

# Изменение структурных параметров решетки и электронных спектров пленок *n*-GaN на сапфире при облучении реакторными нейтронами

© В.Н. Брудный<sup>¶</sup>, А.В. Кособуцкий\*, Н.Г. Колин<sup>+</sup>, А.В. Корулин<sup>+</sup>

Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия

\* Кемеровский государственный университет,  
650043 Кемерово, Россия

<sup>+</sup> НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Обнинский филиал,  
249033 Обнинск, Россия

(Получена 21 июля 2010 г. Принята к печати 18 октября 2010 г.)

Выполнены исследования зависимости структурных параметров эпитаксиальных пленок GaN на сапфире (*n*-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)) после облучения реакторными нейтронами интегральными потоками до  $7.25 \cdot 10^{19}$  бн/см<sup>2</sup> ( $\varphi_{\text{бн}}/\varphi_{\text{тн}} \approx 1$ ) и последующего изохронного отжига до 1000°C. Измерения параметров решетки *a* и *c* облученных пленок *n*-GaN выявили увеличение постоянной решетки *c* на 0.38% при практически неизменной величине параметра *a*. Из теоретических оценок следует, что в облученной пленке *n*-GaN величина упругого напряжения растяжения вдоль оси *c* доходит до  $\sim 1.5$  ГПа; тогда как напряжение сжатия в базальной плоскости элементарной ячейки составляет около  $-0.5$  ГПа. Растяжение облученной пленки GaN вдоль гексагональной оси приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны  $E_g$  и понижению уровня зарядовой нейтральности на 37 и 22 мэВ соответственно по отношению к их значениям в исходной пленке GaN на сапфире. Восстановление вызванного облучением реакторными нейтронами изменения параметра  $\Delta c$  имеет место в температурном интервале 100–1000°C с основной стадией отжига вблизи 400°C.

## 1. Введение

Полупроводниковое соединение GaN привлекает большое внимание как перспективный материал опто- и СВЧ-электроники, а также как детекторный материал, устойчивый к воздействию жесткой радиации. При этом современная полупроводниковая технология базируется на использовании тонких эпитаксиальных пленок GaN, выращенных на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC или других материалов, постоянные решетки которых существенно отличаются от постоянной решетки GaN, что является причиной появления сжимающих или растягивающих упругих напряжений в пленках нитрида галлия. Напряженному состоянию пленок GaN способствуют также химические примеси, ростовые дефекты структуры, а также дефекты, формируемые в условиях пластической деформации или жесткого радиационного воздействия. Под влиянием механических напряжений изменяются структурные параметры решетки и электронные свойства такого материала, поэтому исследования влияния механических напряжений на структурные и электронные параметры GaN представляют значительный интерес.

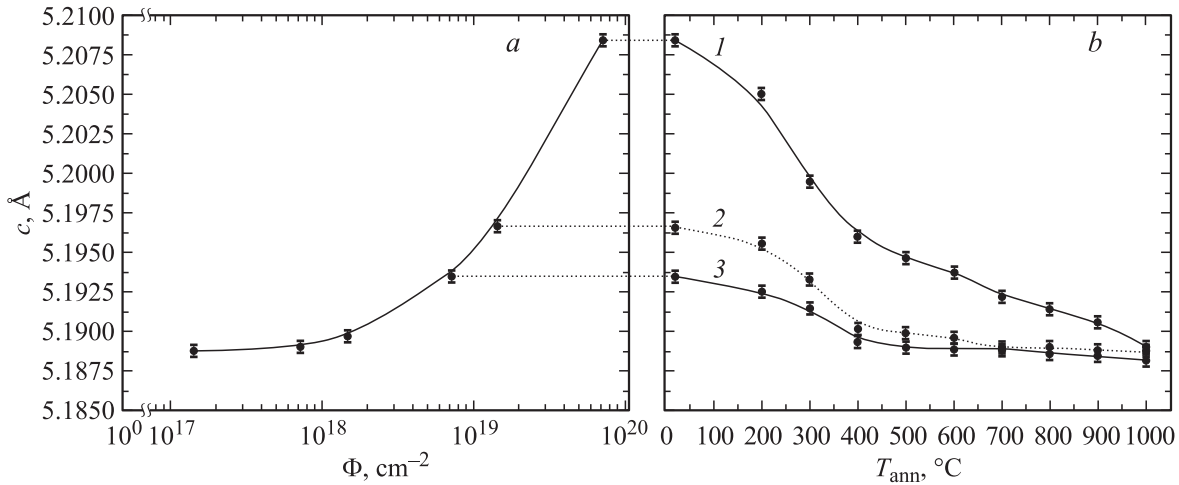
В настоящей работе исследовались электронные и структурные параметры эпитаксиальной пленки *n*-GaN на подложке сапфира Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после облучения реакторными нейтронами, а также после термического отжига облученных образцов. Теоретические оценки упругих напряжений и характеристик электронного зон-

ного спектра GaN проводились на основе расчетов из первых принципов.

