, при малых флюенсах нейтронов (до 10^{17} см^{-2}) рост концентрации носителей заряда незначителен и определяется в основном значением исходной концентрации носителей заряда в материале. Удельное сопротивление увеличивается (кривая 4), а подвижность носителей заряда уменьшается, что свидетельствует об образовании радиационных дефектов при облучении. При больших

флюенсах нейтронов значение концентрации носителей заряда увеличивается и определяется электрически активным Sn, вводимым в результате ядерных реакций на промежуточных нейтронах, а удельное сопротивление при этом уменьшается. Подвижность носителей заряда во всем интервале флюенсов монотонно уменьшается за счет образования сложных радиационных дефектов. Отжиг облученных образцов приводит к освобождению захваченного на дефектах Sn, а концентрация носителей заряда после отжига определяется указанной выше формулой (1а) (кривая 2).

Рассмотрим влияние облучения на структурные превращения в монокристаллах InSb. В таблице приведены электрофизические параметры и значения периода решетки исходных образцов исследованных монокристаллов InSb, а также параметры облучения.

Согласно работе [16], период решетки InSb стехиометрического состава равен 0.648000 нм и при отклонении

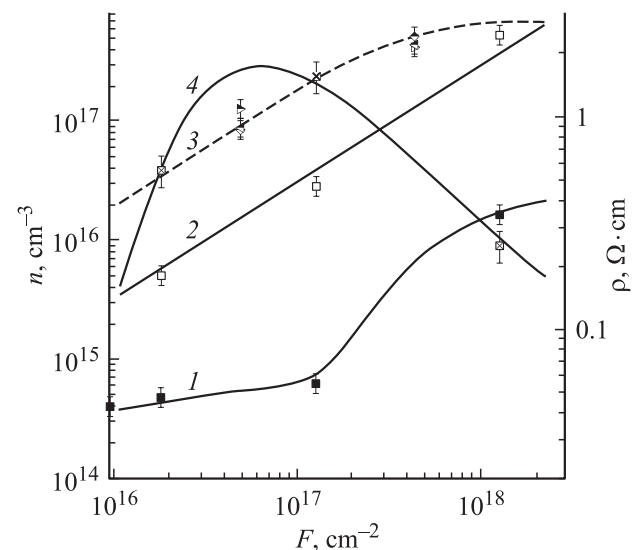


Рис. 1. Зависимости концентрации носителей заряда (1, 2, 3) и удельного электросопротивления (4) при 77 К в образцах InSb ($n_0 = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) от флюенса нейтронов (F). 1, 4 — быстрые нейтроны (без отжига), 2 — быстрые нейтроны (после отжига в режиме 450°C , 20 мин), 3 — тепловые нейтроны (без отжига, $\varphi_{sn}/\varphi_{fn} \approx 1$). Точки на осях — исходные параметры образцов.

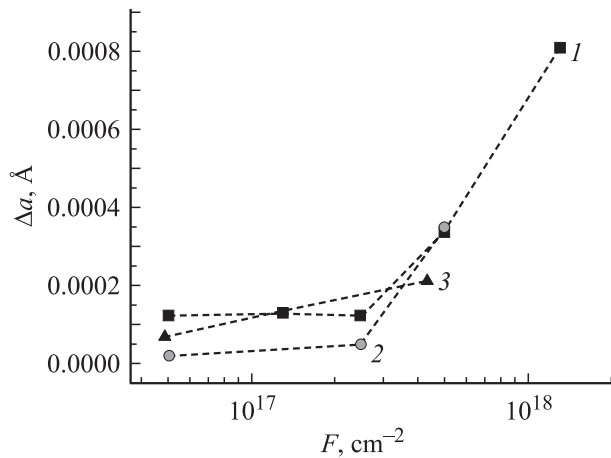


Рис. 2. Зависимость изменения периода решетки Δa монокристаллов InSb от флюенса нейтронов (номера данных соответствуют номерам серий образцов в таблице).

от стехиометрии в обе стороны в InSb преобладают растворы вычитания. Поэтому значения периодов решетки, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что в кристаллах в соответствии с формулами (1a)–(2г) преобладают дефекты с положительной мощностью [15]. Это говорит о том, что структура кристаллов, растущих из эквиатомного расплава с избытком In [17], формируется при охлаждении в результате выпадения избыточного In с образованием In_i , ассоциаций In_i и вакансий V_{In} , V_{Sb} , которые могут образовывать свои ассоциации и даже микропоры.

