

УДК 621.315.592

ДЕФЕКТОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОТЖИГЕ
НЕЙТРОННО-ОБЛУЧЕННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

*Р. Н. Кютт, А. А. Лепнёва, Г. А. Ломакина,
Е. Н. Мохов, А. С. Трегубова, М. М. Щеглов,
Г. Ф. Юлдашев*

Рентгенодифракционными методами изучено диффузное рассеяние и определены параметры решетки в SiC, облученном потоком реакторных нейтронов, в зависимости от дозы облучения ($\Phi = 10^{17} \div 10^{21}$ см⁻²) и температуры изохронного отжига ($T_a = 200 \div 2600$ °С). Исследовано также изменение в процессе отжига электрических и оптических свойств образцов. Установлено, что радиационные дефекты приводят к увеличению параметров решетки и частично отжигаются при $T_a = 500 \div 1000$ °С. Основная стадия отжига, в результате которой происходит почти полное восстановление исходной концентрации носителей заряда, коэффициента оптического поглощения и параметров решетки, происходит при $T_a = 1500 \div 1700$ °С и характеризуется энергией активации, равной 3.0 эВ. При более высоких $T_a \geq 1900$ °С в образцах методом диффузного рассеяния, проводимого на трехкристальном спектрометре, выявлены крупные кластеры междоузельного типа, размеры которых растут с повышением T_a от 100—200 Å при 1900 °С до 2000—4000 Å при 2500 °С.

Природа собственных дефектов в SiC, их влияние на свойства этого широкозонного полупроводника до сих пор остаются во многом невыясненными, хотя имеется ряд публикаций, описывающих поведение термически закаленных [1-3] и радиационных дефектов (РД) [4-9]. В частности, в работах [5, 6], посвященных изучению отжига нейтронно-облученного SiC, был выявлен ряд уровней, обусловленных РД, изучена зависимость интенсивности дефектной люминесценции от температуры отжига T_a . Однако используемые в [5, 6] методы позволяли регистрировать лишь такие РД, которые создают уровни в запрещенной зоне, что к тому же оказывалось возможным в сравнительно узком диапазоне $T_a > 1000$ °С. Между тем наблюдаемая в [6] очень сильная зависимость T_a люминесцентно-активных РД от дозы облучения и условий приготовления образца, очевидно, свидетельствовала о наличии в нем электрически неактивных состояний типа кластеров, образующихся при росте или в процессе облучения, которые оставались неизученными.

В настоящей работе проведены комплексное исследование РД в нейтронно-облученном SiC с использованием рентгенодифракционных методов, а также измерения эффекта Холла и оптического поглощения. При этом коэффициент поглощения неполяризованного света α , связанный с РД, определялся на спектрометре МДР-3. Расчет α проводился по стандартной формуле для известных значений пропускания с учетом многократных отражений. Концентрация электрически активных РД оценивалась из расчета холловских кривых и электропроводности по методу, описанному в [6]. Из рентгенодифракционных методов были использованы измерение параметра решетки, изучение диффузного рассеяния и рентгеновская топография. Параметр решетки d в направлении оси C_6 измерялся по методу Бонда на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием $Cu K_\alpha$ -излучения на отражении типа [000.18]. Оптический гониометр ГС-5 обеспечивал измерение d с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ Å. Диффузное рас-

сеяние изучалось на трехкристалльном спектрометре в дифференциальном режиме с использованием $Mo K_{\alpha}$ -излучения в окрестностях узлов обратной решетки: (000.6) — отражение от базисных плоскостей и (1120) — отражение от плоскостей, перпендикулярных поверхности. Наличие дислокаций и других крупных дефектов структуры определялось по рентгеновским топограммам, снятым по методу аномального прохождения в $Si K_{\alpha}$ -излучении как для исходных, так и для образцов, подвергнутых последующему облучению и отжигу.