## 2. Методика эксперимента

Структура GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) не согласована по параметрам решеток *a*, которые составляют, по разным данным, 3.188–3.189 Å для GaN и 4.757–4.758 Å для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому для уменьшения упругих напряжений при выращивании GaN на сапфире обычно используют 2-температурный режим роста пленки GaN на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, включающий нанесение тонкого буферного слоя на основе GaN или AlN на сапфире при температурах вблизи 500°C с последующим нанесением пленки GaN при приблизительно двукратном повышении температуры. В настоящей работе исследовались специально не легированные ( $n = 1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>) и легированные кремнием ( $n = 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) эпитаксиальные пленки *n*-GaN с плотностью дислокаций  $\sim 10^7$  см<sup>-2</sup>, толщиной  $4 \pm 0.2$  мкм и диаметром до 50 мм, выращенные на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) ( $\varnothing = 50.8$  мм и толщиной 0.43 мм) по стандартной 2-ступенчатой технологии MOCVD с предварительным осаждением буферного слоя GaN толщиной 150–200 Å при  $T = 520^\circ\text{C}$  на подложку сапфира и с последующим осаждением пленки *n*-GaN при  $T = 1080^\circ\text{C}$ . Облучение структур GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) полным спектром реакторных нейтронов в интервале флюенсов от  $1.45 \cdot 10^{17}$  бн/см<sup>2</sup> (быстрых) до  $7.25 \cdot 10^{19}$  бн/см<sup>2</sup> нейтронов вблизи 70°C при соотношении плотностей потоков быстрых/тепловых нейтронов  $\varphi_{\text{бн}}/\varphi_{\text{тн}} \approx 1$  и плотности потока тепловых

<sup>¶</sup> E-mail: brydnyi@mail.tsu.ru



**Рис. 1.** Зависимость периода решетки  $c$  эпитаксиальной пленки  $n\text{-GaN}$  ( $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) на сапфировой подложке:  $a$  — от флюенса полного спектра реакторных нейтронов и  $b$  — последующей температуры изохронного (20 мин) отжига. Соотношение плотностей потоков тепловых/быстрых нейтронов в зоне облучения  $\varphi_{\text{th}}/\varphi_{\text{in}} \approx 1/1$ .

нейтронов в зоне облучения  $\varphi_{\text{in}} \approx 3.75 \cdot 10^{13} \text{ тн/см}^2\text{с}$  проводилось в вертикальных каналах ядерного реактора ВВР-ц (НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Обнинск). Здесь граничная энергия разделенных быстрых и тепловых нейтронов принималась равной 0.1 МэВ. Последующий изохронный отжиг облученных нейтронами структур проводился в резистивной печи в вакууме в течение 20 мин в интервале температур 100–1000°C.

Параметры  $c$  и  $a$  гексагональной элементарной ячейки эпитаксиальной пленки  $n\text{-GaN}$ , а также подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определялись рентгеновским дифрактометрическим методом (дифрактометр ДРОН-3М с приставкой для выведения кристаллографических плоскостей в отражающее положение, съемка рефлексов на  $\text{CuK}_\beta$ -излучении по точкам методом  $\omega/2\theta$ ), из положения рефлексов (006) и (110) для гексагональной системы GaN и (0018) и (220) для ромбоэдрической (с гексагональной системой осей)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для параметров  $c$  и  $a$  соответственно. Учитывались экстраполяционные поправки для исключения систематических ошибок измерения. Точность измерений ( $2\sigma$ ) для параметров  $c$  и  $a$  составляла:  $\pm 0.0004$  и  $\pm 0.001$  Å для пленки GaN,  $\pm 0.0004$  и  $\pm 0.003$  Å для подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3. Экспериментальные результаты

Измерения параметров решетки пленки GaN в исходной структуре  $wz\text{-GaN/Al}_2\text{O}_3(0001)$  показали, что имеется биаксиальная деформация в базальной плоскости и деформация решетки вдоль оси  $c$  величиной  $-1.507 \cdot 10^{-3}$  и  $7.329 \cdot 10^{-4}$  соответственно для пленки GaN на сапфире, если для объемного GaN принять значения  $a_0 = 3.1878$  Å и  $c_0 = 5.1850$  Å, полученные для гомоэпитаксиальных пленок нитрида галлия [1]. Выполненные исследования позволили выявить зависимость периодов решетки  $a$  и  $c$  эпитаксиальных пленок

$n\text{-GaN}$ , а также подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от флюенса реакторных нейтронов и температур последующих термообработок.

Измерение периода решетки  $c$  пленок  $n\text{-GaN}$  в зависимости от флюенса реакторных нейтронов показано на рис. 1,  $a$ . Как следует из представленных данных, с ростом потока нейтронов постоянная решетки  $c$  нитрида галлия возрастает, достигая значения около 5.2084 Å при  $\Phi = 7.25 \cdot 10^{19} \text{ бн/см}^2$ , что составляет общий прирост периода решетки  $c$  на элементарную ячейку GaN около  $0.0196$  Å (или 0.38%). Это заметно контрастирует со сравнительно малым увеличением периода решетки  $c$  подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , значение которого после облучения максимальным потоком нейтронов  $7.25 \cdot 10^{19} \text{ бн/см}^2$  составляет всего лишь  $0.0087$  Å (0.07%), т.е. отношение относительных изменений  $c$ -параметров решеток двух материалов  $[\Delta c/c_0(\text{Al}_2\text{O}_3)]/[\Delta c/c_0(\text{GaN})] \approx 1/5$ . При этом параметр решетки  $a$  для GaN и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически не изменяется (в пределах точности измерений) во всем исследованном диапазоне флюенсов реакторных нейтронов. Таким образом, характер изменения структурных параметров пленки  $n\text{-GaN}$  на сапфире указывает на значительное „разбухание“ кристалла вдоль оси  $c$  при практически неизменном параметре решетки  $a$  при облучении структуры  $n\text{-GaN/Al}_2\text{O}_3(0001)$  полным спектром реакторных нейтронов. Можно отметить, что полученные нами данные качественно близки соответствующим экспериментальным исследованиям [2] облученных полным спектром реакторных нейтронов эпитаксиальных пленок  $n\text{-GaN}$  на сапфире, также полученных 2-ступенчатым MOCVD-методом.

