Электронные свойства *p*-GaN(Mg), облученного реакторными нейтронами

© В.М. Бойко, В.Н. Брудный⁺, С.С. Веревкин, В.С. Ермаков, Н.Г. Колин [¶], А.В. Корулин, А.Я. Поляков*

Филиал ФГУП "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова",

249033 Обнинск, Россия

+ Национальный исследовательский Томский государственный университет,

634050 Томск, Россия

* ОАО "Гиредмет",

119017 Москва, Россия

(Получена 13 ноября 2013 г. Принята к печати 28 ноября 2013 г.)

Проанализировано влияние облучения полным спектром реакторных нейтронов и преимущественно быстрыми нейтронами реактора (до $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок *p*-GaN(Mg) с различным уровнем исходного легирования (концентрация дырок $p = 10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). При нейтронном облучении отмечено увеличение удельного сопротивления исходного материала до значений $10^{10} \text{ Om} \cdot \text{сm}$ при 300 К. При больших флюенсах нейтронов обнаружено уменьшение электросопротивления материала вследствие прыжковой проводимости носителей заряда по состояниям радиационных дефектов. Исследование изохронного отжига в области $100-1000^{\circ}$ С выявило стадии отжига донорных, около 100-300, 500-700 и $750-850^{\circ}$ С, и акцепторных, около 300-500 и $650-800^{\circ}$ С, дефектов в облученных нейтронами образцах *p*-GaN(Mg).

1. Введение

Нитрид галлия (GaN) привлекает внимание как материал для производства фотоприемников и оптических излучателей, устройств высокотемпературной, высокочастотной и высокоэнергетической электроники. Благодаря большой устойчивости к воздействию радиации GaN рассматривается также как потенциальный материал для производства детекторов ядерного излучения [1,2]. Это связывают с более высоким значением пороговой энергии образования радиационных дефектов (РД) в GaN, ~ 20 эВ [3], по сравнению, например, с соответствующим значением этой величины, ~ 10 эВ, для GaAs или Si. Кроме того, существенное различие ковалентных радиусов Ga (1.26 Å) и N (0.75 Å) в данном соединении предполагает высокие энтальпии образования антиструктурных, Ga_N, N_{Ga}, и межузельных дефектов и доминирующую роль вакансий Ga и N в ростовом материале [4]. Между тем в других полупроводниках группы III-V, например в GaAs, именно антиструктурные дефекты являются доминирующими по концентрации дефектами, как в ростовом, так и облученном материале. Поэтому проблеме исследования собственных дефектов решетки, в том числе созданных высокоэнергетическим радиационным воздействием, и их влияния на свойства GaN уделяется значительное внимание.

Настоящая работа посвящена исследованию электронных свойств эпитаксиальных пленок p-GaN(Mg), подвергнутых облучению полным спектром реакторных нейтронов и преимущественно быстрыми нейтронами. Можно отметить, что аналогичные исследования выполнены в настоящее время для эпитаксиальных пленок nGaN(Si) (газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений, MOCVD) с различным уровнем легирования кремнием [5], а также для легированных магнием до 10^{19} см⁻³ пленок *p*-GaN(Mg) (молекулярно-лучевая эпитаксия, MBE, и эпитаксия из паровой фазы, HVPE), облученных быстрыми нейтронами до 10^{18} см⁻² [6].

2. Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои GaN с концентрацией дырок $1 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{19}$ см⁻³, толщиной 2 мкм, легированные примесью магния (Mg), выращивались методом МОСVD в РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск) на планарной подложке Al₂O₃ (0001) с использованием горизонтального канала реактора на установке AIXTRON 2400G. Предварительно на поверхность сапфира при температуре ~ 520°С наносился низкотемпературный зародышевый слой GaN толщиной 10-30 нм, далее буферный слой *i*-GaN (1 мкм), трехпериодная сверхрешетка $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ (3 нм/12 нм, x = 0.12), буферный слой *i*-GaN (1 мкм), что обеспечивает низкую плотность дислокаций в слоях GaN(Mg), $\sim 10^7 \, \mathrm{cm}^{-2}$. Для устранения эффекта пассивации примеси Mg водородом эпитаксиальные пленки GaN(Mg) после выращивания отжигались в атмосфере азота (N₂) при температуре 760°С в течение 15 мин.

