

ВПЛИВ ВЛАСНИХ ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НІТРИДУ ГАЛІЮ

В. Д. Бондар, В. І. Васильців, І. Й. Кухарський, Б. О. Сімків
*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
Україна, 79005, Львів, вул. Драгоманова, 50*

(Отримано 13 травня 1999 р.; в остаточному вигляді — 27 вересня 1999 р.)

Досліджено електро- і фотопровідність плівок нітриду галію, отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення залежно від температури підкладки й парціального тиску азоту. Установлено, що підвищення температури підкладки або зменшення парціального тиску азоту при напиленні супроводжується зростанням провідності. Визначене значення енергії утворення дефектів, відповідальних за утворення донорних центрів, складає 2.3 еВ. Установлено, що найімовірнішими донорами в плівках GaN є вакансії азоту.

Ключові слова: GaN, ВЧ-магнетронне розпилення, електропровідність, фотопровідність

PACS number(s): 73.61.Ey, 81.05.Ea

I. ВСТУП

Нітриди галію, алюмінію та індію є об'єктами інтенсивних досліджень у зв'язку з перспективами їх застосувань для створення напівпровідникових джерел випромінювання видимого і ближнього ультрафіолетового (УФ) діапазону, електролюмінесцентних дисплеїв та приймачів УФ випромінювання [1, 2]. Нітриди є широкозонними напівпровідниками з прямою забороненою зоною. Очікується, що вони будуть володіти вищою радіаційною й температурною стійкістю порівняно з іншими напівпровідниковими матеріалами. Основними проблемами в створенні приладів на основі GaN є значні труднощі в отриманні високоякісного матеріалу.

Останніми роками досягнуто значного прогресу в технології епітаксійного нарощування нітриду галію й вивченні процесів електропровідності. Однак відносно високі температури росту при використанні методів молекулярно-променевої епітаксії та металоорганічного синтезу приводять до утворення значних концентрацій власних дефектів кристалічної ґратки і, як наслідок, високої темної провідності. Порівняно низькі температури росту при магнетронному розпиленні [3] сприяють одержанню плівок GaN зі значно меншими концентраціями темнових електронів, що забезпечує суттєві переваги при створенні пристроїв оптоелектроніки на їхній основі.

У цій праці подано результати дослідження електропровідності, фотопровідності та оптичного поглинання тонких плівок GaN, одержаних методом магнетронного розпилення залежно від температури підкладки ($T_{\text{напил.}}$) й парціального тиску азоту при напиленні.

II. ЗРАЗКИ І МЕТОДИКИ

Плівки GaN отримували методом ВЧ-магнетронного розпилення. Напилення проводили на орієнто-

вані (0001) сапфірові підкладки в атмосфері азоту при тисках від $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ Торр. Як мішень для напилення використовували металічний галій. Температура підкладок змінювалась у межах від 450 до 650°C, потужність ВЧ-розряду — від 50 до 200 Вт. Типова швидкість напилення знаходилась у діапазоні від 5 до 20 нм/хв і різко зростала при збільшенні потужності ВЧ-джерела та при зменшенні тиску азоту під час напилення. Водночас зміна температури підкладки не мала суттєвого впливу на швидкість росту плівок. Контроль якості плівок залежно від умов напилення проводили на основі оптичних вимірювань за положенням краю поглинання, показником заломлення, коефіцієнтом пропускання у видимій області, товщиною (швидкістю напилення) плівок, а також на основі рентгенівських досліджень за фазовим складом, умістом кристалічної фази, параметрами кристалічної ґратки та текстури. Хімічний склад плівок проводили за допомогою Оже-скануючого електронного мікроскопа JAMP-10 фірми JEOL.

Досліджувані плівки за результатами даних рентгеноструктурного аналізу (метод Рітвельда, CuK_α -випромінювання) мали структуру, близьку до ідеальної структури вюртциту, з параметрами комірки $a = 3.189\text{--}3.239 \text{ \AA}$ і $b = 5.180\text{--}5.255 \text{ \AA}$. Залежно від вибраної підкладки, плівки мали примусову орієнтацію у різних напрямках [1 0 0], [0 0 1], [1 0 1]. На орієнтованих (0001) сапфірових підкладках плівки мали орієнтацію [1 0 0] з текстурними параметрами в межах 0.4–0.02.