Характер восстановления периода решетки  $c$  нитрида галлия для всех облученных нейтронами образцов  $\text{GaN/Al}_2\text{O}_3$  качественно одинаков (рис. 1,  $b$ ). Основные возвратные изменения величины  $\Delta c$ , до 2/3, происходят при относительно низких температурах нагрева, до  $\sim 400^\circ\text{C}$ . При этом для отжига оставшихся измене-

ний параметра  $c$ , около  $1/3$ , необходимы температуры нагрева до  $\approx 1000^\circ\text{C}$ .

#### 4. Теоретические оценки

Деформации структурных параметров GaN связаны с упругими напряжениями в исходной пленке GaN на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также с напряжениями, возникающими при облучении материала реакторными нейтронами. Для расчета упругих напряжений  $\sigma_a$  и  $\sigma_c$ , отвечающих малым деформациям постоянных решетки  $\varepsilon_a = (a - a_0)/a_0$  и  $\varepsilon_c = (c - c_0)/c_0$ , использован закон Гука:

$$\sigma_a = (C_{11} + C_{12})\varepsilon_a + C_{13}\varepsilon_c, \quad (1)$$

$$\sigma_c = 2C_{13}\varepsilon_a + C_{33}\varepsilon_c, \quad (2)$$

где  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  — упругие постоянные GaN. Величина  $\sigma_a$  описывает напряжение в плоскости основания элементарной ячейки, перпендикулярной гексагональной оси  $c$  ( $\sigma_a = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ ), тогда как величина  $\sigma_c$  — напряжение вдоль оси  $c$  ( $\sigma_c = \sigma_{zz}$ ).

Экспериментальные величины упругих постоянных GaN отличаются большим разбросом значений [3,4]. В данной работе для оценки упругих напряжений использовались теоретические данные  $C_{11} = 350$ ,  $C_{12} = 134$ ,  $C_{13} = 98$ ,  $C_{33} = 403$  ГПа, полученные в [5] на основе расчетов из первых принципов при исследовании влияния на структурные и электронные свойства AlN и GaN гидростатического давления, а также одноосного и двухосного механического напряжения. Вычисления основывались на теории функционала плотности с использованием базиса плоских волн и псевдопотенциалов. Теоретические результаты, описанные в настоящей работе, были получены с использованием той же методики расчетов, что и в работе [5].

Применение современных *ab initio* методов к исследованию механически напряженных состояний GaN позволяет получать результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Это демонстрирует рис. 2, на котором изображено изменение параметров решетки GaN под действием гидростатического давления. Видно, что рассчитанное отношение  $c/c_0$  хорошо описывает экспериментальную зависимость, полученную для объемного кристалла [6]. Из наших расчетов следует, что коэффициент давления параметров решетки  $c$  составляет  $dc/dp = -8.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/\text{ГПа}$ , тогда как линейная интерполяция данных [6] дает значение  $dc/dp = -8.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/\text{ГПа}$ . Можно ожидать, что теория, не использующая какие-либо подгоночные параметры, будет с такой же точностью описывать состояние материала и в общем случае анизотропных механических напряжений, что отвечает состоянию облученной пленки GaN.

Для расчетов относительных деформаций необходимо знать постоянные решетки  $a_0$  и  $c_0$  свободного кристалла GaN. Определение их точных значений представляет в настоящее время проблему, поскольку различные