Облучение структур GaN(Mg)/Al₂O₃ проводилось в вертикальных каналах ядерного реактора BBP-ц филиала ФГУП "НИФХИ им. Л.Я. Карпова" (г. Обнинск) при температурах < 70°С полным спектром реакторных нейтронов до флюенсов тепловых нейтронов 8 · 10¹⁸ см⁻², при соотношении плотностей потоков тепловых и быстрых (энергия $E \ge 0.1$ МэВ) нейтронов $\varphi_T/\varphi_F \approx 1$. В зоне облучения плотность потока тепло-

[¶] E-mail: ngkolin48@mail.ru

вых нейтронов составляла $\varphi_T = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$. При облучении преимущественно быстрыми нейтронами образцы GaN(Mg)/Al₂O₃ помещались в кадмиевый пенал со стенками толщиной 1 мм.

Изохронная термообработка облученных нейтронами образцов проводилась в импульсной печи быстрого термического отжига STE RTA79 фирмы SemiTEq в атмосфере N₂ в течение 20 мин в интервале температур $T_a = 100-1000^{\circ}$ С. Электронные свойства эпитаксиальных пленок GaN(Mg) измерялись на установке HMS-3000 методом Ван дер Пау.

3. Экспериментальные результаты

Все исследованные исходные кристаллы *p*-GaN(Mg) в результате облучения нейтронами переходят в высокоомное состояние с удельным сопротивлением $\rho > 10^{10} \,\mathrm{Om} \cdot \mathrm{cm}$ вблизи комнатных температур при флюенсах быстрых (Φ_F) и тепловых (Φ_T) нейтронов > 4 · 10¹⁷ см⁻² (рис. 1, *a*, *b*). Изменения проводимости GaN(Mg) при нейтронном облучении вызваны смещением уровня Ферми (F) из исходного положения, задаваемого уровнем легирования материала примесью магния, в предельное положение Flim, близкое по энергии к $E_c - 0.85$ эВ, в облученном нитриде галлия [7]. Положение Flim в GaN соответствует расчетному положению собственного уровня локальной зарядовой нейтральности (CNL), нитрида галлия, близкому к E_c – 0.8 эВ [8,9]. Таким образом, при нейтронном облучении следует ожидать *p*-*n*-конверсии типа проводимости исходного p-GaN(Mg), как это имеет место и при других видах радиационного воздействия [7]. Оценочное значение удельного сопротивления облученного нейтронами p-GaN(Mg) при достижении условия $F = F_{\text{lim}}$ соответствует величине $\sim 10^{11}$ Ом \cdot см при 300 К.

Такое изменение электронных свойств *p*-GaN(Mg) и смещение уровня Ферми в положение, тождественное уровню CNL, при нейтронном облучении вызвано захватом свободных носителей заряда глубокими донорными и акцепторными состояниями РД, спектр которых исследовался в ряде работ [6,7,10–12]. Однако природа и параметры глубоких ловушек радиационного происхождения, наблюдаемых в облученном GaN, исследованы недостаточно, так что интерпретация большинства ловушек имеет предположительный характер. Поэтому дозовые изменения ρ в облученном нейтронами GaN(Mg) могут быть проанализированы только качественно.