Вимірювання електро- і фотопровідності плівок GaN проводили на постійному струмі в діапазоні температур 77–450 К. Електричні контакти наносили на поверхню плівки. Електричний струм вимірювали вольтметром-електрометром В7-30. Для встановлення типу провідності плівок вимірювали знак термо-ЕРС. Для усіх досліджених зразків отримано від'ємний знак термо-ЕРС, що вказує на електронний тип провідності плівок GaN.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджувані плівки GaN були однорідними, оптично якісними з незначним жовтуватим відтінком. На рис. 1 зображено типовий спектр поглинання плівки GaN товщиною 0.4 мкм. Для усіх досліджених плівок спостерігали край поглинання в області довжин хвиль 360–380 нм та інтерференційну картину у видимій області. На вставці до рис. 1 показано краю поглинання в координатах $\alpha^2 = f(h\nu)$. Розраховане з цієї залежності значення ширини забороненої зони E_g тонких плівок GaN складає 3.30–3.35 eV і є близьким до величини ширини забороненої зони для монокристалів чи епітаксійних плівок GaN $E_g = 3.39$ eV [4]. Плівки GaN, отримані методом ВЧ–магнетронного розпилення на сапфірові підкладки, є високоомними з питомим опором 10^5 – 10^{10} Ом·см. Температурна залежність електропровідності σ плівок має активаційний характер, і в координатах $\ln \sigma = f(1000/T)$ експериментальні точки в області температури від 100 до 450 К лягають на пряму лінію. Визначене з цієї залежності значення енергії активації електропровідності для всіх досліджуваних плівок GaN складає 0.34–0.39 eV.

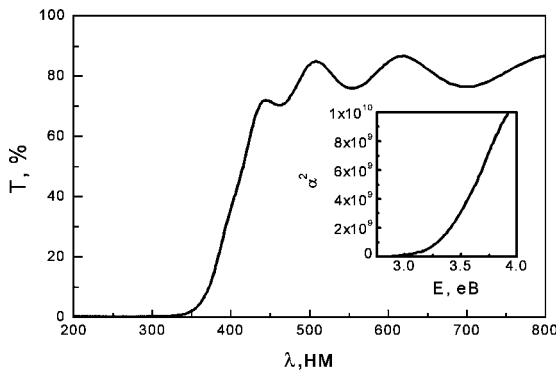


Рис. 1. Спектр поглинання тонкої плівки GaN на сапфіровій підкладці 0001 Al₂O₃.

Електропровідність плівок нітриду галію залежно від умов наплення змінюється в широких межах від 10^{-5} до 10^{-10} Ом⁻¹·см⁻¹. Результати вимірювання електропровідності при температурі 300°C (σ_{300}) плівок GaN, отриманих при різних температурах підкладки $T_{\text{напил.}}$ під час наплення плівок, показані на рис. 2. Як видно з рисунка, підвищення температури підкладки $T_{\text{напил.}}$ від 500 до 630°C приводить до зростання провідності σ_{300} плівок GaN від 10^{-10} до 10^{-5} Ом⁻¹·см⁻¹. Таке значне збільшення провідності плівок при підвищенні температури підкладки вказує на те, що в процесі наплення утворюються електрично активні точкові дефекти. На вставці до рис. 2 залежність електропровідності від температури підкладки при напленні представлена в координатах $\ln \sigma_{300} = f(1000/T_{\text{напил.}})$. Експериментальні точки добре апроксимуються прямою лінією. Розраховане з цієї залежності значення енергії активації

процесу складає 2.3 eV. Виходячи зі встановленого електронного типу провідності, цю енергію можна розглядати як енергію, необхідну для утворення точкових дефектів донорного типу в плівках нітриду галію.