Для выявления влияния радиации на дефектообразование, учитывая, что период решетки исходного кристалла зависит от степени структурных превращений до облучения (см. далее), строили зависимость приращений периода решетки (Δa) от флюенса нейтронов (рис. 2).

Как видно из рис. 2, для образцов серии 1 (кристаллы, легированные Te, с $n_0 = 4.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученных преимущественно быстрыми нейтронами, дозовая зависимость параметра решетки имеет два участка. На первом участке (до флюенса $\sim 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) Δa — примерно постоянная величина, равная $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-6} \text{ нм}$. При больших флюенсах Δa быстро растет.

Рассмотрим теперь результаты облучения полным спектром реакторных нейтронов ($\phi_{sn}/\phi_{fn} \approx 1$). Как уже говорилось выше, в InSb вводятся атомы ^{116}Sn в соответствии с формулами (1a) и (1б). При $F_{sn} = F_{fn} \approx 4.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ образуется $\sim 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ атомов Sn [5]. В таких образцах концентрация носителей заряда заметно меньше $5.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [6]. Такое количество атомов Sn в узлах In практически не уменьшает значение периода решетки. Оценки показывают, что оставшиеся $\sim 5.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ не находящиеся в узлах In атомы Sn могут дать увеличение периода решетки на $4 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$. Остальное приращение $\sim (3-15) \cdot 10^{-5} \text{ нм}$ отвечает радиационным дефектам, количество которых, оцененное по формуле (2б), равно ~ 12 пар на 1 быст-

рый нейтрон, т.е. близко к количеству дефектов, образующихся при облучении только быстрыми нейтронами для серий образцов 1 и 2. Для участка, где дозовая зависимость отсутствует (образец 3), величина Δa лежит между значениями для образцов серий 1 и 2, т.е. при этом флюенсе приращение периода так же мало, как и в случае только быстрых нейтронов.

Результаты изучения кластеров точечных микродефектов приведены на рис. 3, 4, на которых представлены распределения интенсивности ДРРЛ в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки, (q_x -сечение) и вдоль него (q_z -сечение), где \mathbf{q} — вектор, определяющий расстояние от узла обратной решетки до точки измерения интенсивности. Рассмотрим распределение интенсивности ДРРЛ для исходного образца (см. рис. 3, кривая 1). Анализ кривой 1 показывает, что в нем есть МД как вакансионного (которым соответствует интенсивность при $q_z < 0$), так и межузельного (интенсивность при $q_z > 0$) типов. Из рис. 3 видно, что величина приведенной интенсивности $I(q)q^3$ практически постоянна для разных q_z . Это означает $I(q) \propto q^{-3}$, что с учетом специфики измерения на трехкристальном дифрактометре [9,15] отвечает так называемой асимпто-