Как было показано нами ранее [5], облучение нейтронами *n*-GaN(Si), для которого уже выполняется условие $F = F_{\text{lim}}$, приводит к "аномальному" уменьшению удельного сопротивления при больших флюенсах нейтронов (Ф). Аналогичные точки на "аномальной" зависимости $\rho(\Phi)$ зафиксированы при $\Phi = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и для исходных образцов *p*-GaN(Mg), облученных полным спектром реакторных нейтронов и преимущественно быстрыми нейтронами (рис. 1, *a*, *b*). Можно отметить,



Рис. 1. Зависимости удельного электросопротивления *p*-GaN(Mg) от флюенса преимущественно быстрых (*a*) и полного спектра реакторных нейтронов ($\varphi_T/\varphi_F = 1$) (*b*). На оси указаны значения ρ до облучения. Исходная концентрация носителей заряда, см⁻³: (*I*, *I'*) — $1 \cdot 10^{17}$, (*2*, *2'*) — $1 \cdot 10^{18}$, (*3*, *3'*) — $1 \cdot 10^{19}$.

что независимо от уровня легирования p-GaN(Mg) значения $\rho(\Phi)$ в сильно облученных нейтронами образцах практически одинаковы. Эта область флюенсов нейтронов соответствует прыжковой проводимости носителей заряда по энергетическим состояниям РД, уровни которых расположены вблизи уровня Ферми F_{lim} . В данной области проводимость материала определяется плотностью радиационных дефектов, так что

$$\rho(\Phi) \approx \nu \Phi^{-1/3}$$

где v — скорость введения радиационных дефектов, участвующих в прыжковой проводимости. Появление прыжковой проводимости характерно для так называемых "переоблученных" широкозонных полупроводников, например GaAs [13]. Данную область флюенсов нейтронов мы далее обозначим как область "больших" флюенсов нейтронов.

Можно отметить более высокую скорость компенсации исходной проводимости пленок p-GaN(Mg) при облучении полным спектром реакторных нейтронов по сравнению с облучением быстрыми нейтронами в области "малых" флюенсов (рис. 1, а, b). Так, на начальном этапе облучения, для $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \, \mathrm{cm}^{-2}$, скорости удаления свободных дырок составили около 4, 40 и 250 см⁻¹ при облучении полным спектром реакторных нейтронов и около 2.1, 20 и 170 см $^{-1}$ при облучении быстрыми нейтронами для исходных кристаллов *p*-GaN(Mg) с плотностью свободных дырок $1 \cdot 10^{17}$, $1 \cdot 10^{18}$ и $1 \cdot 10^{19}$ см⁻³ соответственно. Отмечено также более высокое значение проводимости нитрида галлия в области "больших" флюенсов, $8 \cdot 10^{18}$ см⁻², для полного спектра нейтронов по сравнению с быстрыми нейтронами (рис. 1, *a*, *b*). Это указывает на то, что наличие тепловых нейтронов в полном спектре реактора вносит существенный вклад в дефектообразование в GaN. Аналогичные выводы были сделаны при исследовании спектров обратного резерфордовского рассеяния в образцах GaN, облученных полным спектром реактора и преимущественно быстрыми реакторными нейтронами [14]. Сильная зависимость скорости введения дефектов от уровня легирования указывает на присутствие дефектов донорного типа, уровни которых расположены вблизи потолка валентной зоны GaN.

Исследование изохронного отжига облученных "малыми" флюенсами (до $4 \cdot 10^{17} \,\mathrm{cm}^{-2}$) быстрых нейтронов исходных пленок *p*-GaN(Mg) выявляет стадии отжига радиационных доноров при температурах около 100–300, 500–700 и 750–850°С и две стадии "обратного" отжига при температурах около 300–500 и около 650–800°С, которые можно связать с отжигом дефектов акцепторного типа (рис. 2). Аналогичные стадии отжига радиационных доноров и акцепторов наблюдаются и в кристаллах *p*-GaN(Mg), облученных "малыми" флюенсами (до $4 \cdot 10^{17} \,\mathrm{cm}^{-2}$) полного спектра реакторных нейтронов (рис. 3).