Для нейтронного облучения отбирались кристаллы SiC политаипа 6Н, n -типа проводимости с концентрацией нескомпенсированных доноров $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и плотностью дислокаций $< 10^2 \text{ см}^{-2}$. Облучение нейтронами осуществлялось в реакторах промышленного типа, причем дозы облучения варьировались в широких пределах $10^{17} - 10^{21} \text{ см}^{-2}$. После этого проводился изохронный отжиг ($t = 15 \text{ с}$) при $T_a = 200 \div 2600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Измерения параметра решетки показали, что для всех доз облучения параметр d возрастает по сравнению с исходным (рис. 1). Отметим, что в области малых доз ($\Phi \leq 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$), где параметр решетки d остается практически постоянным, концентрация РД, определенная по данным измерений эффекта Холла и оптического поглощения, возрастает пропорционально Φ . В то же время для больших доз ($\Phi \geq 10^{19} \text{ см}^{-2}$) электрические и оптические измерения подтверждают сублинейный характер зависимости концентрации РД от дозы облучения. По-видимому, это связано с тем, что релаксационные процессы происходят уже непосредственно при облучении нейтронами в реакторе, причем образуются РД различной стабильности, приводящие к противоположной по знаку деформации решетки. Очевидно, при $\Phi > 10^{19} \text{ см}^{-2}$ на концентрацию РД начинает оказывать существенное влияние тот факт, что их частичная аннигиляция происходит не только в пределах нарушенной области, создаваемой в одном акте соударения быстрого нейтрона с атомом матрицы, а и в соседних областях, содержащих РД, внесенные при бомбардировке решетки другими нейтронами. Такое предположение подтверждается и более резкой зависимостью d от T_a в низкотемпературной стадии отжига при $T < 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, характерной для высоких доз облучения.

При дальнейшем отжиге происходит уменьшение параметров решетки. Для $\Phi = 10^{18} \text{ см}^{-2}$ параметр d восстанавливается уже при $T_a \approx 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, при более высоких дозах $\Phi = 10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-2}$ исходное значение d устанавливается при $T_a \approx 1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а для $\Phi = 10^{21} \text{ см}^{-2}$ этот процесс не заканчивается и до $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Отметим, что для всех T_a знак изменения параметра d остается прежним (рис. 2).

Экспериментальные данные (рис. 2) показывают, что в диапазоне $T_a = 500 \div 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ параметр d монотонно убывает с ростом T_a , причем, если исходить из величины d , при $T_a \approx 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ отжигается не менее 30—40 % всех РД, введенных в процессе облучения. Учитывая низкую энергию активации отжига, можно предположить, что на этой стадии он лимитируется миграцией точечных дефектов (собственных междоузельных атомов или вакансий), которые либо аннигилируют, либо образуют более прочные ассоциаты [7].

Более сильная зависимость d от T_a наблюдается в диапазоне $T_a = 1300 \div 1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2). Полученные здесь для Δd результаты сопоставляются также с зависимостями от T_a концентрации электрически актив-

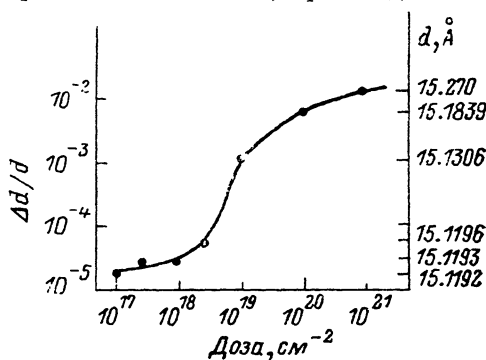


Рис. 1. Зависимость параметра решетки d нейтронно-облученного карбида кремния от дозы облучения.

ных РД и коэффициента поглощения неполяризованного света α ($\lambda = 0.48$ мкм). Все три зависимости оказались близкими, дополняющими друг друга, и описываются единой энергией активации ($\Delta E \approx 3.0$ эВ).