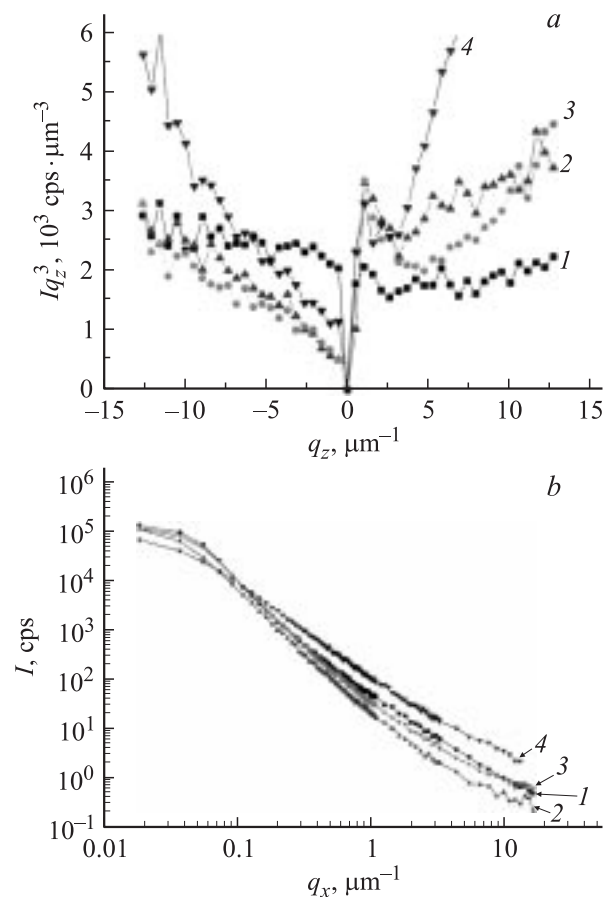


Рис. 3. Распределения интенсивности (I) ДРРЛ вдоль q_z - (a) и q_x - (b) сечений обратного пространства для кристаллов InSb(Te) (серия 1), исходного (1) и облученных различными флюенсами быстрых нейтронов $F_{fn}, \text{ см}^{-2}$: 2 — $3 \cdot 10^{16}$, 3 — $5 \cdot 10^{17}$, 4 — $1.3 \cdot 10^{18}$.

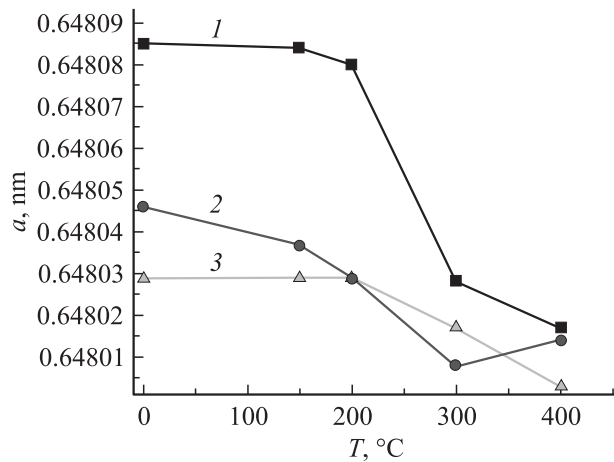


Рис. 4. Зависимость периода решетки монокристаллов InSb с различной исходной концентрацией носителей заряда, облученных нейтронами, от температуры последующих термообработок: 1 — InSb(Te), $n_0 = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $F_{fn} = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; 2 — InSb(Mn), $p_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $F_{fn} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 3 — InSb(Te), $n_0 = 1.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $F_{sn} = 4.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

тической области, когда мощность МД удовлетворяет условию $q \gg (QC)^{-1/2}$ [13] (Q — вектор рассеяния, C — мощность МД, характеризующая вызываемое дефектом изменение объема матрицы, замещенной МД). Поскольку переход к горизонтальному участку происходит при достаточно малых отклонениях от узла обратной решетки, очевидно, что размеры МД, судя по положениям точек перегиба при q_z , больших и меньших нуля, достаточно велики: для МД вакансионного типа (V -МД) радиус МД составляет $\sim 0.45 \text{ мкм}$, для МД межузельного типа (I -МД) $\sim 0.5 \text{ мкм}$. Интенсивность ДРРЛ при отрицательных q_z несколько больше, следовательно, общий объем крупных вакансионных МД несколько выше (на $\sim 10\%$), чем межузельных, так как интенсивность ДРРЛ пропорциональна объему дефектов. Достаточно большая интенсивность на q_x -сечении (рис. 3, *b*) для исходного образца свидетельствует о том, что среди МД имеются дефекты с несферической симметрией полей смещений [13]. Так как наклон кривой при $q_x > 0.1 \text{ мкм}^{-1}$ больше 1, очевидно, имеет место некоторое распределение по размерам. (При $q_x < 10^{-1} \text{ мкм}^{-1}$ интенсивность ДРРЛ определяется инструментальной функцией прибора). Для части дефектов (мелких) наклон, отвечающий хуанговскому рассеянию, может быть 1, а для другой 3, что соответствует асимптотическому рассеянию, и в результате получается промежуточное значение.

