

## ПОЗИТРОННАЯ ДИАГНОСТИКА ДЕФЕКТОВ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННОМ НЕЙТРОНАМИ

Гирка А. И., Кулешин В. А., Мокрушин А. Д.,  
Мохов Е. Н., Свирида С. В., Шипкин А. В.

Методом измерения времени жизни позитронов проведены исследования вакансионных дефектов в карбиде кремния, образовавшихся при облучении реакторными нейтронами (диапазон флюенсов  $3 \cdot 10^{15} \div 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ), а также их эволюции в процессе изохронного отжига ( $T_a = 100 \div 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Оценены энергия активации миграции индуцированных дефектов (2.1 эВ) и их концентрация. Обнаружен эффект кластеризации вакансий в образцах, облученных до флюенсов  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-2}$ . Определены энергия активации образования кластеров (1.4 эВ) и их максимальная концентрация ( $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Показано наличие двух высокотемпературных стадий отжига вакансионных кластеров, характеризующихся энергиями активации 2.6 и 3.0 эВ.

Карбид кремния (SiC) находит широкое применение в технике благодаря сочетанию чрезвычайно благоприятных механических, тепловых, оптических и электрических характеристик [1, 2]. Ряд практически важных свойств SiC в сильной степени зависит от наличия структурных микродефектов — примесных атомов или дефектов вакансионного типа [3]. Особый интерес представляют исследования радиационных дефектов. Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению дефектов различными методами (подробная библиография с краткой аннотацией работ приведена в обзоре [4]), многие вопросы физической природы и эволюции дефектов до сих пор не выяснены. Ценную информацию здесь может дать метод электрон-позитронной аннигиляции, поскольку аннигиляционные характеристики позитронов в твердом теле весьма чувствительны к наличию дефектов вакансионного типа [5]. Такие дефекты служат ловушками термализованных позитронов, причем время жизни захваченных позитронов увеличивается, а угловое распределение аннигиляционных фотонов сужается по сравнению с аннигиляцией в бездефектной матрице кристалла.

Результаты первых измерений аннигиляционных характеристик позитронов в карбиде кремния приведены в [6, 7]. Значение времени жизни позитронов [7] и характер углового распределения аннигиляционных фотонов [6] свидетельствуют о том, что атомы позитрония в SiC не образуются, т. е. основным механизмом аннигиляции позитронов в достаточно совершенных кристаллах SiC (концентрация дефектов  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и ниже) является квазисвободная аннигиляция с валентными электронами. В этом случае спектры времени жизни позитронов характеризуются одной компонентой  $\tau_b$ .

В образцах, облученных реакторными нейтронами [8, 9], появляются новые компоненты, связанные с образованием радиационных дефектов. В тех случаях, когда все позитроны захватываются дефектами одного типа, временные спектры также имеют однокомпонентный характер, при этом значение соответствующего времени жизни  $\tau_a$  превышает величину  $\tau_b$ . При распределении позитронов по нескольким состояниям временные спектры содержат соответствующее число компонент. Если разделение этих компонент (определение величин времен жизни  $\tau_i$  и интенсивностей  $I_i$ ) не представляется возможным, данные спектры принято характеризовать средним временем жизни позитронов  $\bar{\tau} = \sum \tau_i I_i$ .

Этот параметр может быть найден непосредственно из экспериментальной кривой как ее момент первого порядка. Важное преимущество использования  $\tau$  состоит в том, что неизбежные ошибки в учете вклада источника и функции разрешения оказывают меньшее влияние на величину  $\tau$ , чем на значения  $\tau_i$  и  $I_i$  [10].

Целью настоящей работы является изучение дефектной структуры карбида кремния в зависимости от флюенса  $\Phi_n$  реакторных нейтронов и температуры изохронного отжига  $T_a$  облученных образцов методом измерения времени жизни позитронов.

Известно, что карбид кремния обладает ярко выраженными чертами политипизма [1-3]. Спектры времени жизни позитронов в исследованных нами поли типах 3C, 6H, 4H, 15R характеризуются практически одинаковыми временными компонентами, что свидетельствует об идентичности перечисленных образцов по позитроночувствительным дефектам вакансионного типа.

В дальнейшем все исследования проводились лишь на монокристаллах поли типа 6H, выращенных по методу Лели при  $T=2600\div 2700$  °C. Образцы были легированы азотом до  $N_D - N_A = (1\div 3) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и имели *n*-тип проводимости.

Облучение проводилось в потоке реакторных нейтронов (доля нейтронов с энергией более 10 КэВ составляла  $\sim 10$  %) при температуре не выше 90 °C. Диапазон флюенсов облучения  $\Phi_n = 3 \cdot 10^{15} \div 4 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>.

