

На правах рукописи

Бойко Владимир Михайлович

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЯДЕРНОГО  
ЛЕГИРОВАНИЯ In-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ  $A^{III}B^V$

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации, на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Филиале Федерального Государственного Унитарного предприятия “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова” Федерального агентства по науке и инновациям

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук  
Колин Николай Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Мордкович Виктор Наумович

доктор физико-математических наук,  
Кольцов Геннадий Иосифович

Ведущая организация: Федеральное Государственное Унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности" (ФГУП "Институт Гиредмет"), г. Москва.

Защита состоится " 15 " ноября 2007 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 при Государственном технологическом университете “Московский институт стали и сплавов” по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 200 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Гераськин В.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В связи с повышением требований к качеству полупроводниковых материалов и приборов на их основе, а также интенсивным развитием нанотехнологий и новых материалов, выявились серьезные ограничения традиционных методов получения полупроводников, связанные, прежде всего, с неоднородностью свойств материала, вызванной неравномерным распределением легирующих примесей и генетических дефектов по объему кристалла.

В последнее время, в связи с новыми, более жесткими требованиями к чистоте технологических операций, а также в силу необходимости развития методов локального управления свойствами полупроводников и повышения стабильности устройств в условиях внешних воздействий, интерес к радиационным методам в технологии получения материалов и приборов резко возрос. Впервые способ ядерного легирования полупроводников облучением тепловыми нейтронами был показан в 60-е годы рядом зарубежных фирм. В России практическую реализацию технология ядерного легирования кремния получила около 40 лет тому назад на базе реактора ВВР-ц филиала ФГУП “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”. Впоследствии технология была внедрена на ряде исследовательских и промышленных ядерных реакторов (Томск, Киев, Минск, ЛАЭС, ЧАЭС, САЭС и др.). Современный метод ядерного легирования полупроводниковых материалов позволяет получить монокристаллы с неоднородностью свойств по объему менее 5%.

В отличие от кремния, технология ядерного легирования полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  и, в частности, арсенида галлия, впервые получила практическую реализацию в нашей стране на базе реактора ВВР-ц филиала ФГУП “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”. Технология доведена до выпуска опытных партий материала.

Развитие этой технологии для других соединений  $A^{III}B^V$ , в частности, для In-содержащих, требует решения ряда специфических задач, связанных с уст-

ранением комплекса радиационных дефектов (РД), возникающих в материале при облучении, их трансформации при последующих термообработках, выяснением характера их влияния на свойства материала, а также ряда технологических задач, таких как обеспечение однородности нейтронного потока в материале и эффективного охлаждения образцов в процессе облучения.

**Актуальность работы** определяется, прежде всего, отсутствием законченных представлений о механизмах образования и отжига радиационных дефектов в In-содержащих полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$ , характере взаимодействия радиационных дефектов между собой, с исходными структурными дефектами и вводимой легирующей примесью, как в процессе облучения, так и при последующих термообработках, характере влияния условий облучения и параметров исходного материала на конечные свойства ядерно-легированных полупроводников. Выяснение и развитие этих представлений послужат основой для разработки перспективной технологии ядерного легирования, которая позволит получить высококачественные однородно-легированные монокристаллические пластины InSb, InP и InAs.

**Цель работы** – установление закономерностей протекания радиационно-физических процессов в монокристаллах InSb, InP и InAs после облучения реакторными нейтронами и последующей термообработки, определение оптимальных режимов облучения и термообработки, являющихся физическими основами для разработки технологии ядерного легирования данных материалов.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- разработать методику расчета количества смещенных атомов в InSb, InP и InAs при облучении в исследовательском ядерном реакторе с учетом вклада различных составляющих реакторного излучения (нейтроны, гамма-кванты, атомы отдачи);
- разработать методику определения концентрации и эффективности вве-

дения легирующей примеси олова в InSb, InP и InAs и сравнить результаты химико-спектрального анализа с расчетными данными;

- исследовать изменение электрофизических и структурных характеристик образцов InSb, InP и InAs с различной исходной концентрацией носителей заряда при облучении как преимущественно быстрыми нейтронами так и полным спектром реакторных нейтронов, а также в процессе последующих термообработок;

- определить отдельный вклад в дефектообразование различных составляющих нейтронного спектра реактора в исследуемых материалах;

- выяснить механизмы образования и отжига радиационных дефектов в образцах при облучении нейтронами и последующих термообработках;

- определить оптимальные температуры отжига радиационных дефектов в облученных нейтронами монокристаллах InSb, InP и InAs;

- получить эмпирические формулы для определения суммарной концентрации вводимых в результате ядерного легирования электрически-активных донорных примесей в зависимости от флюенса тепловых нейтронов;

- выпустить опытные образцы ядерно-легированных монокристаллических пластин InSb, InP и InAs и провести сравнительный анализ их свойств со свойствами материалов, легированных металлургическим способом в процессе выращивания.