После облучения быстрыми нейтронами даже при сравнительно малых флюенсах, $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, картина распределения интенсивности ДРРЛ заметно меняется (рис. 3, кривые 2). На q_z -сечении интенсивность резко уменьшается при $q_z < 0$ и растет при $q_z > 0$. Кроме того, величина Iq_z^3 становится непостоянной (особенно заметно при $q_z < 0$). Одновременно заметно уменьшается интенсивность на q_x -сечении. Поскольку при $q_z > 0$ ин-

тенсивность ДРРЛ даже возрастает, это дает основание считать, что уменьшаются размеры и количество МД вакансионного типа, сами же МД имеют поля смещений несферической симметрии. В то же время растет количество крупных МД межузельного типа, а симметрия их полей смещения близка к сферической. В этом случае их вклад в интенсивность ДРРЛ на q_x -сечении минимален [13]. Уменьшение объема вакансионных МД и увеличение межузельных вызывают некоторое увеличение периода решетки (см. рис. 2). Таким образом, хотя количество радиационных точечных дефектов при этом флюенсе недостаточно, чтобы изменить период решетки, структурные преобразования имевшихся МД приводят к увеличению периода за счет уменьшения объема V -МД и роста объема I -МД. Этот результат свидетельствует о том, что уже малые дозы облучения способны влиять на структурные превращения в неравновесной системе, какой является совокупность МД.

С возрастанием флюенса до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ интенсивность на q_x -сечении заметно растет (рис. 3, *b*, кривая 3). На q_z -сечении при $q_z < 0$ интенсивность еще немного падает. Интенсивность же при $q_z > 0$ для малых значений q_z существенно выросла, а для средних $q_z > 0$ даже упала. Такой характер изменения на q_x - и q_z -сечениях показывает, что несколько снизился объем вакансионных МД, а межузельные МД приобретают несферическое поле смещений и при этом часть их укрупняется. Это свидетельствует о том, что при возрастании флюенса нейтронов с $3 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ идет перераспределение межузельной составляющей вновь возникающих пар Френкеля в сторону вакансионных кластеров, которые при этом становятся мельче, а часть даже разрушается. При этом период решетки заметно растет. При дальнейшем повышении флюенса нейтронов до $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ на q_x -сечении существенно растет интенсивность ДРРЛ и уменьшается наклон зависимости $\lg I = f(\lg q)$. Это свидетельствует о том, что в целом несферические дефекты становятся мельче, а их объем растет. Распределение интенсивности ДРРЛ на q_z -сечении показывает, что при $q_z < 0$ возрастает интенсивность при малых $|q_z|$, но величина Iq_z^3 после перегиба при $q_z \approx 1 \text{ мкм}^{-1}$ не становится постоянной, а растет. Это свидетельствует о наличии малого количества крупных ($\sim 0.4 \text{ мкм}$) и еще множества мелких вакансионных МД. Характер же распределения интенсивности ДРРЛ на q_z -сечении при $q_z > 0$ свидетельствует о том, что в кристалле кроме крупных, $\sim 0.45 \text{ мкм}$, имеется и множество мелких МД внедренного типа и, судя по резкому возрастанию интенсивности на q_x -сечении, эти дефекты имеют несферическую симметрию.

Таким образом, при флюенсе быстрых нейтронов $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, судя по характеру изменения периода решетки и ДРРЛ, структурные изменения связаны в основном с радиационными дефектами.

Анализ картины диффузного рассеяния на кристаллах, облученных полным спектром реакторных нейтронов (серия 3), подтверждает выявленную качественную закономерность изменения структуры МД. При увеличении

флюенса от $4.8 \cdot 10^{16}$ до $4.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ происходит уменьшение интенсивности ДРРЛ при $q_z < 0$ и увеличение при $q_z > 0$. Поскольку на q_x -сечении интенсивность тоже заметно падает, очевидно, что вакансионные дефекты имели несферическую симметрию полей смещений.

Для объяснения структурных изменений, вызванных облучением нейтронами, необходимо учесть исходную структуру соединения с учетом возможных дефектов нестехиометрии и их кластеров. Параметр решетки стехиометрического InSb равен $(0.648000 \pm 0.000002) \text{ нм}$ [16]. При отклонении от стехиометрии в обе стороны преобладающим типом растворов являются растворы вычитания. Из расплава стехиометрического состава обычно растут кристаллы с избытком In [16]. Поэтому увеличенное значение периода решетки всех исходных кристаллов, по-видимому, связано с тем, что при постростовом охлаждении происходит распад нестехиометрического твердого раствора с образованием на начальной стадии пар Френкеля (вакансия и межузельный атом избыточного компонента [10] — в нашем случае In). Чем интенсивнее распад, тем больше в кристалле точечных дефектов, ассоциация которых приводит к образованию комплексов $V-V$ и $I-V$. Частичная релаксация упругой энергии и определяет конечное значение периода решетки [17]. Образование МД с разным знаком мощности подтверждается и в нашем эксперименте (рис. 3). Исходная структура зависит от условий роста, охлаждения и легирования. Поэтому период решетки исходных кристаллов немного различается.