Измерения времени жизни позитронов проводились на установке быстрых совпадений с разрешением FWHM=370 пс [11]. Обработка экспериментальных спектров осуществлялась по программе POSITRONFIT EXTENDED [12]. Вклад источника, определенный из калибровочных спектров отожженных образцов титана, никеля, железа и бездислокационного монокристаллического кремния, характеризующихся одной временной компонентой, составлял 11 % и вычитался из экспериментальных спектров.

Изохронный отжиг ( $t_a = 10$  мин, шаг 50°) проводился на воздухе ( $T_a = 100\div 1000$  °C) или в атмосфере чистого аргона ( $T_a = 1050\div 2000$  °C). Точность поддержания температуры составляла  $\pm 2^\circ$  ( $T_a = 100\div 1200$  °C) и  $\pm 10^\circ$  ( $T_a = 1250\div 2000$  °C).

В спектрах времени жизни позитронов исходных образцов SiC наблюдается одна компонента с  $\tau_b = (157 \pm 2)$  пс, что хорошо соответствует результатам работы [7]. Данная компонента обусловлена аннигиляцией позитронов в матрице кристалла, содержащей вакансионные дефекты, концентрация которых не превышает  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup> (порог чувствительности метода).

На рис. 1 представлена зависимость среднего времени жизни позитронов от дозы нейтронного облучения образцов SiC. В области флюенсов до  $2.5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> наблюдается возрастание  $\tau$  и спектры характеризуются наличием как минимум двух компонент. Это свидетельствует о том, что часть позитронов аннигилирует из квазисвободного состояния, а остальные — будучи захваченными дефектами вакансионного типа, концентрация которых увеличивается с ростом дозы облучения. В диапазоне флюенсов  $2.5 \cdot 10^{17} \div 4 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup> спектры вновь приобретают однокомпонентный характер с практически постоянным временем жизни  $\tau_a = (225 \pm 3)$  пс, т. е. в указанном диапазоне доз все позитроны захватываются дефектами вакансионного типа, стабильными при комнатной температуре.

Относительно природы образующихся вакансионных дефектов можно высказать следующие предположения. Первичными структурными дефектами в SiC при нейтронном облучении могут быть вакансии по обоим подрешеткам  $V_{Si}$  и  $V_C$ , а также междоузельные атомы  $Si_i$  и  $C_i$ . Если в процессе облучения вакансии хотя бы одного из двух типов подвижны, то возможно образование более сложных вакансионных дефектов, например дивакансий или комплексов «вакансия—примесный атом». Величина отношения  $\tau_a/\tau_b = 1.42$  для SiC близка к соответствующей величине для дивакансий в Si ( $1.46 \pm 0.12$  [13]), что свидетельствует в пользу дивакансионной природы дефектов. Сказанное, конечно, не исключает возможности существования при комнатной температуре и одиночных вакансий или комплексов вакансий как с примесным атомом (азот, кислород), так и собственным междоузельным атомом (углерод, кремний).

Значительный интерес представляет определение концентрации указанных дефектов. Поскольку величина удельной скорости захвата позитронов дефектами в SiC неизвестна, в качестве первого приближения взято значение  $\mu_2 = 3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , найденное для дивакансий в кремнии [13, 14]. Тогда по модели захвата [15] можно оценить концентрацию дефектов, отвечающую полученным значениям  $\tau$  на начальном участке дозовой зависимости (рис. 1).

Более подробную информацию об эволюции дефектов, образовавшихся при нейтронном облучении, дают эксперименты по изохронному отжигу облученных образцов SiC. На рис. 2 представлена зависимость среднего времени жизни позитронов от температуры изохронного отжига  $T_a$  для образцов, облученных до различных флюенсов нейтронов. При дозах  $\Phi_n = 2.5 \cdot 10^{17} \div 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  отжиг характеризуется одной стадией (кривая 2 соответствует отжигу образца,

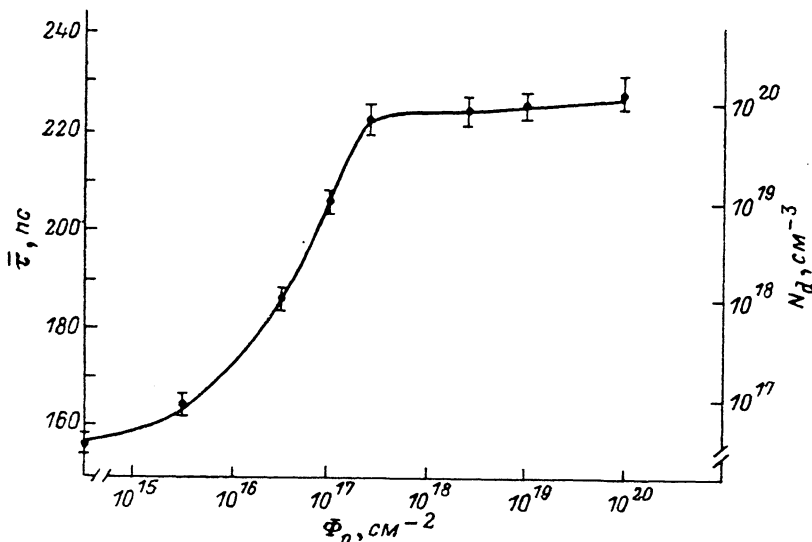


Рис. 1. Зависимости среднего времени жизни позитронов  $\tau$  и концентрации радиационных дефектов  $N_d$  от флюенса реакторных нейтронов  $\Phi_n$ .