#### **Научная новизна:**

- с учетом вклада всех образующихся изотопов, в зависимости от флюенса тепловых нейтронов разработана методика и проведен расчет значения концентрации вводимых в результате ядерного легирования донорных примесей ( $N_d$ ): для InSb –  $N_d = 2,925 \cdot \Phi_T$ ; для InP –  $N_d = 3,839 \cdot \Phi_T$ ; для InAs –  $N_d = 3,687 \cdot \Phi_T$ ;

- экспериментально доказана возможность введения легирующей примеси Sn в широком диапазоне концентраций: для InSb –  $10^{14} \div 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; для InP –  $5 \cdot 10^{16} \div 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ; для InAs –  $2 \cdot 10^{17} \div 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ; обнаружено хорошее совпадение

расчетных значений концентрации вводимой примеси с результатами химико-спектрального анализа и линейная зависимость концентрации Sn от флюенса тепловых нейтронов;

– впервые обнаружено аномальное поведение периода решетки InP с увеличением флюенса нейтронов; 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 нейтронами период решетки уменьшается; высказано предположение, что образуется такое сочетание дефектов, в котором преобладает действие дефектов вакансионного типа, уменьшающих период решетки, а также антиструктурных дефектов  $P_{In}$ ;

– экспериментально определено предельное значение концентрации электронов проводимости в сильнооблученном InAs; с ростом флюенса нейтронов, независимо от исходного уровня легирования, значение концентрации электронов стремится к  $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ;

– на основании исследования электрофизических и структурных характеристик выявлены следующие стадии отжига РД в облученных нейтронами реактора материалах: для InSb – (100÷250) °C, (250÷400) °C; для InP – (100÷300) °C, (300÷600) °C, (700÷900) °C; для InAs – (100÷300) °C, (300÷600) °C, (600÷900) °C; определены оптимальные температуры отжига: для InSb – (450÷480) °C; для InP – (850÷900) °C; для InAs – порядка 900 °C;

– экспериментально показано, что вплоть до значений концентрации олова:  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  – для InSb,  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  – для InP и  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  – для InAs, практически вся вводимая примесь после отжига находится в электрически активном состоянии; необходимо отметить, что достигаемый уровень легирования InSb оловом существенно превосходит максимальную концентрацию Sn  $((3 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3})$ , достигаемую при традиционном легировании в процессе выращивания, что свидетельствует о преимуществе метода ядерного легирования;

– проведен анализ экспериментальных результатов зависимости концен-

трации носителей заряда ( $n_{ял}$ ) в ядерно-легированных InSb, InP, InAs от флюенса тепловых нейтронов; получена эмпирическая формула:  $n_{ял} \approx 2,1 \cdot \Phi_T$ ; впервые для реактора ВВР-ц определен отдельный вклад нейтронов различных энергий в процесс ядерного легирования InSb, InP и InAs; показано, что отсечение тепловых нейтронов (облучение в Cd-пеналах) не приводит к полному устранению эффекта ядерного легирования; вклад ( $\delta$ ) промежуточных нейтронов в общий уровень ядерного легирования InSb, InP и InAs при облучении полным спектром нейтронов реактора в зависимости от соотношения тепловых и быстрых нейтронов в потоке ( $k$ ); для реактора типа ВВР  $\delta \approx 0,1/k$ , и для реактора ВВР-ц достигает порядка 5% в периферийных каналах и 10% в каналах активной зоны.

#### **Практическая ценность:**

– экспериментально определены условия облучения (плотность потока нейтронов, соотношение плотностей потоков тепловых и быстрых нейтронов, среда, температура), режимы последующих термообработок (температура, среда, скорости нагрева и охлаждения) и требования к исходному материалу (концентрация носителей заряда) для разработки технологии ядерного легирования InSb, InP и InAs;

– экспериментально определены предельные значения концентрации вводимой примеси Sn в InSb, InP и InAs методом ядерного легирования, которые в несколько раз превышают концентрации Sn, вводимые в материалы в процессе выращивания;

– полученные в работе экспериментальные результаты имеют практическое значение для прогнозирования свойств материалов и приборов при эксплуатации в условиях повышенной радиации и могут быть использованы как физические основы для дальнейшей разработки технологии ядерного легирования и радиационного модифицирования In-содержащих полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  на базе действующих исследовательских и промышленных ядерных реакторов.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

– закономерности изменения электрофизических и структурных характеристик облученных в реакторе ВВР-ц монокристаллов InSb, InP и InAs в широком диапазоне флюенсов тепловых (до  $3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) и быстрых (до  $4,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) нейтронов до и после термообработки; аномальное поведение периода решетки в облученных образцах InP – уменьшение с ростом флюенса нейтронов;

– стадии отжига радиационных дефектов: для InSb – (100÷250) °C, (250÷400) °C; для InP – (100÷300) °C, (300÷600) °C, (700÷900) °C; для InAs – (100÷300) °C, (300÷600) °C, (600÷900) °C, и оптимальные температуры отжига облученных нейтронами образцов: для InSb – (450÷480) °C; для InP – (850÷900) °C; для InAs – порядка 900 °C;

– предельные значения концентрации вводимых атомов олова в монокристаллы InSb, InP и InAs за счет ядерных реакций на тепловых и промежуточных нейтронах:  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  – для InSb,  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  – для InP,  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  – для InAs;

– впервые полученные экспериментальные данные по вкладу ( $\delta$ ) промежуточных нейтронов в общий уровень ядерного легирования InSb, InP и InAs при облучении полным спектром нейтронов реактора в зависимости от соотношения тепловых и быстрых нейтронов в потоке ( $k$ ); для реактора типа ВВР  $\delta \approx 0,1/k$ .