По нашим оценкам при флюенсе $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ величина Δa должна быть не более $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$. Анализ диффузного рассеяния показывает, что при малых флюенсах происходит диссоциация вакансионных кластеров и укрупнение кластеров межузельного типа. Возможно, что именно при малых флюенсах приток радиационных дефектов к неустойчивым дефектным образованиям V -МД или I -МД приводит к диссоциации V -МД. Ускорение диффузии из-за радиационных дефектов стимулирует дальнейший распад раствора избыточного In в InSb. Это приводит к некоторому уменьшению концентрации носителей заряда в материале n -типа проводимости [6]. Иначе говоря, при флюенсе быстрых нейтронов, меньшем $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, изменение структуры связано с перестройкой ее под действием генерации дефектов Френкеля. С ростом флюенса ($F_{fn} \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) процесс аннигиляции вакансионных и межузельных дефектов за счет большей вероятности перекрытия разупорядоченных областей уступает накоплению радиационных дефектов и процессам образования кластеров вакансионного и межузельного типов (см. рис. 3 и 4) в результате распада сильно неравновесного раствора дефектов Френкеля. Таким образом, формируется дефектная структура, содержащая как вакансионные, так и межузельные кластеры и, вероятно, слабо ассоциированные вакансионные и межузельные собственные и примесные дефекты. Следовательно, при этих флюенсах преобладают процессы превращения самих радиационных дефектов.

Характер изменения структуры при отжигах может прояснить ее особенности после облучения и представляет самостоятельный интерес при отработке режимов формирования структуры, отвечающей конечным эксплуатационным свойствам.

Рассмотрим изменение периода решетки и ДРРЛ при изохронных отжигах. На рис. 4 представлены зависимости периода решетки от температуры отжига (T) облученных образцов. Наиболее резкое уменьшение периода решетки происходит после отжига при $T = 300^\circ\text{C}$. Этот эффект менее четко выражен для образца 3, где концентрация радиационных дефектов (судя по периоду решетки) минимальна. В этом кристалле уже после облучения часть V_{In} занята атомами олова (рис. 1, кривая 3). Возможно, поэтому в кристалле 3 при сопоставимом с кристаллом 2 флюенсе нейтронов Δa меньше [6]. Уменьшение периода решетки при отжиге свидетельствует в первую очередь об отжиге межузельной компоненты пар Френкеля.

Рассмотрим теперь изменение интенсивности ДРРЛ вокруг узла 224 обратной решетки вдоль q_z - и q_x -сечений для образца 1 (рис. 5). Уже после отжига при 150°C

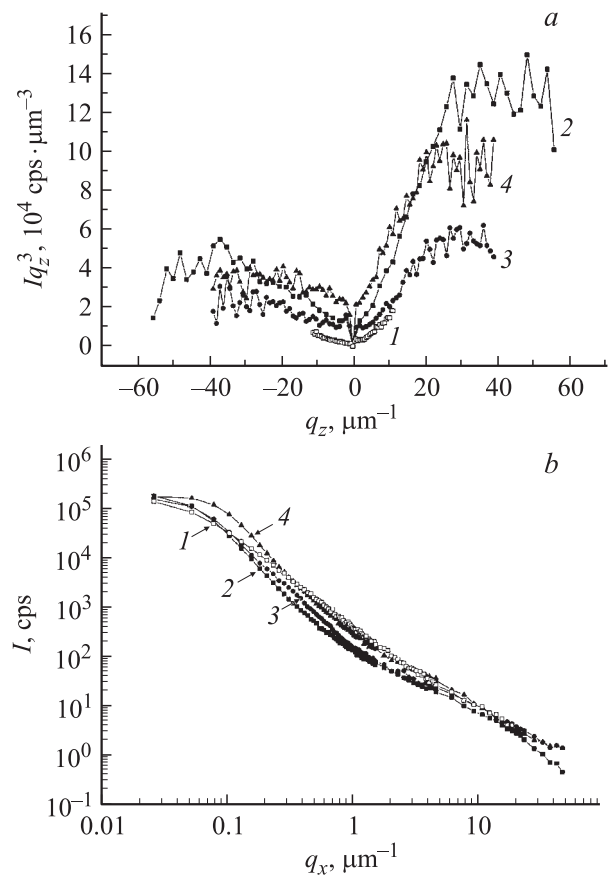


Рис. 5. Распределения интенсивности (I) ДРРЛ вдоль q_z - (a) и q_x - (b) сечений обратного пространства для кристалла InSb(Te), облученного быстрыми нейтронами флюенсом $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, без термообработки (1) и после термообработки при различных температурах $T, ^\circ\text{C}$: 2 — 150, 3 — 200, 4 — 300.