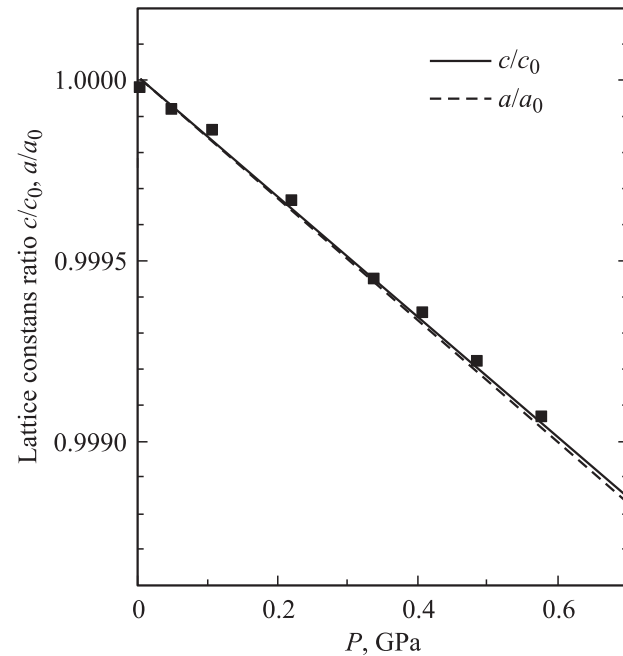
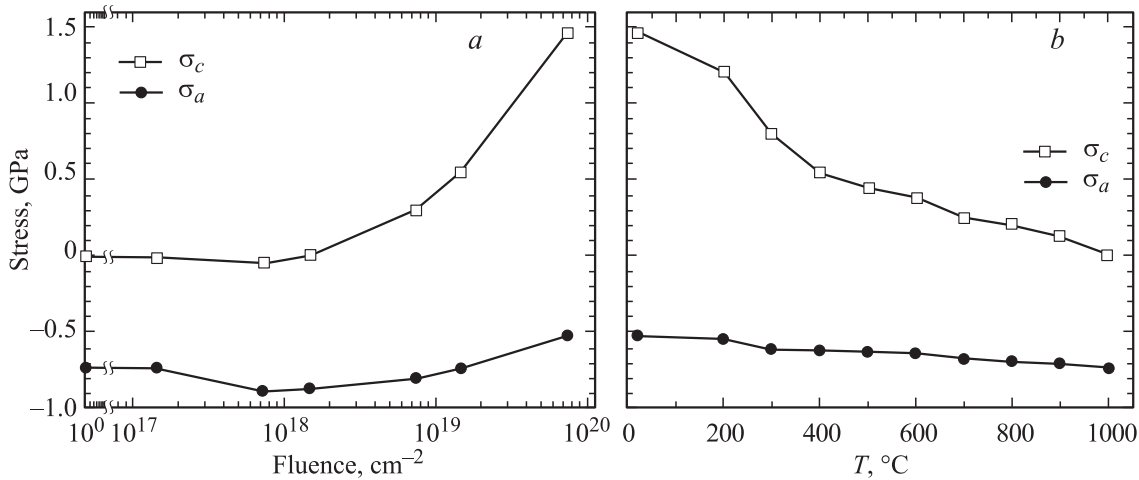


Рис. 2. Теоретические постоянные решетки  $a$  и  $c$  объемного GaN под действием гидростатического давления, отнесенные к их значениям  $a_0$  и  $c_0$  при нормальном давлении. Квадратами обозначены экспериментальные данные [6] для  $c/c_0$ .

методы выращивания объемного GaN дают образцы с заметно отличающимися структурными параметрами. Это связано с различиями в типах и концентрациях химических примесей и дефектов структуры, обусловленных конкретными условиями выращивания материала. По-видимому, качество гомоэпитаксиальных пленок GaN, растущих без напряжений несоответствия и термических напряжений и показывающих существенно лучшие оптические свойства [1,7,8], наиболее близко к „идеальному“ GaN. Поэтому в настоящей работе расчет относительных деформаций проводился с использованием параметров  $a_0 = 3.1878 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.1850 \text{ \AA}$ , полученных для гомоэпитаксиальных пленок нитрида галлия в [1]. Заметим, что по величине  $c_0$  эти данные хорошо согласуются с группой данных для кристаллов GaN, выращенных методом хлоридно-гидридной газовой фазной эпитаксии (HVPE) [9]. Это позволяет при вычислениях  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_a$  опереться именно на величину параметра  $c_0$ , как имеющую наиболее точное значение, и устраняет трудности с недостаточной точностью определения параметра  $a$  в настоящей работе. Действительно, из соотношений (1)–(2) следует, что в условиях двухосного напряжения, действующего в базальной плоскости элементарной ячейки ( $\sigma_c = 0$ ), деформации  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_c$  пропорциональны друг другу:

$$\varepsilon_a = -(C_{33}/2C_{13})\varepsilon_c, \quad (3)$$

что позволяет рассчитать  $\varepsilon_a$  по заданному значению  $\varepsilon_c$ . Из наших экспериментальных данных по величине параметра  $c = 5.1888 \text{ \AA}$ , а также данных [1] по величинам  $a_0$  и  $c_0$  и соотношений (3) следует, что в исходной



**Рис. 3.** Рассчитанное с использованием выражений (1) и (2) упругое напряжение  $\sigma$ : *a* — в облученной нейтронами и *b* — отожженной пленке *n*-GaN.  $\sigma_a$  — напряжение в базальной плоскости,  $\sigma_c$  — напряжение вдоль гексагональной оси *c*.

пленке GaN на сапфире деформации  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_c$  составляют  $-1.507 \cdot 10^{-3}$  и  $7.329 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Подстановка найденных деформаций в выражение (1) позволяет получить следующую оценку двухосного напряжения сжатия в исходной (необлученной) пленке GaN на сапфире:  $\sigma_a = -0.66$  ГПа. Значение величины  $\sigma_a$  можно получить также из соотношения