### **Апробация работы**

Основные результаты, представленные в диссертации, доложены на следующих научных конференциях и семинарах: Российская научная конференция “Радиационная стойкость электронных систем”, “Стойкость – 2004”, Москва, МИФИ, 2004 г.; 8-ой международный симпозиум “Технологии микроэлектроники и микросистем”, Львов, 14-16 октября, 2004 г.; Международная конференция Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9), Кемерово, 22-25 сентября 2004 г.; IV Международная научная конференция



“Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах”, Томск, 12-19 августа 2004 г.; XI Национальная конференция по росту кристаллов “НКРК-2004”, Москва, 14-17 декабря 2004 г.; Шестой Международный Уральский Семинар “Радиационная физика металлов и сплавов”, Снежинск, 20-26 февраля 2005г.; VIII Межгосударственный семинар “Структурные основы модификации материалов нетрадиционными методами”, Обнинск, ИАТЭ, 14-18 июня 2005 г.; V Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем “РСНЭ НАНО-2005”, Москва, ИК РАН, 14-19 ноября, 2005 г.; Девятая конференция “Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V” (GaAs-2006), Томск, 3-5 октября 2006 г.; Третья Международная конференция по физике кристаллов “Кристаллофизика 21-го века”, Москва, МИСиС, 20-26 ноября 2006 г.; Седьмой Международный Уральский Семинар “Радиационная физика металлов и сплавов”, Снежинск, 25 февраля – 3 марта 2007г.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 22 печатные работы, в том числе 8 статей в реферируемых российских и зарубежных научных журналах, тезисы 14 докладов на российских и международных конференциях, поданы 5 заявок на получение патента РФ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка используемой литературы. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 17 таблиц. Список используемой литературы включает 195 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В главе 1** проанализированы имеющиеся литературные данные по радиационно-физическим процессам, происходящим в InSb, InP и InAs при облучении различными видами ионизирующих излучений (гамма-кванты и электроны, протоны, тяжелые ионы, нейтроны), а также представлен литературный обзор по технологии ядерного легирования полупроводников.

Полученные результаты исследования влияния различных видов ионизирующих излучений на удельное электросопротивление, коэффициент Холла, подвижность носителей заряда, оптическое поглощение, магнетосопротивление, фотолюминесценцию и др. свойства InSb, InP и InAs позволили выделить несколько стадий отжига радиационных дефектов, образующихся при различных режимах облучения, в том числе – при разных температурах. Показано, что при облучении быстрыми реакторными нейтронами основными радиационными дефектами, ответственными за изменение свойств материала, являются разупорядоченные области.

Возможность легирования InSb донорной примесью при облучении тепловыми нейтронами ядерного реактора была доказана еще в 60-е годы. Ввиду большого сечения поглощения тепловых нейтронов атомами In антимоид индия легируется в основном атомами Sn. Показано, что вводимые РД можно устранить отжигом облученных образцов в диапазоне 350÷400 °С.

Работ, посвященных облучению быстрыми реакторными нейтронами, а также ядерному легированию фосфида индия, значительно меньше. В литературе показано, что облучение InP нейтронами приводит к возникновению дефектов, играющих роль ловушек для обоих типов носителей. Облучение большими флюенсами нейтронов создает материал n-типа с удельным электрическим сопротивлением  $\rho \sim 10^3$  Ом·см. Предельное положение уровня Ферми в сильно облученных образцах находится в верхней половине запрещенной зоны ( $F_{\text{lim}} = E_C - 0,3$  эВ). Данные по позитронной аннигиляции показывают, что при

отжиге облученных образцов в них образуются вторичные вакансионные дефекты в результате агрегации точечных вакансий. Большинство электрически активных и позитронно-чувствительных дефектов в облученных образцах InP устраняются после отжига при температуре порядка 700 °С.

В литературе показано, что при облучении InAs быстрыми нейтронами концентрация носителей заряда в *n*-InAs возрастает и стремится к насыщению с ростом флюенса, а *p*-InAs испытывает конверсию проводимости.

Приведен анализ состояния дел в стране и в мире по ядерному легированию полупроводников – Si и GaAs. Показаны основные преимущества и недостатки метода. Рассмотрены основные задачи применительно к полупроводниковым соединениям  $A^{III}B^V$ .

Несмотря на наличие довольно большого числа работ по облучению InSb, InP и InAs, закономерности изменения электрофизических и структурных характеристик, происходящие в данных материалах на разных технологических этапах ядерного легирования, не изучены в достаточной степени, что и послужило основой для постановки данной работы. Была поставлена задача изучения влияния условий облучения и режимов последующих термообработок на характер изменения электрофизических и структурных характеристик монокристаллов InSb, InP и InAs, что необходимо для разработки технологии ядерного легирования данных материалов.

**В главе 2** приведена разработанная методика количественного расчета числа смещенных атомов, образующихся в антимониде, фосфиде и арсениде индия в результате облучения в исследовательском реакторе ВВР-ц. Учитывался вклад быстрых и тепловых нейтронов, гамма-излучения и атомов отдачи. Так как свойства материалов изучались после длительной выдержки образцов для спада наведенной радиоактивности, то все неравновесные ионизационные процессы, происходящие в материалах при облучении, не рассматривались. Для расчета количества образовавшихся пар Френкеля при облучении быстрыми

нейтронами использовалась модель Линдхарда. В расчете средняя энергия быстрых нейтронов принималась равной 2 МэВ, как это принято для реакторов типа ВВР. Вклад тепловых нейтронов в дефектообразование заключается в образовании атомов отдачи в первичных  $(n,\gamma)$ -реакциях и при  $\beta$ - и  $\gamma$ -распаде радиоактивных изотопов. Реакции типа  $(n,n')$ ,  $(n,2n)$ ,  $(n,p)$ ,  $(n,\alpha)$  и т.п. в расчете не учитывались, так как они являются пороговыми и в элементах исследуемых материалов имеют место начиная с 14 МэВ. Доля таких нейтронов в спектре реактора ВВР-ц практически несущественна. Определены расчетные значения концентрации вводимых в результате ядерного легирования донорных примесей, с учетом вклада всех образующихся изотопов, в зависимости от флюенса тепловых нейтронов: для InSb –  $N_d = 2,925 \cdot \Phi_T$ ; для InP –  $N_d = 3,839 \cdot \Phi_T$ ; для InAs –  $N_d = 3,687 \cdot \Phi_T$ .