на q_x -сечении в интервале $q \approx 0.25-0.6 \text{ мкм}^{-1}$ интенсивность ДРРЛ сильно падает. Поскольку на этом сечении основной вклад в интенсивность дают дефекты с несферической симметрией полей смещений, можно считать, что резко падает количество именно таких МД. Однако на q_z -сечении интенсивность возрастает как при $q_z > 0$, так и при $q_z < 0$. Такой характер изменения интенсивности ДРРЛ и слабое уменьшение периода решетки позволяют полагать, что при этом отжиге идет перераспределение радиационных дефектов, сопровождающееся изменением формы и увеличением размеров МД без значительных изменений суммарного объема, без существенного уменьшения общей концентрации пар Френкеля. Атомы олова также почти не переходят в позиции V_{In} . Поэтому практически не растут концентрация электронов и подвижность [6]. После отжига при 200°C происходят уменьшение концентрации МД вакансионного и межузельного типов высокой симметрии и увеличение концентрации несферических МД. Все эти перестройки происходят при слабом уменьшении периода решетки, т.е. без существенного уменьшения общей концентрации пар Френкеля или соотношения общего объема дефектов вакансионного и межузельного типов. Однако происходит переход олова в позиции V_{In} , так как растет концентрация носителей заряда и несколько повышается их подвижность. Резкое уменьшение периода при 300°C сопровождается существенным увеличением интенсивности ДРРЛ как на q_x -, так и на q_z -сечении.

При этом происходит, во-первых, увеличение объема крупных вакансионных МД (точка перегиба на зависимости Iq^3 на q_z -сечении отвечает $q_z \approx -3 \text{ мкм}^{-1}$). Во-вторых, увеличивается объем крупных межузельных МД (точка перегиба $q_z \approx +3 \text{ мкм}^{-1}$), одновременно уменьшается количество мелких МД, для которых точка перегиба лежит при $q_z \approx 25-30 \text{ мкм}^{-1}$. Общая картина изменения структуры, по-видимому, связана с уменьшением общего объема за счет аннигиляции пар Френкеля или дефектов вакансионного и межузельного типов, преимущественно мелких МД межузельного типа, определяющих рассеяние при $q_z > 20 \text{ мкм}^{-1}$. Эти процессы сопровождаются увеличением объема крупных МД как вакансионного, так и межузельного типов.

Таким образом, интенсивное уменьшение концентрации точечных дефектов, а также заполнение атомами олова вакансий индия, сопровождающееся увеличением концентрации носителей заряда [6], происходит реально при 300°C и выше. При этом несколько возрастает и подвижность носителей заряда.

Для образца 2 картина изменений периода решетки и ДРРЛ качественно аналогичная. В образце 3 (рис. 6), облученном полным спектром реакторных нейтронов при близком к образцу 2 флюенсе быстрых нейтронов, результаты радиационного воздействия несколько отличаются. Во-первых, увеличение периода решетки несколько меньше. Почти все атомы олова, образовавшиеся в результате трансмутации при облучении тепловыми нейтронами, являются электрически активными