Такая трактовка предполагает, что "нормальный" отжиг имеет место для донорных дефектов, энергетические уровни которых расположены выше уровня Ферми и которые ответственны за компенсацию проводимости кристаллов p-GaN. В свою очередь "обратный" отжиг выявляет акцепторные дефекты, энергетические уровни которых расположены ниже уровня Ферми в облученных кристаллах p-GaN. При этом не исключается, что некоторые стадии "обратного" отжига могут быть связаны с кластеризацией точечных дефектов, хотя данный процесс менее вероятен, поскольку требует участия многих точечных дефектов. Таким образом, данные изохронного отжига указывают на то, что при облучении GaN(Mg) нейтронами формируются дефекты как донорного, так и акцепторного типов, что в конечном счете и приводит к закреплению уровня Ферми вблизи Flim. Можно отметить, что отжиг основной массы РД имеет место

при относительно низких температурах, $\sim 600^{\circ}$ С, что совпадает с восстановлением постоянной решетки в облученном нейтронами GaN [5,15].

Соответственно отжиг образцов нитрида галлия, облученных "большими" флюенсами, до $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, быстрых и полного спектра реакторных нейтронов выявляет широкую стадию "обратного" отжига при температурах $T_a > 200^{\circ}$ С (рис. 2, 3). В таких образцах уровень Ферми жестко закреплен вблизи F_{lim} вследствие высокой плотности дефектов, так что "обратная"



Рис. 2. Зависимости удельного электросопротивления облученных быстрыми нейтронами реактора образцов *p*-GaN(Mg) от температуры изохронного отжига. На оси указаны значения ρ до облучения. $\Phi_F = 4 \cdot 10^{17}$ (сплошные кривые) и $8 \cdot 10^{18}$ см⁻² (штрихпунктирные). Исходная концентрация носителей заряда, см⁻³: $(I, I') - 1 \cdot 10^{17}$, $(2, 2') - 1 \cdot 10^{18}$, $3 - 1 \cdot 10^{19}$.



Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления облученных полным спектром реакторных нейтронов ($\varphi_T/\varphi_F = 1$) образцов *p*-GaN(Mg) от температуры изохронного отжига. На оси указаны значения ρ до облучения. $\Phi_T = 4 \cdot 10^{17}$ (сплошные кривые) и $8 \cdot 10^{18}$ см⁻² (штрихпунктирные). Исходная концентрация носителей заряда, см⁻³: (*I*, *I'*) — $1 \cdot 10^{17}$, (*2*, *2'*) — $1 \cdot 10^{18}$, *3* — $1 \cdot 10^{19}$.

стадия отжига связана с уменьшением вклада прыжковой проводимости в общий зарядоперенос вследствие уменьшения плотности РД. Таким образом, кривая $\rho(T_a)$ повторяет кривую $\rho(\Phi)$, но в "обратном" порядке. В области более высоких температур отмечен "нормальный" отжиг РД, обусловленный смещением уровня Ферми к своему начальному положению вследствие преимущественного отжига дефектов донорного типа. При этом в высокотемпературной области для обоих типов нейтронного облучения наблюдается отжиг дефектов, тем более эффективный, чем выше исходный уровень легирования материала примесью магния. Полного восстановления электрофизических свойств облученного нейтронами *p*-GaN(Mg) не удается достичь даже при температурах отжига 950°С, что указывает на остаточные концентрации РД. Одна из возможных причин наличия остаточного сопротивления в таких образцах может быть также связана с частичным компенсирующим действием донорной примеси Ge, концентрация которой за счет ядерного легирования в облученном GaN оценивается на уровне $N_{\text{Ge}} = 0.126 \Phi_T$ [16].