Из-за большого сечения поглощения атомами индия тепловых нейтронов ( $\approx 190$  барн) основной легирующей примесью является олово. Количество образующихся других изотопов незначительно: для InSb –  $\text{Sn}^{114}$  (0,25%),  $\text{Cd}^{114}$  (0,01%),  $\text{Sn}^{116}$  (97,15%),  $\text{Te}^{122}$  (1,65%),  $\text{Sn}^{122}$  (0,05%),  $\text{Te}^{124}$  (0,89%); для InP –  $\text{S}^{32}$  (0,18%),  $\text{Sn}^{114}$  (0,26%),  $\text{Cd}^{114}$  (0,01%),  $\text{Sn}^{116}$  (99,55%); для InAs –  $\text{Se}^{76}$  (5,27%),  $\text{Sn}^{114}$  (0,24%),  $\text{Cd}^{114}$  (0,01%),  $\text{Sn}^{116}$  (94,48%).

Число смещенных атомов, образующихся при действии гамма-излучения реактора, рассчитывалось по теории Кейна. Использовались полученные ранее данные калориметрических измерений поглощенной дозы в различных материалах, после компьютерной обработки которых были рассчитаны энергетические спектры  $\gamma$ -излучения внутри каналов реактора ВВР-ц и спектры вторичных электронов для исследуемых материалов.

Показано, что основной вклад в дефектообразование вносят быстрые нейтроны – порядка 85÷95% в зависимости от условий облучения (каналы активной зоны или периферийные каналы). Сделан расчет полного числа смещенных атомов с учетом всех указанных составляющих в исследуемых материалах при

облучении в различных каналах реактора ВВР-ц. Суммарное количество смещенных атомов, возникающих в InSb, InP и InAs, в зависимости от флюенса быстрых нейтронов, равно: InSb в канале а.з. –  $N_d \approx 269 \cdot \Phi_B$ ; InSb в пер. канале –  $N_d \approx 312 \cdot \Phi_B$ ; InP в канале а.з. –  $N_d \approx 504 \cdot \Phi_B$ ; InP в пер. канале –  $N_d \approx 572 \cdot \Phi_B$ ; InAs в канале а.з. –  $N_d \approx 537 \cdot \Phi_B$ ; InAs в пер. канале –  $N_d \approx 590 \cdot \Phi_B$ .

**В главе 3** приведены экспериментальные результаты исследования электрофизических и структурных характеристик InSb с различной исходной концентрацией носителей заряда от флюенса быстрых и тепловых нейтронов и режимов последующих термообработок.

Электрофизические параметры полупроводниковых материалов ( $n$ ,  $\mu$ ,  $\rho$ ) измерялись методом Ван-дер-Пау на автоматизированной установке южнокорейского производства «HMS-3000» при комнатной температуре (300 K) для образцов InP, InAs, и температуре жидкого азота (77 K) для образцов InSb. Химико-спектральный анализ проводился с чувствительностью  $10^{-5} \div 10^{-6} \%$ .

Измерения структурных параметров материалов проводились в Московском институте стали и сплавов (Технологический университет). Прецизионное измерение периода решетки с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$  нм проводилось методом Бонда. Использовалось  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение ( $\lambda = 0,15405934 \pm 0,00000082$  нм). Для изучения микродефектов (МД) использовался метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ). Интенсивность ДРРЛ измерялась с помощью трехкристального рентгеновского дифрактометра в схеме ( $n$ ;  $-n$ ;  $n$ ).

Показано, что при облучении антимонида индия как полным спектром, так и преимущественно быстрыми нейтронами реактора, с ростом флюенса концентрация носителей заряда монотонно возрастает, а подвижность носителей падает (рис. 1). Исходный  $p$ -InSb при флюенсе быстрых нейтронов порядка  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  испытывает  $p \rightarrow n$  конверсию проводимости и при дальнейшем увеличении флюенса ведет себя как материал  $n$ -типа.

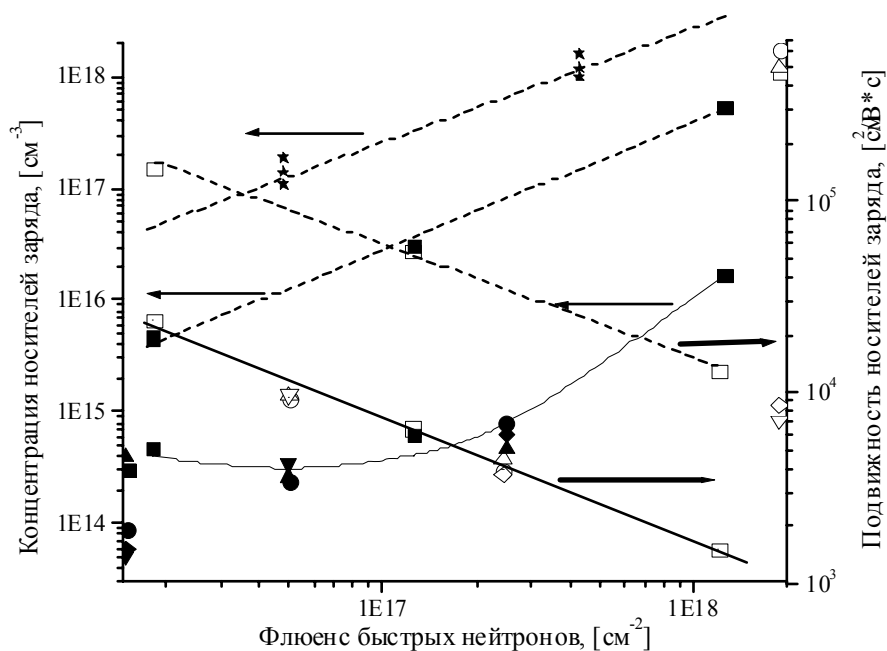


Рис. 1. Зависимость концентрации (затемненные символы) и подвижности носителей заряда от флюенса быстрых нейтронов для образцов InSb,  $n_0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ :  $\square$  – 31;  $\circ$  – 8,7;  $\triangle$  – 40;  $\star$  –  $p_0 = 5,2$ ;  $\blacktriangle$  –  $p_0 = 5,8$ . Сплошные линии – после облучения, пунктирные линии – после облучения и термообработки ( $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 мин.). На осях указаны исходные значения. Для сравнения приведена зависимость концентрации носителей заряда от флюенса тепловых нейтронов –  $\xi$