облученного до флюенса  $\Phi_n = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ; отжиг еще двух образцов при  $\Phi_n = 2.5 \cdot 10^{17}$  и  $2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  дал совпадающие кривые) с энергией активации миграции радиационных дефектов вакансионного типа, оцененной по методике [16],  $E_A = (2.1 \pm 0.3) \text{ эВ}$ . В процессе миграции эти дефекты исчезают либо на стоках, либо при рекомбинации с междоузельными атомами.

Гораздо более сложная картина наблюдается в процессе эволюции дефектов при отжиге образца, облученного до флюенса  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  (рис. 2, кривая 3). Здесь изменения  $\tau$  начинаются уже при  $T_a = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ , причем до  $T_a = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$   $\tau$  возрастает с увеличением температуры изохронного отжига. Эта стадия так называемого «отрицательного» отжига, обусловленная кластеризацией индуцированных вакансий, заканчивается при  $T_a = 950 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . При температурах выше  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит уменьшение среднего времени жизни позитронов, при этом имеют место по крайней мере две стадии отжига:  $T_a = 1200 \div 1450$  и  $1600 \div 1950 \text{ }^\circ\text{C}$ . При  $T_a = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$   $\tau$  достигает значения, соответствующего времени жизни позитронов в необлученном материале.

Компонентный анализ временных спектров показал, что в интервале температур отжига  $800 \div 1900 \text{ }^\circ\text{C}$  в спектрах выделяется компонента  $\tau_2 = (360 \pm 15) \text{ пс}$ , интенсивность которой в зависимости от температуры  $T_a$  приведена на рис. 2 (кривая 4). Ее максимальное значение достигается при  $T_a = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и составляет  $I_2^{\text{max}} = (35 \pm 1) \%$ . Судя по величине отношения  $\tau_2/\tau_b \approx 2.3$ , эта компонента не может соответствовать аннигиляции позитронов в дивакансиях, а связана, вероятно, с позитронами, аннигилирующими в вакансионных кластерах. Зависимость времени жизни позитронов от размера таких кластеров в SiC неизвестна. Однако, если использовать в качестве приблизительной оценки данные работы [17] для молибдена и алюминия, можно заключить, что эти

кластеры состоят из 5–8 вакансий. Процесс кластеризации начинается при температуре  $\approx 500^\circ\text{C}$  и достигает насыщения при  $1000^\circ\text{C}$ . Принимая для удельной скорости захвата позитронов кластерами значение  $\mu_c \approx 1.5 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$  [17], по модели захвата можно оценить их концентрацию. В максимуме она достигает величины  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . С использованием методики [18] определена также энергия активации образования кластеров (по начальному участку стадии «отрицательного» отжига). Она оказалась равной  $(1.4 \pm 0.2) \text{ эВ}$ .

Наблюдаемое в диапазонах  $T_a = 1200 \div 1450$  и  $1600 \div 1950^\circ\text{C}$  уменьшение  $\tau$  сопровождается аналогичным изменением интенсивности  $I_2$ . Наличие двух