$$\sigma_a = -(E/2\nu)\varepsilon_c, \quad (4)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона, которые выражаются через упругие постоянные следующим образом:  $E = C_{33} - 2C_{13}^2/(C_{11} + C_{12})$ ,  $\nu = C_{13}/(C_{11} + C_{12})$ . По нашим оценкам, которые хорошо согласуются с результатами других расчетов (например, [10]), значения  $E = 362$  ГПа,  $\nu = 0.202$ . Из выражения (4) видно, что  $\sigma_a$  существенно зависит от коэффициента Пуассона, характеризующего деформацию материала в направлении, перпендикулярном направлению внешнего воздействия. Экспериментальные данные различных источников по величине  $\nu$  страдают от неточности определения упругих постоянных, которая может достигать 20 ГПа [13]. Так, с учетом неопределенности экспериментальных упругих постоянных соединения GaN, полученных из опытов по мандельштам-бриллюэновскому рассеянию, величина  $\nu$  находится в диапазоне 0.123–0.189 для объемного GaN и 0.194–0.263 для эпитаксиальной пленки GaN на сапфире [4]. В этом свете вызывает интерес недавняя работа [11], в которой получено значение  $\nu = 0.183 \pm 0.003$  из непосредственных измерений деформаций  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_c$  пленки GaN, возникающих под действием управляемых внешних двухосных напряжений. Заметим, что полученное значение  $\nu$  отражает реальное состояние материала с дефектами, что объясняет небольшое отличие измеренного коэффициента Пуассона от теоретических данных. Подстановка  $\nu = 0.183$  в выражение (4) увеличивает определенное нами значение напряжения

$\sigma_a$  до  $-0.73$  ГПа, что хорошо согласуется с экспериментальными оценками напряжений в структурах GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> других работ. Например, в [12] для различных образцов были получены напряжения в диапазоне от  $-0.7$  до  $-0.9$  ГПа.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 1, *a*), действие нейтронного облучения приводит к росту параметра решетки *c* при почти постоянном параметре *a*. Таким образом, в результате возникающих при облучении дефектов структуры пленка GaN находится под действием трехосного механического напряжения — растяжения вдоль оси *c* и биаксиального сжатия в базальной плоскости кристалла. На рис. 3, *a* представлены результаты расчетов напряжений  $\sigma_a$  и  $\sigma_c$  в зависимости от интегрального флюенса реакторных нейтронов и температуры последующего изохронного отжига. Как следует из полученных данных, с ростом потока облучения вследствие увеличения параметра решетки *c* происходит увеличение напряжения растяжения  $\sigma_c$  до 1.46 ГПа. При этом напряжение сжатия пленки GaN в базальной плоскости ослабляется до  $-0.51$  ГПа по сравнению с ее исходной величиной около  $-0.7$  ГПа.

Деформация постоянных решетки GaN вследствие облучения нейтронами сопровождается изменением электронных свойств материала — увеличением удельного сопротивления до  $\sim 2 \cdot 10^{10}$  Ом · см при 300 К [13], что обусловлено смещением уровня Ферми вследствие образования глубоких ловушек в так называемое „предельное“ положение, тождественное уровню локальной зарядовой нейтральности (ЛЗН или CNL) полупроводника [14,15]. Согласно нашим расчетам, при нормальном давлении уровень CNL объемного GaN находится на 2.6–2.7 эВ выше потолка валентной зоны [5,16], что объясняет наблюдаемое в экспериментах закрепление уровня Ферми в диапазоне энергий  $E_v + (2.5-2.7)$  эВ в облученном нейтронами GaN [17]. Анализ зависимости энергетического положения уровня CNL в GaN от гидростатического давления, одноосного и двухосного

механических напряжений показал, что под действием всестороннего давления и одноосного механического напряжения сжатия происходит подъем уровня CNL, тогда как двухосное напряжение сжатия приводит к понижению уровня CNL [5].

Более общий случай трехосного упругого напряжения потребовал проведения отдельных расчетов. На первом этапе была выполнена полная оптимизация структурных параметров решетки GaN при заданных значениях компонент тензора напряжений, соответствующих состоянию облученной пленки (рис. 3, *a*). Затем при оптимизированных структурных параметрах проводились расчеты энергетических зон и положения уровня CNL в трех аналитических моделях, описанных в [14,15]. Из полученных результатов следует, что оценку „сверху“ для изменения положения CNL дает модель „среднего уровня“ диэлектрической щели кристалла [14]. Согласно теоретическим данным в этой модели, изначально уровень CNL для пленки GaN на сапфире за счет влияния двухосного напряжения находится ниже своего положения в объемном материале на 7 мэВ. Затем по мере увеличения потока нейтронов происходит его дальнейшее понижение и при  $\Phi = 7.25 \cdot 10^{19}$  бн/см<sup>2</sup> величина „отрицательного“ сдвига CNL достигает значения –22 мэВ по сравнению с его положением в исходном образце (–29 мэВ от положения CNL в объемном GaN). Интересно сравнить эти данные с соответствующим изменением ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Согласно нашим расчетам, величина  $E_g$  для GaN в состоянии двухосного напряжения сжатия  $\sigma_a = -0.73$  ГПа, отвечающего состоянию пленки GaN на сапфире, больше своего значения в объемном кристалле на 7 мэВ. Действие нейтронного облучения на такую пленку приводит к уменьшению  $E_g$ , которое имеет максимальное значение около –37 мэВ при  $\Phi = 7.25 \cdot 10^{19}$  бн/см<sup>2</sup> по отношению к величине  $E_g$  исходной пленки *n*-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001).

Термический нагрев облученных реакторными нейтронами образцов приводит к отжигу радиационных повреждений решетки. Видно, что после нагрева до  $T = 1000^\circ\text{C}$  в пленке GaN на сапфире происходит практически полная релаксация появившихся после облучения нейтронами механических напряжений (рис. 3, *b*).