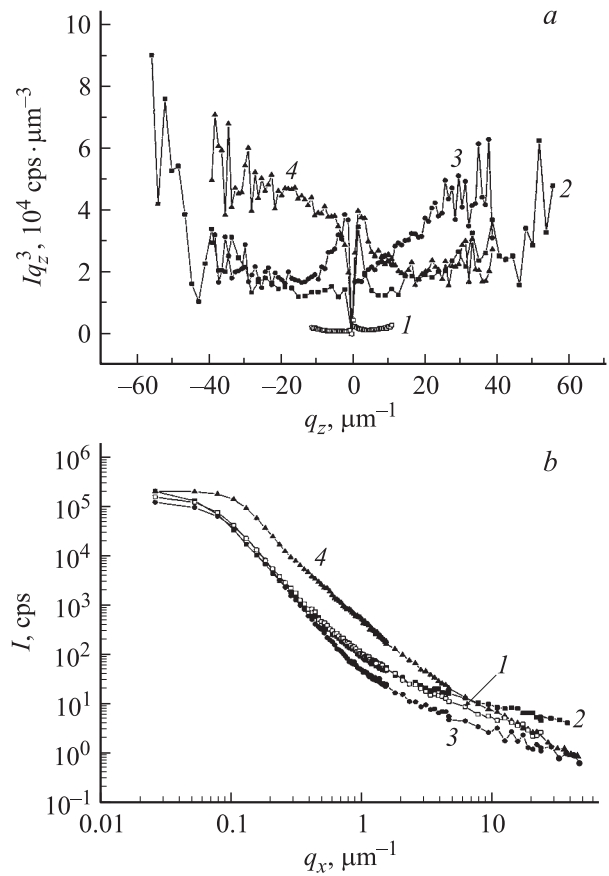


Рис. 6. Распределения интенсивности (I) ДРРЛ вдоль q_z - (a) и q_x - (b) сечений обратного пространства для кристалла InSb(Te), облученного полным спектром реакторных нейтронов флюенсом $4.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, без термообработки (1) и после термообработок при различной температуре $T, ^\circ\text{C}$: $2 - 150$, $3 - 200$, $4 - 300$.

уже после облучения. Очевидно, атомы олова занимают позиции вакансий индия. Вероятно, этим можно объяснить тот факт, что увеличение периода решетки после облучения было меньше, чем при облучении только быстрыми нейтронами, когда концентрация олова была существенно меньше. В образце 3 аннигиляция точечных дефектов, определяющая уменьшение периода, происходит также при температуре отжига 300°C . Однако характер изменения интенсивности ДРРЛ несколько отличается. На q_x -сечении с ростом температуры отжига от 150 до 200°C интенсивность растет при малых отрицательных q_z , а в результате отжига при 300°C вакансионные дефекты несколько измельчаются (точка перегиба смещается к большим отрицательным значениям q_z) (рис. 6, b).

При $q_z > 0$ распределение интенсивности ДРРЛ свидетельствует о том, что после образования большого количества крупных межузельных МД после отжига при 150°C с ростом температуры до 200°C образуется множество мелких МД и уменьшается объем крупных. Затем при 300°C снова образуются преимущественно крупные МД (точка перегиба $q_z \approx +3 \text{ мкм}^{-1}$). Увели-

чение интенсивности ДРРЛ на q_x -сечении в области $q_x \approx 0.2-3.0 \text{ мкм}^{-1}$ и увеличение интенсивности при $q_z < 0$ и уменьшение ее при $q_z > 0$ позволяют считать, что МД с несферической симметрией обладают отрицательной мощностью. Следовательно, существует некоторое различие в кинетике структурных превращений.

4. Заключение

Показано, что по характеру воздействия быстрых нейтронов на структуру InSb (период решетки) на дозовой зависимости можно выделить два участка. При малых флюенсах ($F_{fn} < 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) увеличение периода решетки не наблюдается, а при $F_{fn} > 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ период решетки с увеличением флюенса нейтронов резко растет. На первом участке под влиянием облучения происходят диссоциация вакансионных кластеров и рост числа мелких кластеров межузельного типа, и на фоне этих структурных изменений наблюдается ускоренная аннигиляция дефектов противоположного типа (вакансионных и межузельных). На втором участке, где возрастает вероятность перекрытия разупорядоченных областей и происходит накопление радиационных дефектов, возникает сильное пересыщение ими и образуется множество мелких вакансионных и межузельных кластеров.

Таким образом, изучение электрофизических и структурных характеристик облученных нейтронами кристаллов InSb позволяет представить характер дефектообразования в кристалле с большой долей металлической связи. Первой особенностью кристаллов InSb является низкая энергия активации аннигиляции „одноименных“ дефектов (V_{In} и In_i , V_{Sb} и Sb_i), образующихся при облучении быстрыми нейтронами. Поэтому при облучении при $T < 70^\circ\text{C}$ остаточная концентрация пар Френкеля в InSb составляет порядка 20 пар на один нейтрон. Это существенно ниже, чем для других соединений $A^{III}B^V$.