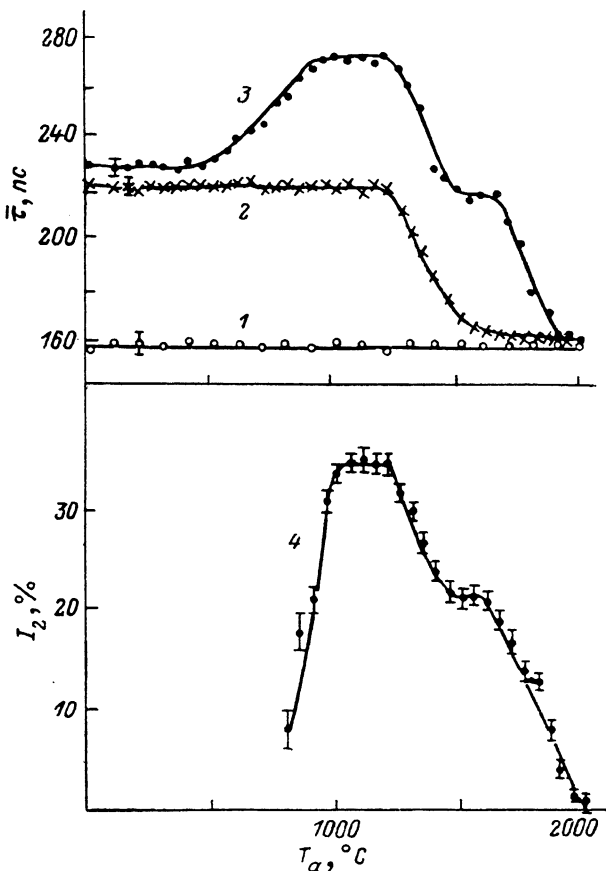


Рис. 2. Зависимости аннигиляционных параметров от температуры изохронного ( $t_a = 10$  мин) отжига  $T_a$ .

1–3 — среднее время жизни позитронов  $\tau$ , 4 — интенсивность  $I_2$  долгоживущей компоненты,  $\tau_2 = (360 \pm \pm 15) \text{ пс}$ . 1 — SiC необлученный; SiC, облученный до флюенса  $\Phi_n$ ,  $\text{см}^{-2}$ : 2 —  $1 \cdot 10^{19}$ , 3, 4 —  $1 \cdot 10^{20}$ .

стадий отжига свидетельствует, вероятно, об образовании двух типов вакансионных кластеров с энергиями активации  $\approx 2.6$  и  $3.0$  эВ. Близость этих величин, а также постоянство (в пределах экспериментальной ошибки)  $\tau_2$  свидетельствуют о том, что разница в размерах кластеров невелика. Меньшая энергия активации соответствует распаду более «рыхлых» кластеров, а большая — их компактным конфигурациям. В исследованиях нейтроном облученного SiC электрофизическими, оптическими и рентгеновскими методами [18] наблюдалась только одна стадия высокотемпературного отжига с энергией активации  $\approx 3$  эВ, связанная с кластерами из междоузельных атомов. Таким образом, данные позитронного эксперимента и данные [18] хорошо дополняют друг друга.

Процесс кластеризации вакансий в карбиде кремния представляет собой, по-видимому, фазовый переход I рода. Подобный процесс наблюдался при облучении металлов [19]. Аналогичные фазовые переходы должны иметь место и в любых материалах сложного состава. Метод измерения времени жизни по-

зитронов весьма эффективен в прогнозировании радиационного распухания материалов.

Авторы признательны В. М. Осадчию за полезные обсуждения результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Добролеж С. А., Зубкова С. М., Кравец В. А. и др. Карбид кремния. Киев. 1963. 315 с.
- [2] Keys R. W. // Silicon Carbide-1973 / Ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, C. E. Ryan. N. Y., 1974. P. 534—540.
- [3] More K. L., Ryu J., Carter C. H., Bentley J., Davis R. F. // Cryst. Lat. Def. Amorph. Mater. 1985. V. 12. P. 243—270.
- [4] Choyke W. J. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1977. N 31. P. 58—69.
- [5] Positron in Solids / Ed. by P. Hautojärvi. Heidelberg. 1979.
- [6] Klotz A. C., Hafemeister D. W. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 12. P. 5326—5332.
- [7] Dannefaer S. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1982. V. 15. N 3. P. 599—605.
- [8] Брудный В. Н., Ерматов С. Е., Нурмагамбетов С. Б., Погребняк А. Д., Тolebaev В. Т. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 5. С. 1452—1456.
- [9] Brudnyi V. N., Pogrebnyak A. D., Tolebaev V. T., Nurmagambetov S. B. // Proc. 7 Int. Conf. Positron Annihilation. New-Delhi, 1985. P. 742—743.
- [10] Vehanen A., Rytola K. // Positron Solid-State Physics. Amsterdam, 1983. P. 659—678.
- [11] Репин И. А., Свирида С. В., Семенихин А. Н. // ПТЭ. 1985. № 6. С. 38—41.
- [12] Kirkegaard P., Eldrup M. // Comp. Phys. Commun. 1974. N 4. P. 401—409.
- [13] Dlubek G., Krause R. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 102. N 2. P. 443—479.
- [14] Fuhs W., Holzhauser U., Mantl S., Richter F. W., Sturm R. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 89. N 1. P. 69—75.
- [15] Brandt W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. P. 1—23.
- [16] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М., 1985. 304 с.
- [17] Михаленков В. С. // Металлофизика. 1983. Т. 5. В. 6. С. 44—60.
- [18] Кютт Р. Н., Лепнева А. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н., Трегубова А. С. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 9. С. 2606—2610.
- [19] Девятко Ю. Н., Трoвин В. Н. // ФММ. 1987. Т. 63. В. 4. С. 635—644.

Московский  
инженерно-физический  
институт

Получена 21.12.1988  
Принята к печати 17.03.1989