## 5. Обсуждение полученных данных

Вклад в изменение структурных параметров GaN при облучении реакторными нейтронами вносят радиационные дефекты, созданные за счет упругих столкновений быстрых нейтронов с атомами Ga и N, а также дефекты решетки, образованные за счет атомов отдачи при протекции реакций  $\text{Ga}(n, \gamma) \rightarrow \text{Ge}$  и  $\text{N}(n, \gamma) \rightarrow \text{O}$ , среди которых основной реакцией является реакция образования атомов Ge — „мелкой“ легирующей донорной примеси. В облученных реакторными нейтронами пленках *n*-GaN могут формироваться как точечные дефекты — вакансии, межузельные атомы, дефекты антизамещения

(anti-site дефекты), так и дефекты кластерного типа — скопления точечных дефектов, так называемые „области разупорядочения“.

В настоящее время основные данные по электронной структуре собственных дефектов решетки GaN, их энергиям образования и локальным искажениям решетки вблизи собственных дефектов получены главным образом из теоретических расчетов [18–20]. При этом большинство таких работ посвящено исследованиям нейтральных собственных дефектов. Общий результат этих исследований — малые релаксации решетки вблизи вакансий и значительные локальные решеточные искажения вблизи антиструктурных и межузельных дефектов. Обусловлено это особенностью соединения GaN — значительной разницей атомных радиусов Ga (141 pm) и N (92 pm), что обуславливает высокую энталпию образования антиструктурных дефектов и их практическое отсутствие в ростовом материале, в отличие от других полупроводников группы III–V — GaAs, GaP и InP, где такие дефекты являются основными дефектами ростового материала, а также интенсивно формируются при облучении.

Между тем энергия образования и локальная релаксация решетки в большой степени зависит от зарядового состояния собственного дефекта, т.е. от положения уровня Ферми ( $F$ ) в материале. В облученном нейтронами GaN уровень Ферми закрепляется в предельном положении вблизи  $\text{CNL} = E_v + (2.5–2.7)$  эВ уже при сравнительно малых дозах облучения, до  $\sim 1 \cdot 10^{18}$  бн/см<sup>2</sup> [17]. Поэтому энергия образования основной доли радиационных дефектов в GaN при нейтронном облучении будет определяться их зарядовым состоянием в условиях, когда  $F = \text{CNL}$ . Согласно расчетным данным [20], зарядовому переходу 2–/3– вакансии галлия ( $V_{\text{Ga}}$ ) соответствует энергия  $E_v + 1.1$  эВ, зарядовому переходу 3+/+ вакансии азота — ( $V_{\text{N}}$ )-энергия  $E_v + 0.59$  эВ. Зарядовое состояние других собственных дефектов в условиях закрепления уровня Ферми в GaN вблизи CNL соответствует:  $\text{N}_1^-$ ,  $\text{Ga}_1^+$ ,  $\text{Ga}_{\text{N}}^{0/-}$  и  $\text{N}_{\text{Ga}}^{0/-}$ . В таком материале минимальные энергии образования, около 2.5 эВ, имеют  $V_{\text{Ga}}^{3-}$  и  $V_{\text{N}}^+$ , около 8 эВ — anti-site дефекты  $\text{Ga}_{\text{N}}$  и  $\text{N}_{\text{Ga}}$ , около 5.5 эВ — межузельный дефект  $\text{N}_1^-$  и максимальную энергию образования, около 10 эВ, имеет межузельный дефект  $\text{Ga}_1^+$ . С учетом „быстрого“ закрепления уровня Ферми при нейтронном облучении GaN вблизи  $E_v + (2.5–2.7)$  эВ энергии образования точечных дефектов в таком материале можно расположить в ряд  $V_{\text{N}} \approx V_{\text{Ga}} \rightarrow \text{N}_1 \rightarrow \text{Ga}_{\text{N}} \approx \text{N}_{\text{Ga}} \rightarrow \text{Ga}_1$  в порядке их возрастания согласно расчетным данным [20]. При этом энергия образования  $V_{\text{N}}$  минимальна. Таким образом, в равновесном случае основными дефектами GaN при условии  $F = \text{CNL}$  являются вакансии азота и галлия, в то время как концентрации других собственных дефектов решетки будут существенно меньше. Если вакансии  $V_{\text{N}}$  и  $V_{\text{Ga}}$  в таком материале образуются в близких концентрациях, то это должно приводить к закреплению уровня Ферми вблизи уровня CNL, что обеспечивает высокое сопротивление материала. Это, однако, не

является препятствием для образования других типов рассмотренных точечных дефектов при жестком радиационном воздействии. Так, например, из измерений фото-ЭПР в облученном электронами (2.5 МэВ) вблизи 4.2 К *n*-GaN обнаружены межузельные атомы галлия ( $Ga_I$ ), стабильные до комнатных температур [21]. При более высоких температурах межузельные дефекты  $Ga_I$  предположительно формируют комплексы с другими дефектами или химическими примесями, которые отжигаются в температурном интервале вблизи 400–600°C. Поэтому в облученном нейтронами GaN закрепление уровня Ферми вблизи уровня CNL будет определяться всей совокупностью радиационных дефектов, но вакансии по-прежнему будут выполнять решающую роль как наиболее массовые по концентрации точечные дефекты.

