

# Электронные свойства облученного реакторными нейтронами и уровень зарядовой нейтральности GaSb

© В.М. Бойко\*, В.Н. Брудный<sup>†</sup>, В.С. Ермаков\*, Н.Г. Колин\*, А.В. Корулин\*

\* Филиал ФГУП „Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова“, 249033 Обнинск, Россия

<sup>†</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

(Получена 4 октября 2014 г. Принята к печати 20 октября 2014 г.)

Исследованы электронные свойства и предельное положение уровня Ферми в кристаллах *p*-GaSb, облученных полным спектром реакторных нейтронов до флюенсов  $8.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Показано, что облучение GaSb реакторными нейтронами приводит к росту плотности свободных дырок до значений  $p_{\text{lim}} = (5-6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и закреплению уровня Ферми в предельном положении  $F_{\text{lim}}$  вблизи  $E_V + 0.02 \text{ эВ}$  при 300 К. В интервале температур 100–550°C исследован отжиг радиационных дефектов.

## 1. Введение

Известно, что специально не легированные кристаллы GaSb, даже выращенные из обогащенного галлием расплава, всегда имеют *p*-тип проводимости с концентрацией дырок  $p \approx (5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{17}) \text{ см}^{-3}$ . Поэтому для получения материала GaSb *n*-типа проводимости необходимо проводить перекомпенсацию ростового материала примесями донорного типа в процессе его выращивания или путем последующей диффузии таких примесей. Ранее было показано, что облучение электронами и протонами переводит *n*-GaSb в материал *p*-типа проводимости, а в слабо легированном *p*-GaSb имеет место возрастание плотности свободных дырок [1,2]. Такие особенности антимиониды галлия связывают с преимущественным образованием дефектов акцепторного типа, предположительно вакансий галлия ( $V_{\text{Ga}}$ ) и характерных для полупроводников сложного состава антиструктурных дефектов, как в процессе выращивания материала, так и при высокоэнергетичном радиационном воздействии.

Особенность электронных свойств ростового и облученного GaSb по сравнению с другими полупроводниковыми соединениями группы III–V связывается с „низким“ расположением уровня зарядовой нейтральности (CNL) в запрещенной зоне этого полупроводника. Следует отметить, что оценкам энергетического положения уровня CNL в полупроводниках уделяется значительное внимание, поскольку этот уровень определяет не только электронные свойства сильно дефектного материала, но и в значительной степени задает свойства поверхности и энергетические диаграммы границ раздела в полупроводниковых материалах. При этом наиболее точно величина CNL экспериментально определяется именно из исследований электронных свойств полупроводникового материала, подвергнутого воздействию высокоэнергетичной радиации. В условиях высокодозового облучения, когда электронные свойства полупроводникового материала контролируются введенными облучением радиационными дефектами, достигается так называемое

предельное положение уровня Ферми ( $F_{\text{lim}}$ ) кристалла, которое отождествляется с уровнем CNL полупроводника [3]. В настоящее время точное положение уровня CNL в GaSb изучено недостаточно.

## 2. Экспериментальные данные

### 2.1. Облучение

В работе исследованы электронные свойства выращенных методом Чохральского кристаллов *p*-GaSb ( $p \approx (5-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), облученных при температурах  $\leq 70^\circ\text{C}$  полным спектром нейтронов в вертикальном канале реактора типа ВВР филиала ОАО „НИФХИ им. Л.Я. Карпова“ (Обнинск, Россия). Плотность потока тепловых нейтронов ( $E < 0.1 \text{ МэВ}$ ) в зоне облучения достигала величины  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и соотношение плотностей быстрых ( $E \geq 0.1 \text{ МэВ}$ ) тепловых нейтронов в потоке составляло около единицы. Флюенс нейтронов далее везде в тексте статьи указан относительно полного интегрального потока реакторных нейтронов.