Одинаковые температурная и дозовая (для $\Phi \geq 10^{19}$ см $^{-2}$) зависимости $\Delta d/d$, α , $N_{\text{РД}}$ (рис. 2) свидетельствуют о том, что основная часть РД является электрически активной. Как показано в [5, 6], эти дефекты представляют собой центры донорного типа, захватывающие электроны с более мелких доноров в SiC, например с азота. В основном это центры безызлучательной рекомбинации. Аналогичный характер зависимости $\alpha(T_a)$ связан с тем, что РД за счет возникающих вокруг них полей локальных упругих напряжений вызывают модуляцию дна зоны проводимости и появление хвостов энергетических состояний, увеличивающих поглощение в околоразовой области. В коротковолновой части спектрального диапазона поглощение пропорционально λ^{-4} ; возможно, это свидетель-

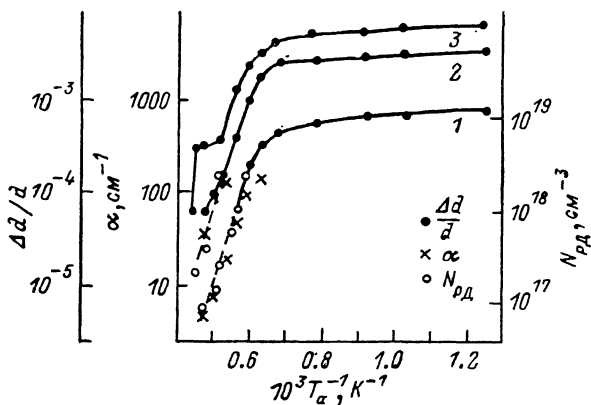


Рис. 2. Зависимость относительного изменения параметра решетки $\Delta d/d$, концентрации электрически активных радиационных дефектов и коэффициента поглощения ($\lambda = 0.48$ мкм) нейтронно-облученного карбида кремния от температуры отжига при дозах облучения $\Phi = 10^{19}$ (1), 10^{20} (2), 10^{21} см $^{-2}$ (3).

ствует также и о существенном влиянии рассеяния света на РД, хотя специального исследования вклада рассеяния в видимом спектральном диапазоне нами не проводилось.

В результате этой стадии отжига при $T_a = 1700$ °С происходит почти полное восстановление электрических и оптических свойств облученного кристалла, возвращаются к исходной величине параметры решетки (за исключением случая с $\Phi = 10^{21}$ см $^{-2}$). Однако результаты настоящей работы показывают, что и при более высоких T_a в нейтронно-облученном SiC остаются чрезвычайно стабильные РД, обнаруживаемые при изучении диффузного рассеяния рентгеновского излучения.

Заметное диффузное рассеяние, связанное с РД, не наблюдается в образцах непосредственно после облучения. Оно появляется лишь после отжига при $T_a > 1600 - 1900$ °С. Наиболее подробно диффузное рассеяние было исследовано для $\Phi = 10^{21}$ см $^{-2}$.

На основании полученных экспериментальных данных были построены зависимость интегрального диффузного рассеяния (проинтегрированного по углу выхода) от угла η отклонения образца от точного брэгговского положения $I_{\text{дс}}^{\text{д}}(\eta)$ (рис. 3) и распределение дифференциального диффузного рассеяния в обратном пространстве (изодиффузные контуры) вокруг узлов (000.6) (рис. 4) и (1120).

На кривых зависимости $I_{\text{дс}}^{\text{д}}(\eta)$ можно четко выделить два участка: область малых $|\eta|$, где $I_{\text{дс}}^{\text{д}} = -\ln |\eta|$ (хуановская), и область больших $|\eta|$, где $I_{\text{дс}}^{\text{д}} \sim 1/\eta^2$, что говорит о том, что диффузное рассеяние происходит на скоплениях точечных дефектов [10]. При этом размер хуановской области уменьшается с ростом T_a , что указывает на увеличение размеров образующихся скоплений. Примерные оценки, сделанные на основе из-