С учетом имеющихся расчетных данных основные изменения в параметры решетки облученного нейтронами GaN должны вносить anti-site и межузельные дефекты [19–21]. Определенное влияние на структурные параметры решетки GaN может оказывать и примесь Ge, образующаяся за счет реакции  $Ga(n, \gamma) \rightarrow Ge$ . В настоящей эксперименте плотность атомов Ge в GaN для максимальных флюенсов тепловых нейтронов  $7.25 \cdot 10^{19}$  тн/см<sup>2</sup> оценивается на уровне  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> [13]. При этом простое замещение атомов Ga германием не должно приводить к заметному изменению параметра решетки нитрида галлия, поскольку атомный радиус Ge (137 pm) близок соответствующему значению атома Ga (141 pm). В то же время образованию антиструктурных дефектов  $Ge_N$  и межузельных атомов  $Ge_I$  в облученном материале может приводить к увеличению параметра решетки GaN.

В настоящее время неизвестно, какие точечные дефекты стабильны вблизи комнатных температур и выше в GaN, поскольку отжиг радиационных дефектов имеет место и при более низких температурах. Если при облучении преимущественно накапливаются вакансии  $V_N$  и  $V_{Ga}$  в близких концентрациях, то это в значительной степени может взаимно компенсировать эффект их воздействия на упругие свойства GaN. Более существенное влияние на решетку GaN должно приводить к образованию антиструктурных и межузельных дефектов. При этом многочисленные эксперименты для полупроводников, подвергнутых жесткому электронному облучению, показывают, что образование только точечных дефектов приводит к существенно меньшим изменениям параметра решетки полупроводника по сравнению с соответствующими данными для материала, облученного быстрыми нейтронами, например [22]. Известно, что при нейтронном облучении полупроводников кроме точечных дефектов формируются объемные дефекты кластерного типа на основе точечных и более сложных дефектов, что может приводить к дополнительным упругим напряжениям в решетке полупроводника.

В настоящее время не ясно, связано ли „разбухание“ параметра решетки *c* для пленки GaN на сапфире при практически постоянной величине параметра *a* с

особенностями пространственного распределения радиационных дефектов в *wz*-GaN, в частности с преимущественным смещением атомов Ga вдоль оси *c*, как это предполагается в работе [2] из измерений обратного резерфордовского рассеяния в облученной нейтронами структуре *wz*-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), либо это может быть обусловлено особенностями упругих свойств *wz*-решетки GaN. При этом, возможно, этот эффект частично обусловлен стабилизацией параметра *a* пленки GaN подложкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, структурные параметры которой приблизительно в 5 раз менее чувствительны к воздействию нейтронного облучения по сравнению с пленкой нитрида галлия. Поэтому для уточнения наблюдаемого эффекта „разбухания“ параметра решетки *c* пленки *wz*-GaN на сапфировой подложке желательны соответствующие исследования облученного нейтронами объемного GaN как вюрцитной, так и сфалеритной структуры.

Восстановление измерений параметра решетки  $\Delta c$  и упругих напряжений в облученных реакторными нейтронами пленках *n*-GaN до значений около 2/3 от вызванных облучением изменений имеет место при относительно низких температурах отжига вблизи 400°C (рис. 1, *b* и 3, *b*). Согласно электрофизическим измерениям, это соответствует отжигу основной доли радиационных дефектов, ответственных за закрепление уровня Ферми вблизи  $E_v + 2.6\text{--}2.7$  эВ в облученном нейтронами GaN [13]. При этом отожженный до 400°C GaN по-прежнему остается высокоомным материалом с удельным сопротивлением около  $10^{10}$  Ом·см вблизи комнатных температур. Можно предположить, что в температурной области до 400°C преимущественно отжигаются точечные дефекты. При этом, вероятно, вследствие частичного отжига таких дефектов в областях разупорядочения происходит перестройка таких областей, приводящая к снятию значительной доли вызываемых ими упругих напряжений в решетке облученного нейтронами GaN. Последующее восстановление параметра *c* и упругих напряжений в решетке нитрида галлия занимает интервал температур от 400 до 1000°C и сопровождается „откреплением“ уровня Ферми от своего предельного положения вблизи  $E_v + (2.6\text{--}2.7)$  эВ в облученном материале и с его „возвращением“ к исходному до облучения положению.

## 6. Заключение

Согласно измерениям параметров решетки пленок *n*-GaN на сапфире и численным расчетам, исследованные исходные структуры *n*-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) характеризуются величиной двухосного напряжения сжатия  $\sigma_a$  около  $-0.7$  ГПа, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны на 7 мэВ и понижению уровня CNL на 7 мэВ по отношению к соответствующим значениям объемного GaN. В результате облучения исходной структуры реакторными нейтронами потоками до  $7.25 \cdot 10^{19}$  бн/см<sup>2</sup> параметр решетки *c* пленки GaN возрастает на 0.38% при практически неизменной

величине параметра  $a$ . При этом величина упругого напряжения  $\sigma_c$  вдоль гексагональной оси возрастает до значения  $\sim 1.5$  ГПа, а упругое напряжение в базальной плоскости  $\sigma_a$  незначительно уменьшается до значения около  $-0.5$  ГПа. Возникающая при облучении деформация параметра решетки  $c$  приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны GaN на 37 мэВ и понижению уровня CNL на 22 мэВ по отношению к их значениям в исходной пленке GaN на сапфире. Это соответствует уменьшению  $E_g$  на 30 мэВ и понижению CNL на 29 мэВ по отношению к объемному GaN. Предположительно, основные изменения структурных параметров эпитаксиальных пленок *n*-GaN на сапфире при нейтронном облучении связаны с образованием точечных антиструктурных и межузельных дефектов, а также дефектов кластерного типа. Для устранения наблюдаемых эффектов в облученных реакторными нейтронами пленках *n*-GaN на сапфире необходимы температуры последующего отжига до  $1000^\circ\text{C}$  с основной стадией восстановления параметра решетки  $c$  и вызванных нейтронным облучением упругих напряжений при температурах отжига вблизи  $400^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при поддержке проекта МНТЦ № 3870 и программы Г/К Минобрнауки РФ, договор № 13.G25.31.0042 постановление № 218 правительства России.