На зависимости периода решетки от флюенса быстрых нейтронов можно выделить два участка. При малых флюенсах ( $\Phi_B < 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) увеличение периода решетки не наблюдается, а при  $\Phi_B > 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  период решетки резко возрастает.

Из анализа ДРРЛ предположено, что при малых флюенсах 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). При больших флюенсах, когда возрастает вероятность перекрытия разупорядоченных областей и происходит накопление РД, образуется сильное пересыщение ими и образование множества мелких вакансионных и межузельных кластеров. Картина диффузного рассеяния в ядерно-легированных образцах каче-

ственно подтверждает закономерность изменения структуры МД при облучении преимущественно быстрыми нейтронами.

При термообработке InSb, облученного преимущественно быстрыми нейтронами реактора, отжиг радиационных дефектов наиболее интенсивно происходит в интервале температур  $100 \div 450$  °С. Выявлены две стадии отжига РД: I –  $100 \div 250$  °С; II –  $250 \div 400$  °С. Термообработка ядерно-легированного InSb не приводит к значительному изменению электрофизических параметров. То есть основная часть введенной примеси Sn находится в материале в электрически активном состоянии сразу после облучения.

Период решетки после термообработки облученных образцов до 400 °С практически достигает значения у необлученного материала. Наиболее резкое восстановление периода решетки происходит при температуре более 200 °С, что соответствует II-ой стадии отжига РД по электрофизическим параметрам. Изменение ДРРЛ при практической неизменности периода решетки позволяет предположить, что при относительно низких (до 200 °С) температурах идет существенное перераспределение РД. Однако практически их аннигиляция начинается при 300 °С. Дефекты, образующиеся при облучении полным спектром реакторных нейтронов, отличаются от дефектов, формирующихся при облучении преимущественно быстрыми нейтронами.

Оптимальная температура отжига ядерно-легированного и облученного преимущественно быстрыми нейтронами реактора InSb равна 450 °С.

На основе анализа экспериментальных результатов предложена эмпирическая формула зависимости концентрации электрически активной примеси Sn в облученных и отожженных при 450 °С образцах InSb от флюенса быстрых нейтронов:  $n_{(Cd)} \approx 0,2 \cdot \Phi_B$ . Эмпирическая формула зависимости концентрации электрически активной примеси Sn, в образцах InSb, облученных полным спектром реакторных нейтронов и отожженных при 450 °С от флюенса тепловых нейтронов, имеет вид:  $n_{ЯЛ} \approx 2,1 \cdot \Phi_T$ .

При облучении полным спектром реакторных нейтронов вклад промежуточных нейтронов в общий уровень ядерного легирования зависит от соотношения плотностей потоков тепловых и быстрых нейтронов и для реактора ВВР-ц достигает порядка 5% в периферийных каналах и 10% в каналах активной зоны.

**В главе 4** приведены экспериментальные результаты исследования электрофизических и структурных характеристик монокристаллов InP с различной исходной концентрацией носителей заряда от флюенса быстрых и тепловых нейтронов, и режимов последующих термообработок.

Показано, что при облучении фосфида индия как полным спектром, так и преимущественно быстрыми нейтронами реактора, с ростом флюенса концентрация и подвижность носителей заряда уменьшаются в результате образования РД. При этом, чем выше уровень легирования исходного материала, тем при больших флюенсах нейтронов начинается уменьшение концентрации носителей заряда.

Впервые обнаружено аномальное поведение периода решетки InP с ростом флюенса нейтронов. 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 как быстрыми, так и тепловыми нейтронами период решетки уменьшается (рис. 2). Причем, чем больше концентрация легирующей примеси в исходном материале, тем больше падает период решетки с ростом флюенса нейтронов. Высказано предположение, что образуется такое сочетание дефектов, в котором преобладает действие вакансионных дефектов, уменьшающих период решетки, а также антиструктурных дефектов  $P_{In}$ .

Выявлены три стадии отжига РД: I – 100÷300 °С; II – 300÷600 °С; III – 700÷900 °С. Отжиг радиационных дефектов наиболее интенсивно происходит в интервале температур 300÷600 °С.