меренной интегральной диффузной интенсивности с использованием теоретических выражений работы [11], дают средний размер дефектов от 100—200 Å при $T_a=1900^\circ\text{C}$ до 4000 Å при $T_a=2400^\circ\text{C}$. При этом их концентрация уменьшается соответственно с $3 \cdot 10^{16}$ до $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Согласно теории [10], вдали от узла обратной решетки (область, где $I_d^s \sim 1/\eta^2$) интенсивность диффузного рассеяния пропорциональна суммарному изменению объема решетки $[\Delta V]$, вызванному полной концентрацией точечных дефектов. Так как с ростом T_a интенсивность в этой области непрерывно падает (рис. 3), то ясно, что общее число точечных дефектов в скоплениях все время уменьшается, хотя они не исчезают полностью даже при $T_a=2600^\circ\text{C}$.

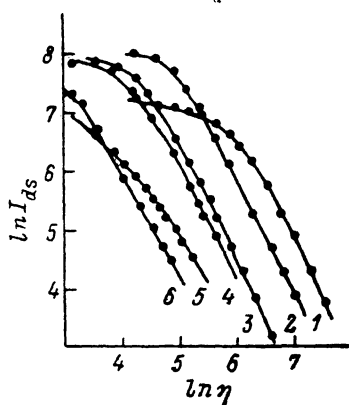


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности диффузного рассеяния от угла η для образца карбида кремния, облученного нейтронами дозой $\Phi = 10^{21} \text{ см}^{-2}$, отожженного при различных температурах.

T_a ($^\circ\text{C}$): 1 — 1900, 2 — 2000, 3 — 2100, 4 — 2200, 5 — 2300, 6 — 2400. Отражение (000.6), $\text{Mo K}\alpha$ -излучение.

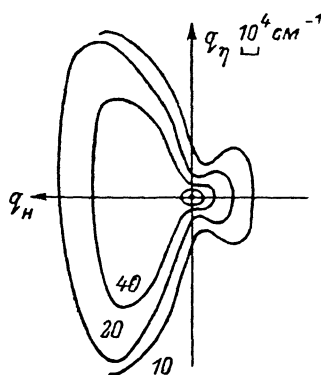


Рис. 4. Распределение интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве вокруг узла (000.6).

Из рис. 4, на котором представлены контуры равной интенсивности в обратном пространстве, видно, что диффузное рассеяние больше в области $q_H > 0$ по сравнению с областью $q_H < 0$ (q — радиус-вектор точки в обратном пространстве, отсчитываемый от узла обратной решетки; \mathbf{H} — вектор обратной решетки). Это указывает на преимущественно междоузельный характер возникших при высоких T_a дефектов. Для $T_a=1900 \div 2300^\circ\text{C}$ изодиффузные контуры вокруг узла (000.6) имеют характерную двухлепестковую форму. В то же время для отражения (1120) их форма близка к сферической и сечение рассеяния значительно меньше. Такой характер распределения диффузной интенсивности в обратном пространстве позволяет предположить, что мы имеем дело с плоскими скоплениями, лежащими в базисных плоскостях кристалла. При $T_a \geq 2400^\circ\text{C}$ форма изодиффузных контуров вокруг узла (000.6) меняется, что может быть связано с изменением структуры имеющихся крупных дефектов.

Мы предполагаем, что наблюдаемые скопления представляют собой выделения междоузельного углерода (C_i). Такой вывод следует из сравнительно большой энергии связи углеродных атомов и их тенденции к образованию многоатомных кластеров [12]. Вероятно, в пользу такой модели говорит и плоская форма крупных кластеров, характерная для графитовых вclusions. В этом случае, согласно расчету, полная концентрация C_i , находящихся в кластерах, изменяется в диапазоне $T_a=1900 \div 2400^\circ\text{C}$ от $1.6 \cdot 10^{20}$ до $1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, в процессе отжига нейтронно-облученного SiC до $T_a \approx 1900^\circ\text{C}$ в нем образуются крупные кластеры междоузельного типа, размеры которых возрастают с повышением температуры. Эти кластеры