Изменение электронных свойств кристаллов *p*-GaSb при облучении полным спектром реакторных нейтронов представлено на рис. 1. При облучении исходных образцов *p*-GaSb ( $p = (5-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) наблюдается незначительное изменение удельного электросопротивления ( $\rho$ ) и уменьшение подвижности свободных дырок ( $\mu_h$ ) до значений около  $10-15 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при 300 К соответственно при увеличении плотности свободных дырок до значений около  $(5-6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  с ростом интегрального потока нейтронов до  $8.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Экспериментальные данные на рис. 1 получены путем усреднения соответствующих значений электрофизических параметров для выборки из трех образцов.

Из представленных данных следует, что предельное положение уровня Ферми в облученном реакторными нейтронами *p*-GaSb оценивается на уровне около  $E_V + 0.01 \text{ эВ}$  при 300 К. В настоящее время параметр  $F_{\text{lim}}$  экспериментально исследован также в подвергнутых облучению протонами ( $E = 5 \text{ МэВ}$ ,

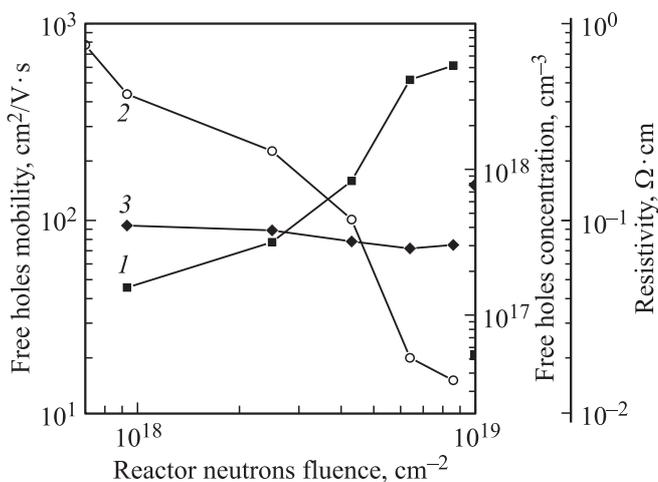
<sup>†</sup> E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

Энергетическое положение уровня CNL в GaSb, оцененное из измерений  $F_{lim}$  [1,2], исследований границ раздела [4-6] и расчетных данных [7-10] (отсчет CNL относительно потолка валентной зоны, эВ)

Ссылка (год)	[1] (1988)	[2] (1991)	[4] (1997)	[5] (1996)	[6] (2006)	[7] (1986)	[8] (1995)	[9] (1998)	[10] (1998)
CNL	0.02	0.03	-0.28	0.16	0.14	0.07	0.00	-0.07	0.05

$\Phi = 1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) [1] и электронами ( $E = 2 \text{ МэВ}$ ,  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) [2] кристаллах *n*- и *p*-GaSb, а его экспериментальные значения соответственно представлены в таблице. С учетом данных настоящей работы можно оценить среднее значение  $F_{lim}$  в облученном электронами, протонами и нейтронами соединении GaSb на уровне около  $E_V + (0.02 \pm 0.01) \text{ эВ}$  при 300 К.

Поскольку уровень CNL играет значительную роль не только в определении электронных свойств ростового и облученного высокоэнергетичными частицами полупроводника, но также участвует в формировании энергетических диаграмм межфазных границ в полупроводниках, его значения иногда также оценивают из исследований границ раздела. Так, соответствующие значения о положении уровня CNL, оцененные из разрывов энергетических зон полупроводниковых гетеропар [4] и высот барьеров Шоттки [5,6] с участием GaSb, представлены в таблице. Как видно из данных таблицы, полученные из исследований границ раздела величины CNL имеют значительный разброс и существенно отличаются от результатов измерений  $F_{lim}$  в облученных образцах GaSb. Это связано со сложностью и отсюда неточностью выполненных оценок энергетического положения уровня CNL из исследований межфазных границ с участием GaSb в отличие от результатов, полученных для объемного облученного высокоэнергетичными частицами материала.