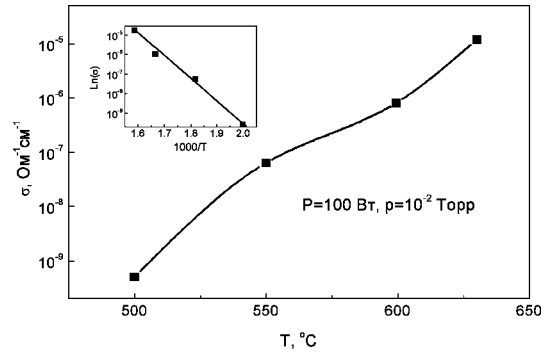


Рис. 2. Залежність електропровідності σ_{300} тонких плівок GaN від температури підкладки $T_{\text{напил.}}$ при напленні плівок. На вставці — залежність $\ln \sigma_{300} = f(1000/T_{\text{напил.}})$.

Електропровідність σ_{300} плівок GaN також суттєво залежить від парціального тиску азоту в реактивній зоні при напленні плівок. Результати дослідження впливу парціального тиску азоту під час наплення на питому електропровідність σ_{300} тонких плівок GaN (при фіксованій потужності генератора 100 Вт і температурі підкладки 550°C) зображені на рис. 3. Як видно з рис. 3, при зміні парціального тиску азоту в реактивній зоні від 6 до 30 мТорр електропровідність σ_{300} плівок GaN зменшується від 10^{-5} до 10^{-9} Ом⁻¹·см⁻¹. Така суттєва залежність провідності отриманих тонких плівок від парціального тиску азоту також вказує на те, що вакансії азоту є найімовірнішими донорами електронів у GaN. Справді, зменшення парціального тиску азоту в реактивній зоні може приводити до збільшення концентрації вакансій азоту і, відповідно, до зростання електропровідності.

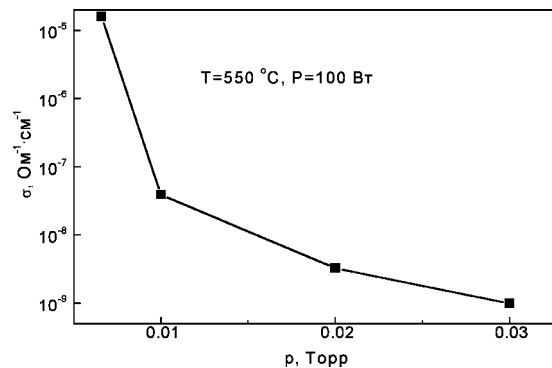


Рис. 3. Зміна електропровідності σ_{300} плівок GaN в залежності від парціального тиску азоту при наплення плівок.

Досліджувані плівки GaN, незалежно від умов отримання, характеризуються фотопровідністю. На рис. 4 показані типові спектральні залежності фотопровідності при температурі 290 К для плівок GaN, одержаних при температурах підкладки $T_{\text{напил.}} = 550^\circ\text{C}$ (крива 1) і $T_{\text{напил.}} = 630^\circ\text{C}$ (крива 2). У спектрі фотопровідності плівок GaN, отриманих при температурах підкладки $T = 550^\circ\text{C}$ (крива 1), спостерігається максимум в області 370 нм, положення якого добре збігається із положенням краю фундаментального поглинання. Спектр фотопровідності є досить широким і простягається як в УФ область, так і в область енергій $h\nu < E_g$. Фотопровідність в області енергій $h\nu > E_g$ зумовлена міжзонними переходами, а фотопровідність в області $h\nu < E_g$ — переходами з участю точкових дефектів та хвостами енергетичних зон. Для плівок GaN, напилених при вищих температурах підкладки $T_{\text{напил.}} = 630^\circ\text{C}$ (крива 2) спостерігається ще більше розширення fotocутливості в область енергій $h\nu < E_g$ і, як наслідок, незначний зсув підсумкового максимуму спектра фотопровідності до 400–410 нм. З порівняння спектрів фотопровідності плівок напилених при температурах підкладки 550 і 630°C, видно, що збільшення $T_{\text{напил.}}$ супроводжується зростанням відносної інтенсивності фотопровідності в області довжин хвиль 400–550 нм.