Обсуждение экспериментальных результатов

Известно, что изменение электронных свойств полупроводника при радиационном воздействии вызвано эффектом самокомпенсации, в результате которого уровень Ферми, независимо от исходных свойств материала, стабилизируется в конечном для каждого кристалла предельном положении $F_{\text{lim}} \equiv \text{CNL}$ [17,18]. Для GaN положение $F_{\text{lim}} \equiv \text{CNL}$ соответствует энергии около $E_c - (0.8 - 0.85)$ эВ, что объясняет характер изменения электронных свойств нитрида галлия как n-, так и p-типа проводимости при "малых" флюенсах нейтронного облучения. В условиях стабилизации уровня Ферми вблизи своего предельного значения $F_{\text{lim}}~(\equiv \text{CNL})$ свойства материала определяются только собственными дефектами решетки. Дальнейшее облучение такого материала не изменяет положения уровня Ферми, при этом наблюдаемое в эксперименте уменьшение удельного сопротивления облучаемого материала вызвано доминированием прыжковой проводимости носителей заряда по состояниям РД, уровни которых близки к Flim в общем зарядопереносе.

Природа дефектов, вводимых при жестком радиационном воздействии в GaN, в настоящее время практически неизвестна. С учетом пороговых энергий смещений атомов в подрешетках N (10.8 эВ) и Ga (20.5 эВ) [19] основные нарушения структуры при облучении должны иметь место главным образом в подрешетке азота. При этом, несмотря на значительные расхождение теоретических данных, большинство расчетов показывает, что в равновесных условиях основными дефектами структуры выступают V_N , Ga_N и Ga_i в *p*-GaN и преимущественно V_{Ga} в *n*-GaN [4,20]. В условиях стабилизации уровня

Ферми в состоянии, близком к CNL, энергии образования вакансий N (доноров) и вакансий Ga (акцепторов) сравниваются и являются минимальными среди энергий образования других точечных дефектов в GaN. В принципе это может объяснить как эффект самокомпенсации нитрида галлия, так и закрепление уровня Ферми вблизи F_{lim} при нейтронном облучении. Однако в условиях жесткого радиационного воздействия могут формироваться и другие типы дефектов структуры с большими энергиями образования. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные указывают на богатый спектр глубоких ловушек донорного и акцепторного типов в запрещенной зоне облученного GaN [6,21,22], ответственных за компенсацию облученного материала. Наличие нескольких типов донорных и акцепторных дефектов выявляют и результаты настоящего исследования изохронного отжига облученных нейтронами кристаллов p-GaN(Mg) (рис. 2, 3), а также данные изохронного отжига облученного нейтронами исходного п-GaN(Si) [5,23].

5. Заключение

В заключение можно отметить, что облучение полным спектром реакторных нейтронов и преимущественно быстрыми нейтронами переводит низкоомный *p*-GaN(Mg) в высокоомное состояние с удельным сопротивлением > 10^{10} OM · см при 300 K вследствие преимущественного захвата свободных дырок радиационными дефектами донорного типа, что приводит к заглублению уровня Ферми в направлении $F_{\text{lim}} (\equiv \text{CNL})$. Последующая стабилизация уровня Ферми вблизи $F_{\text{lim}} (\equiv \text{CNL}) = E_c - (0.8 - 0.85)$ эВ в сильно облученных нейтронами образцах GaN вызвана выравниванием скоростей введения радиационных доноров и акцепторов, что соответствует степени компенсации материала, близкой к единице.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы".

Список литературы

- J. Grant, J. Gunningham, A. Blue, J. Vaitkus, E. Gaubas, M. Rahman. Nucl. Instr. Meth. A, 546, 213 (2005).
- [2] E. Fretwurst, J. Adey, A.Al-Ajili et. al. Nucl. Instr. Meth. A, 546, 213 (2005).
- [3] A. Ionascut-Nedelcescu, C. Carlone, A. Houdayer, H.J. von Bardeleben, J.L. Cattin, S. Raymond. IEEE Trans. Nucl. Sci., 49 (6), 2733 (2002).
- [4] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer. J. Appl. Phys. Lett., 95 (8), 3851 (2004).

