ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 4 (1999) с. 498–501

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 4 (1999) p. 498–501

ВПЛИВ ВЛАСНИХ ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НІТРИДУ ҐАЛІЮ

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 ґалію, отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення залежно від температури підкладки й парціяльного тиску азоту. Установлено, що підвищення температури підкладки або зменшення парціяльного тиску азоту при напиленні супроводжується зростанням провідности. Визначене значення енерґії 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 ґалію, 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) діяпазону, електролюмінесцентних дисплеїв та приймачів УФ випромінювання [1, 2]. Нітриди є широкозонними напівпровідниками з прямою забороненою зоною. Очікується, що вони будуть володіти вищою радіяційною й температурною стійкістю порівняно з іншими напівпровідниковими матеріялами. Основними проблемами в створенні приладів на основі GaN є значні труднощі в отриманні високоякісного матеріялу.

Останніми роками досягнуто значного прогресу в технології епітаксійного нарощування нітриду ґалію й вивченні процесів електропровідности. 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 темнової провідности. 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 електропровідности, фотопровідности та оптичного поглинання тонких плівок GaN, одержаних методом магнетронного розпилення залежно від температури підкладки ($T_{\text{напил.}}$) й парціяльного тиску азоту при напиленні.

II. ЗРАЗКИ І МЕТОДИКИ

Плівки GaN отримували методом ВЧ–магнетронного розпилення. Напилення проводили на орієнтовані (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 ґалій. Температура підкладок змінювалась у межах від 450 до 650°C, потужність ВЧ–розряду — від 50 до 200 Вт. Типова швидкість напилення знаходилась у діяпазоні від 5 до 20 нм/хв і різко зростала при збільшенні потужности ВЧ–джерела та при зменшенні тиску азоту під час напилення. Водночас зміна температури підкладки не мала суттєвого впливу на швидкість росту плівок. Контроль якости 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 рентґенівських досліджень за фазовим складом, умістом кристалічної фази, параметрами кристалічної ґратки та текстури. Хемічний склад плівок проводили за допомогою Оже–скануючого електронного мікроскопа JAMP–10 фірми JEOL.

Досліджувані плівки за результатами даних рентґеноструктурного аналізу (метод Рітвельда, CuK_α–випромінювання) мали структуру, близьку до ідеальної структури вюртциту, з параметрами комірки $a =$ 3.189–3.239 Å і $b =$ 5.180–5.255 Å. 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 фотопровідности плівок GaN проводили на постійному струмі в діяпазоні температур 77–450 К. Електричні контакти наносили на поверхню плівки. Електричний струм вимірювали вольтметром–електрометром В7–30. Для встановлення типу провідности плівок вимірювали знак термо–ЕРС. Для усіх досліджених зразків отримано від'ємний знак термо–ЕРС, що вказує на електронний тип провідности 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 область краю поглинання в координатах $\alpha^2 = f(h\nu)$. Розраховане з цієї залежности значення ширини забороненої зони E_g тонких плівок GaN складає 3.30–3.35 еВ і є близьким до величини ширини забороненої зони для монокристалів чи епітаксійних плівок GaN $E_g = 3.39$ еВ [4]. Плівки GaN, отримані методом ВЧ–магнетронного розпилення на сапфірові підкладки, є високоомними з питомим опором 10^5–10^{10} Ом·см. Температурна залежність електропровідности σ плівок має активаційний характер, і в координатах $\ln\sigma = f(1000/T)$ експериментальні точки в області температур від 100 до 450 К лягають на пряму лінію. Визначене з цієї залежности значення енерґії активації електропровідности для всіх досліджуваних плівок GaN складає 0.34–0.39 еВ.

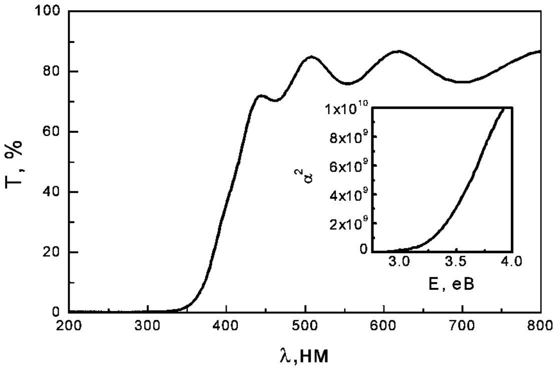

Рис. 1. Спектр поглинання тонкої плівки GaN на сапфіровій підкладці 0001 Al_2O_3.