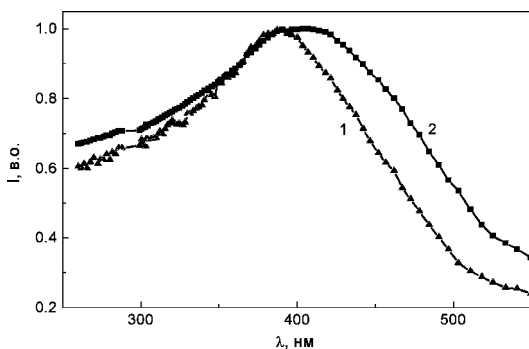


Рис. 4. Спектральні залежності фотопровідності при температурі 290 К плівок GaN, отриманих при температурі підкладки $T_{\text{напил.}} = 550^\circ\text{C}$ (крива 1) і $T_{\text{напил.}} = 630^\circ\text{C}$ (крива 2).

Спостережувані залежності електропровідності σ_{300} отриманих плівок GaN від температури $T_{\text{напил.}}$ підкладки й тиску азоту під час напилання можна пояснити, якщо взяти до уваги, що вакансії азоту V_N є найбільш імовірними дефектами донорного типу в нітриді галію. Згідно з даними [5–7], епітаксійні плівки нелегованого GaN мають концентрацію електронів, яка, залежно від умов отримання, змінюється в межах від 10^{17} до 10^{20} см^{-3} . Експериментальні значення глибини залягання донорних рівнів у неактивованих зразках епітаксійних плівок і кристалів GaN, як правило, знаходяться в діапазонах енергій 0.01–0.04; 0.1 і 0.2–0.4 еВ [7]. За даними праці

[8] в епітаксійних плівках кубічного GaN енергія активації донорів складає 0.16 і 0.6 еВ. Такі відмінні в різних працях значення енергії активації провідності неактивованих зразків GaN пояснюють існуванням декількох типів донорних дефектів, а також взаємодією між точковими дефектами з утворенням комплексів дефектів [5]. Отримані експериментальні значення енергії активації донорних рівнів у плівках GaN, напилених методом ВЧ-магнетронного розпилення, складають 0.33–0.39 еВ, що узгоджується з даними для глибини донорних рівнів у високоомних зразках GaN [5].

Виявлені залежності величини електропровідності плівок GaN від парціального тиску азоту в напилувальній камері та від температури підкладки вказують на те, що донорними центрами в досліджуваних плівках GaN є вакансії азоту. У працях [5, 6] проведено теоретичні розрахунки енергій утворення найбільш імовірних точкових дефектів у GaN. Показано, що енергія утворення вакансій азоту є в декілька разів меншою від енергії утворення вакансій галію та інших точкових дефектів. Теоретично розраховані для термодинамічно рівноважних умов значення енергії утворення нейтральних вакансій азоту в GaN складають 3.2 еВ, за даними [5], і 4 еВ, за даними праці [6]. При цьому встановлено, що у випадку, коли умови одержання плівок не є термодинамічно рівноважними, то при зміщенні рівноваги в бік надлишку металу енергія утворення вакансій азоту може зменшитися аж до 1.1 еВ [5]. Оскільки енергія утворення вакансій азоту в GaN є значно меншою від енергії утворення інших точкових дефектів, то найбільш імовірними донорними дефектами в цьому напівпровіднику можна вважати аніонні вакансії V_N . Через те що при напиленні плівок GaN використовуються низькі парціальні тиски азоту, то при цьому, як відзначено вище, слід очікувати зменшення енергії утворення вакансій азоту нижче від 3.2 еВ. Отже, отримане експериментальне значення енергії утворення донорних дефектів 2.3 еВ добре узгоджується з теоретичними оцінками енергії утворення вакансій азоту [5].