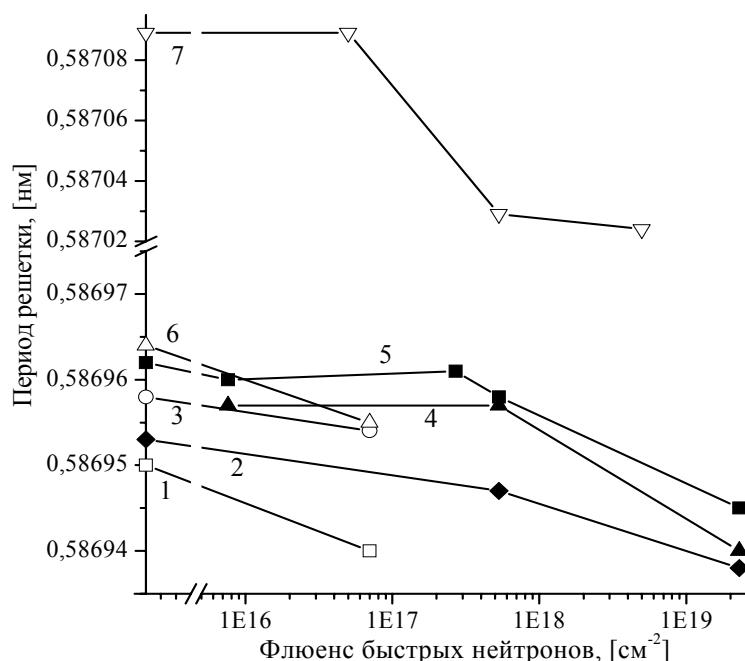


Рис. 2. Зависимость периода решетки от флюенса быстрых нейтронов образцов InP с различным исходным содержанием примеси,  $n_0 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$ : 1 – 20,0 (Sn); 2 – 0,35 (Te); 3 – 0,35 (Te); 4 – 2 (Te); 5 – 8 (Te); 6 – 0,47 (Te); 7 – 39,0 (Te)

Наиболее резкое восстановление периода решетки происходит в интервале температур 200÷500 °С, что соответствует первым двум стадиям отжига, выявленным при исследовании электрофизических свойств. Термообработка до 600 °С образцов, облученных быстрыми нейтронами, приводит к восстановлению периода решетки. В слаболегированных образцах, облученных полным спектром, период решетки становится больше исходного, а в сильнолегированном образце – не восстанавливается до исходного значения.

Характер изменения периода решетки и ДРРЛ позволили разработать модель отжига РД. Антиструктурный дефект  $P_{In}$ , судя по периоду решетки, практически отжигается к 500 °С. При температуре отжига 200 °С в материале присутствуют крупные и мелкие МД как вакансионного, так и межузельного типов. С увеличением температуры отжига до 300 °С количество МД уменьшается, причем размер крупных МД практически не изменяется. При температуре отжига 500 °С возрастает число крупных МД, однако мелкие вакансионные МД

растворяются. То есть образуются дефекты с температурой отжига выше 500 °С.

Оптимальной температурой отжига ядерно-легированного и облученного быстрыми нейтронами реактора InP является температура порядка 850÷900 °С.

Показано, что в ядерно-легированном InP эффект политропии наблюдается при более высоких концентрациях примеси ( $\sim 2,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), чем в InP, легированном металлургическим способом в процессе выращивания ( $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), что является одним из преимуществ метода ядерного легирования.

**В главе 5** приведены экспериментальные результаты исследования электрофизических и структурных характеристик InAs с различной исходной концентрацией носителей заряда от флюенса быстрых и тепловых нейтронов и режимов последующих термообработок.

Экспериментально показано, что с ростом флюенса быстрых нейтронов ( $\Phi_B$ ) при  $n_0 \leq (2 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (а также в материале р-типа) концентрация электронов проводимости в InAs увеличивается, а при исходной концентрации  $n_0 > (3 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  – уменьшается. Предельный уровень концентрации электронов, достигаемый при флюенсах нейтронов  $\Phi_B \geq 10^{19} \text{ см}^{-2}$ , не зависит от исходного уровня легирования материала и составляет  $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

С ростом флюенса полного спектра реакторных нейтронов период решетки арсенида индия линейно возрастает.

Отжиг радиационных дефектов, сопровождаемый соответствующим изменением концентрации и подвижности носителей заряда, наиболее интенсивно происходит в интервале температур 300÷600 °С. Выявлены три стадии отжига РД: I – 100÷300 °С; II – 300÷600 °С; III – 600÷900 °С. Дефекты, ответственные за изменение периода решетки арсенида индия после облучения реакторными нейтронами, отжигаются практически полностью при температуре 500÷600 °С.

Оптимальная температура отжига ядерно-легированного и облученного

быстрыми нейтронами арсенида индия составляет порядка 900 °С. В кристаллах, отожженных при 900 °С, концентрация электронов практически совпадает с концентрацией олова, введенного в результате ядерных превращений.

**Глава 6** посвящена технологическим аспектам метода ядерного легирования образцов InSb, InP и InAs облучением нейтронами реактора. Дано краткое описание основных характеристик исследовательского ядерного реактора ВВР-ц, в котором облучались образцы нейтронами различного спектрального состава. Энергетический спектр нейтронов в реакторах с водяным охлаждением, к которым относится реактор ВВР-ц, описывается максвеловским распределением. Размер активной зоны реактора составляет 60×60 см<sup>2</sup>. Замедлителем и теплоносителем служит вода двойной дистилляции. Все конструкционные детали внутри реактора выполнены из алюминиевого сплава САВ. Номинальная мощность реактора 10 МВт. Реактор ВВР-ц оснащен несколькими десятками вертикальных каналов диаметром от 40 до 120 мм на различном удалении от центра активной зоны, имеющих воздушное и водяное охлаждение. Облучение образцов проводилось в вертикальных каналах активной зоны реактора (каналы 1-1 и 8-9) и на периферии в отражателе реактора (каналы 9 и 29 – 96 см от центра активной зоны).

Химическая обработка образцов проводилась в свежих травителях состава: для InSb – HF:HNO<sub>3</sub> = 1:1 в течение 10÷30 с; для InP – H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:HCl = 6:3:1 в течение 3÷5 мин (кипящий травитель); для InAs – HNO<sub>3</sub>:HF:H<sub>2</sub>O = 3:1:2 в течение 15÷30 с.