- [5] 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 (2011).
- [6] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, A.V. Markov, N.G. Kolin, D.I. Merkurisov, V.M. Boiko, K.D. Shcherbatchev, V.T. Bublik, V.I. Voronova, S.J. Pearton, A. Dabiran, A.V. Osinsky. J. Vac. Sci. Technol. B, 24 (5), 2256 (2006).
- [7] S.J. Pearton, A.Y. Polyakov. Int. J. Mater. Structural Integrity, 2 (1/2), 93 (2008).
- [8] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, 51 (12), 24 (2008).
- [9] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин. ФТП, 43 (10), 1312 (2009).
- [10] F.D. Auret, S.A. Goodman, F.K. Koschnick, J.M. Spaeth, B. Beaumont, P. Gibard. Appl. Phys. Lett., 74, 407 (1999).
- [11] Z.-Q. Fang, D.C. Look, W. Kim, Z. Fan, A. Botchkarev, H. Morkoc. Appl. Phys. Lett., 72, 2277 (1998).
- [12] S.A. Goodman, F.D. Auret, F.K. Koschnick, J.-M. Spaeth, B. Baumont, P. Gibart. Mater. Sci. Eng. B, 71, 100 (2000).
- [13] В.Н. Брудный, А.И. Потапов. ФТП, 35 (12), 1423 (2001).
- [14] K. Lorenz, J.K. Marcues, N. Franco, T. Alves, M. Peres, M.R. Correia, T. Monteiro. Nucl. Instr. Meth. B, 266, 2780 (2008).
- [15] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, Н.Г. Колин, А.В. Корулин. ФТП, **45** (4), 461 (2011).
- [16] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, N.G. Kolin, D.I. Merkurisov, V.M. Boiko, A.V. Korulin, S.J. Pearton. J. Vac. Sci. Technol. B, 28, 6089 (2010).
- [17] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B, 212 (4), 429 (1995).
- [18] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. Physica B, 348 (1-4), 213 (2004).
- [19] P.J. Sellin. J. Vaitkus. Nucl. Instr. Meth. A, 557, 479 (2006).
- [20] F. Gao, E. Bylaska, W.J. Weber. Phys. Rev. B, 70, 245 208 (2004).
- [21] В.Н. Брудный, С.С. Веревкин, Е.С. Ермаков, Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, 54 (12/2), 104 (2011).
- [22] В.Н. Брудный, С.С. Веревкин, А.В. Говорков, В.С. Ермаков, Н.Г. Колин, А.В. Корулин, А.Я. Поляков, Н.Б. Смирнов. ФТП, 46 (4), 450 (2012).
- [23] В.Н. Брудный, С.С. Веревкин, Н.Г. Колин, А.В. Корулин. Изв. вузов. Физика, 55 (1), 47 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Neutron exposure induced electronic properties modification of *p*-GaN(Mg) films

V.M. Boiko, V.N. Brudnyi⁺, S.S. Verevkin, V.S. Ermakov, N.G. Kolin, A.V. Korulin, A.Y. Polyakov^{*}

Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Branch), 249033 Obninsk, Russia + National Research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia * Joint-Stock Company "Giredmet",

119017 Moscow, Russia

Abstract The influence of hard irradiation with full spectrum of reactor neutrons and of irradiation with fast reactor neutrons irradiation only up to fluences $8 \cdot 10^{18}$ cm⁻² on the electrical properties of *p*-GaN(Mg) films with free holes doping level $10^{17}-10^{19}$ cm⁻³ has been studied. The increase of *p*-GaN(Mg) film resistivities to $10^{10} \Omega \cdot$ cm at room temperature was observed after neutron irradiation. After irradiation with high neutron fluences the resistivity decrease was observed due to the hopping conductivity via radiation-induced defect states. Isochronal annealing in the $100-1000^{\circ}$ C temperature range after neutron irradiation revealed the presence of three broad annealing steps near 100-300, 500-700, $750-850^{\circ}$ C where donor-type radiation-induced defects were annealed out and the stages at 300-500, $650-800^{\circ}$ C where the acceptor-type radiation-induced defects were removed.