Спостережуваний у спектрі фотопровідності (див. рис. 4) максимум при 370 нм плівок GaN, напилених при $T_{\text{напил.}} = 550^\circ\text{C}$, зумовлений міжзонними переходами електронів і досить добре збігається з положенням краю фундаментального поглинання тонких плівок. Розширення області fotocутливості досліджуваних плівок GaN у бік видимого світла порівняно зі спектром фотопровідності епітаксійних плівок і монокристалів [2] може бути зумовлене наявністю структурних і точкових дефектів у полікристалічних плівках. Це підтверджується кореляцією між відносним збільшенням фотопровідності в області 400–500 нм та зростанням темної провідності плівок при збільшенні температури одержання плівок. Як відзначено вище, підвищення температури підкладки при напиленні приводить до зростання концентрації вакансій азоту. Оскільки для GaN характерна природна схильність до самокомпенсації [6], то зростання концентрації вакансій азоту може також сприяти утворенню вакансій галію для компенсації

заряду. Як наслідок, при цьому збільшується також концентрація складніших асоціатів дефектів. Найважливіше достатньо високої концентрації як одиночних, так і складних дефектів зумовлює збільшення фотопровідності в області спектра 400–500 нм.

IV. ВИСНОВКИ

Установлено, що електро- і фотопровідність плівок GaN, отриманих методом височастотного магнетронного розпилення, залежить від температури підкладки й парціального тиску азоту. Показано, що електропровідність плівок GaN на сапфірових підкладках, залежно від умов напилення, змінюється в широких межах від 10^{-10} до 10^{-5} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Енергія активації електропровідності при цьому залишається незмінною і складає 0.34–0.39 еВ. Залеж-

ність електропровідності від температури підкладки при напиленні має активаційний характер. Визначено енергію утворення донорних дефектів, яка складає 2.3 еВ і є близькою до теоретично розрахованого значення енергії утворення вакансій азоту в нітриді галію в термодинамічно нерівноважних умовах. Отримані залежності зміни величини електропровідності плівок GaN від температури підкладки й тиску азоту при напиленні вказують, що вакансії азоту є найбільш імовірними дефектами донорного типу в нітриді галію.

Плівки нітриду галію характеризуються фотопровідністю з максимумом в області 370–380 нм. Збільшення концентрації точкових дефектів і їх асоціатів, яке має місце при вищих температурах росту плівок GaN, супроводжується виникненням домішкових смуг фотопровідності в області спектра 400–500 нм і зсувом остаточного максимуму в область 380–420 нм.

-
- [1] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2390 (1993).
 [2] E. Monroy, F. Calle, E. Munoz, *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* **3** Article 9.
 [3] В. В. Мамутин, В. Н. Жмерик, Т. В. Шубина, А. А. Торопов, А. В. Лебедев, В. А. Векшин, С. В. Иванов, П. С. Копьев, *Письма журн. тех. физ.* **24**, 30 (1998).
 [4] J. Petalas, S. Logothetidis, S. Bouladakis, M. Alouani, J. M. Wills, *Phys. Rev. B* **52**, 8082 (1995).
 [5] P. Boguslawski, E. L. Briggs, J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **51**, 17255 (1995).
 [6] Jorg Neugebauer, Chris G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **50**, 8067 (1994).
 [7] P. Perlin, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 296 (1995).
 [8] D. J. As, D. Schikora, A. Greiner, M. Lubbers, J. Mimkes and K. Lischka, *Phys. Rev. B* **54**, 11118 (1996).
 [9] Mattila, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **54**, 16676 (1996).

THE INFLUENCE OF INTRINSIC DEFECTS ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF GALLIUM NITRIDE FILMS

V. Bondar, V. Vasylziv, I. Kucharsky, B. Simkiv
Ivan Franko National University of Lviv, Physical Department
 50 Drahomanov Str., Lviv, UA-79005, Ukraine

Electro- and photoconductivity of gallium nitride films deposited by rf magnetron sputtering in dependence on substrate temperature and nitrogen partial pressure were investigated. It was found that the increasing of substrate temperature or decreasing of nitrogen partial pressure during deposition is accompanied by a rise in conductivity. The evaluated energy of the formation of defects responsible for donor centers creation equals to 2.3 eV. It was found that the most probable donors in the GaN thin films are nitrogen vacancies.