Изменение ДРРЛ при практической неизменности периода решетки позволяет предположить, что при относительно низких температурах (до 200°C) идет существенное перераспределение радиационных дефектов. Однако практически их аннигиляция начинается при 300°C .

Наконец, можно отметить, что дефекты, образующиеся при облучении полным спектром реакторных нейтронов (образование атомов Sn), отличаются от дефектов, формирующихся при облучении преимущественно быстрыми нейтронами. Так как аннигиляция точечных радиационных дефектов активно идет при $T \geq 300^\circ\text{C}$ и увеличение концентрации электронов во втором случае также происходит при этой температуре [5], можно полагать, что аннигиляция собственных дефектов Френкеля и олова с вакансиями индия имеют близкие активационные барьеры. В то же время в первом случае практически все атомы олова занимают позиции индия и активны уже сразу после облучения. Очевидно, структура дефектов, возникающих при облучении полным спектром нейтронов, иная. Атом олова или сразу возникает в узле индия, а отдача при реакции $In \rightarrow Sn$ недостаточна,

чтобы его сместить, или во всяком случае находится вблизи вакансии, а активационный барьер низкий.

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

Список литературы

- [1] Л.С. Смирнов, С.П. Соловьев, В.Ф. Стась, В.А. Харченко. *Легирование полупроводников методом ядерных реакций* (Новосибирск, Наука, 1981).
- [2] *Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников*, под ред. В.Н. Мордковича (М., Мир, 1982) [Новости ФТТ, вып. 11 (1982)].
- [3] Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **46** (6), 12 (2003).
- [4] Н.Г. Колин, С.П. Соловьев, А.А. Стук. Наука — производству, **2** (15), 44 (1999).
- [5] Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, С.П. Соловьев. ФТП, **33** (7), 774 (1999).
- [6] Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, С.П. Соловьев. ФТП, **33** (8), 927 (1999).
- [7] Н.Г. Колин, В.Т. Бублик, В.Б. Освенский, Н.И. Ярмолюк. Физ.-хим. обраб. материалов, **3**, 28 (1987).
- [8] Н.Г. Колин, В.Б. Освенский, Н.С. Рыгова, Е.С. Юрова. ФТП, **20** (5), 822 (1986).
- [9] К.Д. Щербачев, В.Т. Бублик. Завод. лаб., **60** (8), 473 (1994).
- [10] В.Т. Бублик, М.Г. Мильвидский. Материаловедение, **1**, 21 (1977).
- [11] В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев, Е.А. Комарницкая, Ю.Н. Пархоменко, Е.А. Выговская, С.Б. Евгеньев. Кристаллография, **44** (6), 1106 (1999).
- [12] В.Т. Бублик, С.Ю. Мацнев, К.Д. Щербачев, М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, В.Я. Резник. *Тез. докл. X Нац. конф. по росту кристаллов* (2002) с. 91.
- [13] М.А. Кривоглаз. *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах* (Киев, Наук. думка, 1983).
- [14] W.L. Bond. Acta Cryst., **13**, 814 (1960).
- [15] L.A. Charniy, V.T. Bublik, A.N. Morozov, K.D. Scherbachev, I.V. Stepantsova, V.M. Kaganer. J. Cryst. Growth, **116**, 362 (1992).
- [16] Т.В. Абаева, В.Т. Бублик, А.Н. Морозов, А.Т. Переверзев. Неорг. матер., **23** (2), 195 (1987).
- [17] В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев. Кристаллография, **42** (2), 326 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Structural changes in InSb single crystals under neutron irradiation and heat treatment

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

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

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

Abstract The structural transformations in InSb crystals irradiated with fast neutrons ($E > 0.1$ MeV) and the full spectrum of reactor neutrons with ratio of the slow to fast neutron flux densities $\varphi_{sn}/\varphi_{fn} \approx 1$ have been studied. Two ranges in the dose dependence can be selected according to the influence of fast neutron irradiation on the lattice parameter. Increase of lattice parameter is not observed at low fast neutron fluxes ($F_{fn} < 2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Dissociation of vacancy-type clusters and increase of the number of small interstitial-type clusters proceed in this range as it follows from the X-ray diffuse scattering analysis. At $F_{fn} > 2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ the lattice parameter increases linearly with the flux. A great number of small interstitial- and vacancy-type clusters are formed which can trap Sn impurity atoms. The heat treatment of irradiated samples up to 400°C completely recovers the values of lattice parameter.