При температуре отжига InP свыше 500 °С ампулы предварительно откачивались до вакуума ~10<sup>-3</sup> мм рт.ст. и после запаивания передавались на отжиг. Отжиг InAs свыше 500 °С проводился в ампулах при равновесном давлении паров As над InAs.

Приведены основные требования, предъявляемые к исходному материалу для ядерного легирования, режимы отжига и технологические параметры пе-

чей, используемых для термообработки облученных монокристаллов.

Детально описаны основные технологические операции, включающие: подготовку образцов к облучению, упаковку и загрузку образцов в облучательское устройство, облучение, дезактивацию облученных образцов, механическую и химическую обработки, отжиг, измерение электрофизических параметров.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика и проведен расчет значения концентрации вводимых в результате ядерного легирования донорных примесей, с учетом вклада всех образующихся изотопов, в зависимости от флюенса тепловых нейтронов: для InSb –  $N_d = 2,925 \cdot \Phi_T$ ; для InP –  $N_d = 3,839 \cdot \Phi_T$ ; для InAs –  $N_d = 3,687 \cdot \Phi_T$ .

2. Экспериментально доказана возможность введения легирующей примеси Sn в широком диапазоне концентраций: для InSb –  $10^{14} \div 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; для InP –  $5 \cdot 10^{16} \div 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ; для InAs –  $2 \cdot 10^{17} \div 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ; обнаружено хорошее совпадение расчетных значений концентрации вводимой примеси с результатами химико-спектрального анализа и линейная зависимость концентрации Sn от флюенса тепловых нейтронов.

3. Изучены зависимости электрофизических и структурных свойств InSb, InP, InAs с различной исходной концентрацией носителей заряда от флюенса нейтронов и последующей термообработки. Показано, что при облучении антимонида индия как полным спектром, так и преимущественно быстрыми нейтронами реактора, с ростом флюенса период решетки и концентрация носителей заряда возрастают, а подвижность падает в результате образования РД. Выявлены две стадии отжига РД: I –  $100 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; II –  $250 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Оптимальная температура отжига облученного нейтронами реактора антимонида индия равна  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4. Показано, что при облучении фосфида индия как полным спектром, так и преимущественно быстрыми нейтронами реактора, с ростом флюенса концентрация и подвижность носителей заряда уменьшаются. Выявлены три стадии отжига РД: I –  $100 \div 300$  °C; II –  $300 \div 600$  °C; III –  $700 \div 900$  °C. Оптимальной температурой отжига облученного нейтронами реактора InP, является температура порядка  $850 \div 900$  °C.

5. Впервые обнаружено аномальное поведение периода решетки InP с увеличением флюенса нейтронов. 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 нейтронами период решетки уменьшается. Высказано предположение, что образуется такое сочетание дефектов, в котором преобладает действие дефектов вакансионного типа, уменьшающих период решетки, а также антиструктурных дефектов  $P_{In}$ .

6. Экспериментально показано, что с ростом флюенса быстрых нейтронов ( $\Phi_B$ ) при  $n_0 \leq (2 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (а также в материале р-типа) концентрация электронов проводимости в InAs увеличивается, а при исходной концентрации  $n_0 > (3 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  – уменьшается. Предельный уровень концентрации электронов, достигаемый при флюенсах нейтронов  $\Phi_B \geq 10^{19} \text{ см}^{-2}$ , не зависит от исходного уровня легирования материала и составляет  $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Выявлены три стадии отжига РД: I –  $100 \div 300$  °C; II –  $300 \div 600$  °C; III –  $600 \div 900$  °C. Оптимальная температура отжига облученного нейтронами арсенида индия равна 900 °C.

7. Показано, что вплоть до значений концентрации олова:  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  – для InSb,  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  – для InP и  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  – для InAs, практически вся вводимая примесь после отжига находится в электрически активном состоянии. Необходимо отметить, что достигаемый уровень легирования InSb оловом существенно превосходит максимальную концентрацию Sn ( $(3 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), достигаемую при традиционном легировании в процессе выращивания, что свидетельствует

о преимуществе метода ядерного легирования. Получены эмпирические формулы зависимости концентрации носителей заряда в ядерно-легированных In-содержащих соединениях  $A^{III}B^V$  (InSb, InP, InAs) от флюенса тепловых нейтронов:  $n_{ял} \approx 2,1 \cdot \Phi_T$ . В ядерно-легированном InSb значительная часть введенной примеси Sn находится в материале в электрически активном состоянии уже сразу после облучения. В ядерно-легированном фосфиде индия эффект политропии наблюдается при более высоких концентрациях примеси ( $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), чем в InP, легированном металлургическим способом в процессе выращивания ( $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

8. Впервые для реактора ВВР-ц определен отдельный вклад нейтронов различных энергий в процесс ядерного легирования InSb, InP и InAs. Показано, что отсечение тепловых нейтронов (облучение в Cd-пеналах) не приводит к полному устранению эффекта ядерного легирования, значение концентрации носителей заряда в материале после облучения и отжига составляет  $n_{(Cd)} \approx 0,2 \cdot \Phi_B$ . Вклад ( $\delta$ ) промежуточных нейтронов в общий уровень ядерного легирования InSb, InP и InAs при облучении полным спектром нейтронов реактора в зависимости от соотношения тепловых и быстрых нейтронов в потоке ( $k$ ); для реактора типа ВВР  $\delta \approx 0,1/k$ , и для реактора ВВР-ц достигает порядка 5% в периферийных каналах и 10% в каналах активной зоны.

9. Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы как физические основы для разработки технологии ядерного легирования и радиационного модифицирования In-содержащих полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  на базе действующих исследовательских и промышленных ядерных реакторов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. В.М. Бойко, Н.Г. Колин, О.Л. Кухто, Д.И. Меркурисов. Прохождение тепловых нейтронов в монокристаллах полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ . Ж. Перспективные материалы, №6, (2004);
2. В.М. Бойко, В.Н. Брудный, И.В. Каменская, Н.Г. Колин. Электрофизические свойства и предельное положение уровня Ферми в InSb, облученном протонами. ФТП, т. 38, в. 7, с. 802-807 (2004);
3. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Влияние облучения реакторными нейтронами и отжигов на структуру монокристаллов InP. ж. Материалы электронной техники, №3, с. 16-25, (2005);
4. В.М. Бойко, И.А. Большакова, В.Н. Брудный, И.В. Каменская, Н.Г. Колин, М. Макидо, Д.И. Меркурисов, Т.А. Московец. Влияние нейтронного облучения на свойства нитевидных микрокристаллов n-InSb. ФТП, в. 39, № 7, 814-819 (2005);
5. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Влияние облучения реакторными нейтронами и температуры на структуру монокристаллов InP. ФТП, т. 40, в. 6, с. 641-649 (2006);
6. V.M. Boyko, V.T. Bublic, M.I. Voronova, N.G. Kolin, D.I. Mercurisov, K.D. Sherbachev. Structure of InP single crystals irradiated with reactor neutrons. Physica B, 373, 82-89, (2006);
7. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Изменения структуры монокристаллов InSb после облучения нейтронами и термообработок. ФТП, т. 40, вып. 7, с. 769-777, (2006);
8. V.M. Boyko, V.T. Bublic, M.I. Voronova, N.G. Kolin, D.I. Mercurisov, K.D. Sherbachev. Electrical and structural properties of InSb crystals irradiated with reactor neutrons. Physica B, 371, 272-279, (2006);

9. В.М. Бойко, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов. Радиационная стойкость InAs. Научно-технический сборник, Радиационная стойкость электронных систем, “Стойкость – 2004”, Москва, МИФИ, с. 179-180, 2004, 252 с;
10. В.М. Бойко, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов. Характер влияния быстрых реакторных нейтронов на электрофизические свойства InSb и InP. Научно-технический сборник, Радиационная стойкость электронных систем, “Стойкость – 2004”, Москва, МИФИ, с. 177-178, 2004, 252 с;
11. V. Boyko, I. Bolshakova, V. Brudny, Roman Holyaka, Claude Leroy, N. Kolin, Masayuki Kumada, D. Mercurisov. The radiation resistance of magnetic sensors and devices in extreme conditions of the irradiation with high neutron fluxes. Journal of Lviv Polytechnic National university. 2004, Vol. 512, p. 86;
12. В.М. Бойко, Н.Г. Колин, О.Л. Кухто, Д.И. Меркурисов, Т.Н. Харитонова. Особенности метода ядерного легирования In-содержащих полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ . Тезисы Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-9). Кемерово 2004. Том 2. с. 20-22;
13. В.М. Бойко, И.В. Исаков, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов. Исследование структуры микрокристаллов InSb, InAs и GaAs оптическими и рентгеновскими методами. Тезисы IV Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск 2004. с. 460-462;
14. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Радиационные дефекты в монокристаллах InP, облученных реакторными нейтронами. Тезисы XI Национальной конференции по росту кристаллов НКРК. Москва 2004. с. 143;
15. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Влияние облучения реакторными нейтронами и температуры на структуру монокристаллов InP. Тезисы 6-го Международного Ураль-



ского Семинара «радиационная физика металлов и сплавов». Снежинск 2005. с. 117;

16. В.М. Бойко, Н.Г. Колин, О.Л. Кухто, Д.И. Меркурисов. Прохождение тепловых нейтронов в монокристаллах полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ . Тезисы 6-го Международного Уральского Семинара «Радиационная физика металлов и сплавов». Снежинск 2005. с. 128;
17. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. О механизмах структурных изменений в монокристаллах InP под действием реакторных нейтронов и температуры. Тезисы семинара «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий» (МНТ-VIII). Обнинск 2005. с. 90;
18. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Влияние облучения реакторными нейтронами и температуры на структуру монокристаллов InP. Тезисы V Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем. (РСНЭ НАНО-2005). Москва 2005. с. 83;
19. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Изменение структуры монокристаллов InSb после облучения нейтронами и термообработок. Тезисы V Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем. (РСНЭ НАНО-2005). Москва 2005. с. 117;
20. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Особенности структуры монокристаллов InP, облученных реакторными нейтронами. Тезисы 9-ой конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» (GaAs-2006). Томск 2006. с.368;

21. В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. Изменения электрофизических и структурных свойств монокристаллов InP под действием нейтронов и температуры. Тезисы 3-ей Международной конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века». Москва 2006. с. 112;
22. В.М. Бойко, И.А. Большакова, В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов. Радиационные эффекты в нитевидных монокристаллах антимонида индия. Тезисы 7-го Международного Уральского Семинара «Радиационная физика металлов и сплавов». Снежинск 2007. с. 99;
23. Заявка на патент РФ "Способ получения монокристаллов антимонида индия, легированного оловом", № 2006140663 от 17.11. 2006;
24. Заявка на патент РФ "Способ получения монокристаллов фосфида индия, легированного оловом", № 2006140664 от 17.11.2006;
25. Заявка на патент РФ "Способ получения монокристаллических пластин арсенида индия", № 2006140665 от 17.11.2006.
26. Заявка на патент РФ "Способ легирования квазиподложек и эпитаксиальных слоев нитрида галлия германием", № 2006140667 от 17.11.2006
27. Заявка на патент РФ "Способ получения монокристаллических квазиподложек и эпитаксиальных слоев нитридов III- группы" № 2006140666 от 17.11.2006