**Рис. 1.** Зависимость концентрации  $p$  (1), подвижности свободных дырок  $\mu_h$  (2) и удельного электросопротивления  $\rho$  (3) кристаллов *p*-GaSb ( $p = (5-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) от флюенса реакторных нейтронов.  $T = 300 \text{ К}$ .

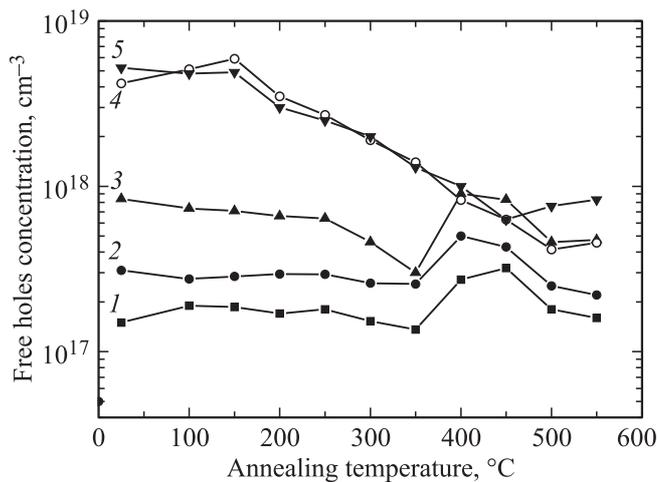
Теоретические расчеты [7-10] положения уровня CNL в GaSb, выполненные в настоящее время рядом авторов в рамках различных аналитических моделей, также представлены в таблице. Расчетные оценки показывают, что в соединении GaSb уровень зарядовой нейтральности расположен в нижней половине запрещенной зоны вблизи уровня  $\Gamma_{8V}$  и его усредненное из данных таблицы расчетное значение оценивается на уровне  $E_V + (0.01 \pm 0.05) \text{ эВ}$ . Таким образом, расчетные значения CNL и экспериментальные величины  $F_{lim}$  достаточно близки друг другу и указывают на то, что уровень CNL расположен вблизи потолка валентной зоны данного соединения.

**2.2. Отжиг**

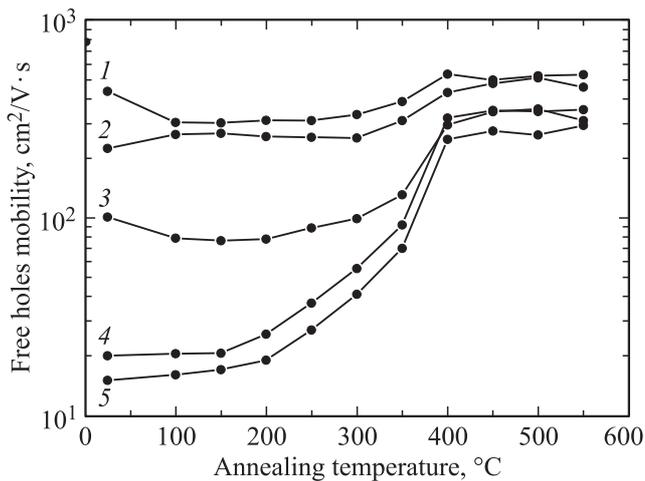
Кривые изохронного отжига концентрации и холловской подвижности свободных дырок в облученных реакторными нейтронами образцах *p*-GaSb представлены на рис. 2, 3. На кривых  $p(T_{ann})$  в умеренно облученных реакторными нейтронами образцах выявлены стадия плавного отжига дефектов акцепторного типа в интервале температур 100–350°C и стадия „обратного“ отжига в области температур 350–400°C с дальнейшим отжигом дефектов акцепторного типа в области температур выше 400°C (рис. 2). Стадия „обратного“ отжига концентрации свободных дырок может быть связана с исчезновением дефектов донорного типа, энергетические уровни которых расположены выше уровня Ферми. В сильно облученных нейтронами образцах „обратная“ стадия отжига на кривых  $p(T_{ann})$  не наблюдается и имеет место уменьшение плотности дырок при отжиге в широкой области температур от 100 до 500°C.