## Список литературы

- [1] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, C.T. Foxon, T.S. Cheng. Appl. Phys. Lett., **69**, 73 (1996).
- [2] J.C. Marques, K. Lorenz, N. Franco, E. Alves. Nucl. Instrum. Meth. B, **249** (1–2), 358 (2006).
- [3] A. Polian, M. Grimsditch, I. Gregory. J. Appl. Phys., **79**, 3343 (1996).
- [4] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, S. Nakamura. J. Appl. Phys., **85**, 8502 (1999).
- [5] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. ФТТ, **53** (4), 633 (2011).
- [6] M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, J. Major. J. Phys. D: Appl. Phys., **28**, A149 (1995).
- [7] M. Leszczynski, B. Beaumont, E. Frayssinet, W. Knap, P. Prystawko, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski. Appl. Phys. Lett., **175**, 1276 (1999).
- [8] R. Kudrawiec, J. Misiewicz, M. Rudziński, M. Zając. Appl. Phys. Lett., **93**, 061 910 (2008).
- [9] V. Darakchieva, B. Monemar, A. Usui. Appl. Phys. Lett., **91**, 031 911 (2007).
- [10] J.-M. Wagner, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **66**, 115 202 (2002).
- [11] M.A. Moram, Z.H. Barber, C.J. Humphreys. J. Appl. Phys., **102**, 023 505 (2007).
- [12] J. Napierala, D. Martin, N. Grandjean, M. Illegems. J. Cryst. Growth, **289**, 445 (2006).
- [13] В.М. Бойко, С.С. Веревкин, Н.Г. Колин, А.В. Корулин, Д.И. Меркурисов, А.Я. Поляков, В.А. Чевычелов. ФТП, **45** (1), 136 (2010).

- [14] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B, **212**, 429 (1995).
- [15] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. Physica B, **348**, 213 (2004).
- [16] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **51** (12), 24 (2008). В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. ФТП, **43** (10), 1312 (2009).
- [17] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, N.G. Kolin, D.I. Merkurisov, V.M. Boiko, Cheui-Ro Lee, In-Hwan Lee. J. Vac. Sci. Technol. B, **25** (2), 436 (2007).
- [18] I. Gorczyca, A. Svane, N.E. Christensen. Phys. Rev. B, **60** (11), 8147 (1999).
- [19] F. Gao, E.J. Bylaska, W.J. Weber. Phys. Rev. B, **70** (24), 245 208 (2004).
- [20] Cris G. Van de Walle, Jorg Neugebauer. J. Appl. Phys., **95** (8), 3851 (2004).
- [21] K.H. Chow, G.D. Watkins, Akira Usui, M. Mizuta. Phys. Rev. Lett., **85** (13), 2761 (2000).
- [22] В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. ФТП, **40** (6), 641 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

## The change of lattice structural parameters and electron spectra of *n*-GaN films on the sapphire upon reactor neutron irradiation

V.N. Brudnyi, A.V. Kosobutsky\*, N.G. Kolin<sup>+</sup>, A.V. Korulin<sup>+</sup>

Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

\* Kemerovo State University,  
650043 Kemerovo, Russia

+ Karpov Research Institute of Physical Chemistry  
(Obninsk Branch),  
249033 Obninsk, Russia

**Abstract** The investigation of the epitaxial GaN films on sapphire (*n*-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)) structural parameters after reactor neutrons irradiation up to the integral fluences  $7.25 \cdot 10^{19}$  fn/cm<sup>2</sup> ( $\varphi_{\text{in}}/\varphi_{\text{in}} \approx 1$ ) and the subsequent isochronal heat treatment up to  $1000^\circ\text{C}$  have been performed. The measurements of  $a$  and  $c$  lattice parameters in the neutron irradiated *n*-GaN films have shown an expansion of the  $c$ -lattice parameters by 0.38% while the  $a$ -parameter value remains almost unchanged. As follows from the theoretical estimations, the tensile elastic stress along the  $c$ -axis comes up to  $\sim 1.5$  GPa in the irradiated GaN films, while compressive stress in the basal plane of the unit cell is about  $-0.5$  GPa. The expansion of the irradiated GaN films along the  $c$ -axis results in the decrease of the band gap  $E_g$  and lowering of the charge neutrality level (CNL) by 37 meV and 22 meV respectively relative to their corresponding values in the virgin sample. The restoring of the reactor neutrons irradiation-induced  $\Delta c$ -value occurs in the temperature interval  $100-1000^\circ\text{C}$  with the main stage of annealing at about  $400^\circ\text{C}$ .