обладают высокой стабильностью и способны сохраняться практически во всем температурном диапазоне существования SiC как твердой фазы. Несомненно, что тенденция к образованию кластеров или ассоциатов и увеличению их размеров с ростом T_a имеет место и при более низких T_a , при которых, очевидно, преобладают относительно мелкие кластеры, не обнаруживаемые используемой в работе методикой [13, 14]. Последние обладают электрической активностью и ответственны за изменение параметров решетки. Более крупные кластеры, наблюдаемые при $T_a \geq 1900^\circ\text{C}$, не создают уровней в запрещенной зоне. Однако следует иметь в виду, что происходящее с ростом T_a увеличение среднего размера кластера несомненно связано с процессом, включающим в себя их диссоциацию, в результате которой образуются свободные точечные дефекты. Причем в соответствии с уравнением Гиббса—Томпсона [15] концентрация последних зависит от размера кластера, что и обеспечивает направленный перенос дефектов от мелких к наиболее крупным кластерам. Таким образом, кластеры в этих условиях являются источником неравновесных точечных дефектов (вакансий или C_i), концентрация которых может существенно превышать равновесную. Рассмотренный механизм дефектообразования может быть особенно важным именно в случае SiC, для которого характерна очень высокая энергия связи и, следовательно, низкий уровень содержания равновесных тепловых дефектов. Подобные процессы, вероятно, могут происходить не только в облученном SiC, но и при выращивании его кристаллов или эпитаксиальных слоев.

Этот вывод находится в полном соответствии со сделанным ранее в [5] предположением, объясняющим особенности стабилизации центров дефектной люминесценции в нейтронно-облученном SiC за счет наличия в нем различного типа кластеров, возникающих либо в процессе отжига, либо непосредственно при росте кристаллов из нестехиометрической среды.

Образование крупных кластеров, очевидно, должно иметь место и при облучении SiC другими частицами высоких энергий, например ионами, что может явиться одной из причин ухудшения качества получаемых таким образом $p-n$ -переходов.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. А. Водакову и Л. М. Сорокину за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р ы

- [1] Вейнгер А. И., Ильин В. А., Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. ФТП, 1979, т. 13, № 12, с. 2366—2369.
- [2] Вайнер В. С., Ильин В. А. ФТТ, 1981, т. 23, № 12, с. 3659—3671.
- [3] Вайнер В. С., Вейнгер А. И., Ильин В. А., Цветков В. Ф. ФТТ, 1980, т. 22, № 11, с. 3436—3439.
- [4] Dean P. J., Vimborg D., Choyke W. J. Inst. Phys. Conf. Ser., 1979, vol. 46, ch. 7, p. 447—453.
- [5] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н. и др. ФТП, 1986, т. 20, № 12, с. 2153—2158.
- [6] Вейнгер А. И., Лепнева А. А., Ломакина Г. А. и др. ФТП, 1984, т. 18, № 11, с. 2014—2109.
- [7] Макаров В. В. ФТТ, 1971, т. 13, № 8, с. 2357—2363.
- [8] Павлов Н. М., Иглицин М. И., Касаганова М. Г., Соломатин В. Н. ФТП, 1975, т. 9, № 7, с. 1279—1285.
- [9] De S. Balona J. A., Loubser J. H. N. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1970, vol. 3, N 11, p. 2344—2351.
- [10] Dederichs P. H. J. Phys. F: Metall. Phys., 1973, vol. 3, N 2, p. 471—496.
- [11] Larsson B. C. J. Appl. Cryst., 1975, vol. 8, N 2, т. 510—520.
- [12] Brown M. L., Freeman R. R., Krishnan R., Schlüter M. Science, 1987, vol. 235, N 4791, p. 860—865.
- [13] Стехиометрия в кристаллических соединениях и ее влияние на их физические свойства. Тр. ФИАН. М.: Наука, 1987, т. 177. 221 с.
- [14] Young R. T., Cleland J. W., Wood R. F., Abraham M. M. J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, N 9, p. 4752—4760.
- [15] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.