Характер восстановления холловской подвижности свободных дырок для образцов *p*-GaSb, облученных различными интегральными потоками реакторных нейтронов, также имеет место в широком интервале температур отжига от 100 до 400°C с основной стадией восстановления  $\mu_h$  в области температур вблизи 250–400°C (рис. 3), что совпадает с отжигом дефектов акцепторного и донорного типов (рис. 2).

При этом остаточные значения параметров  $p$  и  $\mu_h$  отожженного до 550°C материала в разы превышают соответствующие исходные до облучения значения и тем выше, чем больше доза нейтронного облучения. Это указывает на то, что доля остаточных радиационных дефектов при отжиге вплоть до температур 550°C все еще достаточно велика. К тому же исследование



**Рис. 2.** Зависимость концентрации свободных дырок от температуры изохронного отжига ( $\Delta t = 20$  мин) кристаллов  $p$ -GaSb ( $p = (5-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), облученных реакторными нейтронами  $\Phi$  ( $\text{см}^{-2}$ ): 1 —  $9.3 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $2.15 \cdot 10^{18}$ , 3 —  $4.3 \cdot 10^{18}$ , 4 —  $6.4 \cdot 10^{18}$ , 5 —  $8.6 \cdot 10^{18}$ .



**Рис. 3.** Зависимость подвижности свободных дырок от температуры изохронного отжига ( $\Delta t = 20$  мин) кристаллов  $p$ -GaSb ( $p = (5-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), облученных реакторными нейтронами  $\Phi$  ( $\text{см}^{-2}$ ): 1 —  $9.3 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $2.15 \cdot 10^{18}$ , 3 —  $4.3 \cdot 10^{18}$ , 4 —  $6.4 \cdot 10^{18}$ , 5 —  $8.6 \cdot 10^{18}$ .

отжига радиационных дефектов в кристаллах GaSb при высоких температурах нагрева осложняется эффектом термоакцептирования данного материала и частичной активацией донорных примесей Se и Te, образованных в GaSe за счет ядерных реакций с участием тепловых нейтронов [11,12].

### 3. Обсуждение экспериментальных результатов

Как и в других полупроводниках при облучении  $p$ -GaSb реакторными нейтронами вводятся радиацион-

ные дефекты донорного и акцепторного типов, что приводит к сдвигу уровня Ферми из его исходного положения, задаваемого уровнем легирования химической примесью, в направлении валентной зоны данного соединения с последующей стабилизацией уровня Ферми вблизи уровня  $\Gamma_{8v}$ . Среднее энергетическое положение уровня  $F_{lim}$ , оцененное из измерений электронных свойств облученных протонами ( $E = 5 \text{ МэВ}$ ,  $\Phi = 1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) [1], электронами ( $E = 2 \text{ МэВ}$ ,  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) [2] и реакторными нейтронами ( $D = 8.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) кристаллов GaSb, составляет около  $E_V + (0.02 \pm 0.01) \text{ эВ}$ , что достаточно близко к результатам усреднения теоретических оценок  $E_V + (0.01 \pm 0.05) \text{ эВ}$  данной величины (см. таблицу).

Таким образом, согласно экспериментальным измерениям электронных свойств облученных кристаллов GaSb и данных расчетов уровень CNL ( $\equiv F_{lim}$ ) фактически расположен у потолка валентной зоны антимонида галлия. Это существенно отличает GaSb от других полупроводников группы (III–V) — арсенидов, фосфидов и нитридов, у которых, согласно экспериментальным и расчетным данным, уровень CNL расположен в запрещенной зоне (GaAs, AlAs, GaP, GaN и других) или в области разрешенных энергий зоны проводимости (InAs, InN) [8,10,13].

Следует отметить, что положение уровня CNL в нижней половине запрещенной зоны является характерным признаком полупроводниковых соединений на основе „тяжелой“ сурьмы — AlSb, GaSb, и InSb и определяется значительным спин-орбитальным расщеплением  $\Delta_{SO}$  валентных зон данных соединений — (0.67 эВ) AlSb, (0.67 эВ) GaSb и (0.85 эВ) InSb. Такая особенность энергетических спектров полупроводниковых соединений III-Sb приводит к „уменьшению“ ширины их минимальной запрещенной зоны примерно на  $\Delta_{SO}/3$  за счет сдвига уровня  $\Gamma_{8v}$  в направлении дна зоны проводимости материала и отсюда к резко несимметричному положению уровня зарядовой нейтральности относительно краев минимальной запрещенной зоны данных полупроводников.

### 4. Заключение

Положение CNL вблизи потолка валентной зоны определяет сдвиг уровня Ферми в направлении уровня  $\Gamma_{8v}$  при накоплении собственных дефектов решетки как в процессе выращивания GaSb, так и при высокоэнергетичном радиационном воздействии на исходный материал. Это является причиной  $p$ -типа проводимости как ростового, так и облученного высокоэнергетичными электронами, протонами и нейтронами GaSb. Можно также отметить, что „низкое“ расположение CNL в энергетическом спектре данного соединения задает электронные свойства его поверхности и малую величину энергетического барьера для дырок в структурах металл/GaSb.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы повышения международной конкурентоспособности Национального исследовательского Томского государственного университета (2014–2016 гг.)

## Список литературы

- [1] V.N. Brudnyi, I.V. Kamenskaya. Phys. Status Solidi A, **105** (2), K141 (1988).
- [2] И.В. Каменская. Автореф. канд. дис. (Томск, ТГУ, 2007).
- [3] В.Н. Брудный. Автореф. докт. дис. (Томск, ТГУ, 1993).
- [4] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer. Appl. Phys. Lett., **70**, 2577 (1997).
- [5] W. Monch. J. Appl. Phys., **80**, 5076 (1996).
- [6] J. Robertson, Falabretti. J. Appl. Phys., **100**, 014 111 (2006).
- [7] J. Tersoff. J. Vac. Sci. Technol. B, **4** (4), 1066 (1986).
- [8] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B, **212**, 429 (1995).
- [9] S.H. Wei, A. Zunger. Appl. Phys. Lett., **72**, 2011 (1998).
- [10] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev. Semiconductors, **32** (3), 315 (1998).
- [11] N.G. Kolin, D.I. Mercurisov, S.P. Solov'ev. Physica B, **307**, 258 (2001).
- [12] Н.Г. Колин. Изв. вузов. Физика, **46** (6), 12 (2003).
- [13] W. Walukiewicz. Physica B, **302–303**, 123 (2001).

Редактор А.Н. Смирнов

## Electron properties of the reactor neutrons irradiated and the charge neutrality level of GaSb

V.M. Boiko\*, V.N. Brudnyi<sup>+</sup>, V.S. Ermakov\*,  
N.G. Kolin\*, A.V. Korulin\*

\* Karpov Institute of Physical Chemistry  
(Obninsk Branch),  
249033 Obninsk, Russia

<sup>+</sup> National Research Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** The electron properties and Fermi-level limit position  $F_{\text{lim}}$  are investigated in *p*-GaSb crystals after the reactor neutrons irradiation up to fluences  $8.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . The reactor neutron irradiation results in the free holes concentration increasing up to value  $p_{\text{lim}} = (5-6) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and in the Fermi-level pinning at about  $F_{\text{lim}} = E_V + 0.02 \text{ eV}$  at 300 K in GaSb. The post-irradiation isochronal annealing in the temperature range 100–550°C has been fulfilled.