Електропровідність плівок нітриду ґалію залежно від умов напилення змінюється в широких межах від 10^{-5} до 10^{-10} Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Результати вимірювання електропровідности при температурі 300°C (σ_{300}) плівок GaN, отриманих при різних температурах підкладки $T_{\text{напил.}}$ під час напилення плівок, показані на рис. 2. Як видно з рисунка, підвищення температури підкладки $T_{\text{напил.}}$ від 500 до 630°C приводить до зростання провідности σ_{300} плівок GaN від 10^{-10} до 10^{-5} Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Таке значне збільшення провідности плівок при підвищенні температури підкладки вказує на те, що в процесі напилення утвоюються електрично активні точкові дефекти. На вставці до рис. 2 залежність електропровідности від температури підкладки при напиленні представлена в координатах $\ln\sigma_{300} = f(1000/T_{\text{напил.}})$. Експериментальні точки добре апроксимуються прямою лінією. Розраховане з цієї залежности значення енерґії активації процесу складає 2.3 еВ. Виходячи зі встановленого електронного типу провідности, цю енерґію можна розглядати як енерґію, необхідну для утворення точкових дефектів донорного типу в плівках нітриду ґалію.

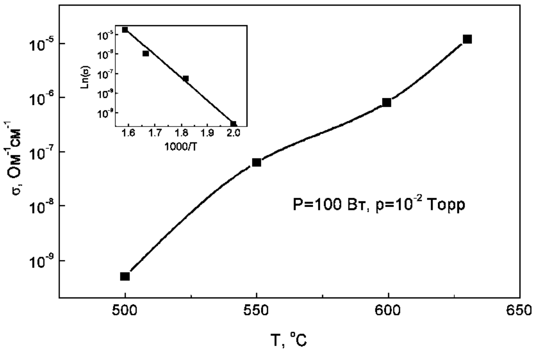

Рис. 2. Залежність електропровідности σ_{300} тонких плівок GaN від температури підкладки $T_{\text{напил.}}$ при напиленні плівок. На вставці — залежність $\ln\sigma_{300} = f(1000/T_{\text{напил.}})$.

Електропровідність σ_{300} плівок GaN також суттєво залежить від парціяльного тиску азоту в реактивній зоні при напиленні плівок. Результати дослідження впливу парціяльного тиску азоту під час напилення на питому електропровідність σ_{300} тонких плівок GaN (при фіксованій потужності ґенератора 100 Вт і температурі підкладки 550°C) зображені на рис. 3. Як видно з рис. 3, при зміні парціяльного 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 провідности отриманих тонких плівок від парціяльного тиску азоту також указує на те, що вакансії азоту є найімовірнішими донорами електронів у GaN. Справді, зменшення парціяльного тиску азоту в реактивній зоні може приводити до збільшення концентрації вакансій азоту і, відповідно, до зростання електропровідности.

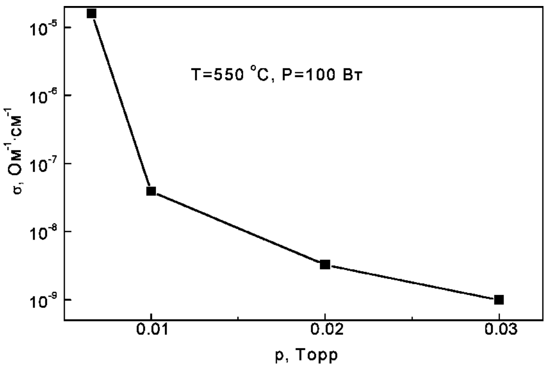

Рис. 3. Зміна електропровідности σ_{300} плівок GaN в залежности від парціяльного тиску азоту при напилення плівок.

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

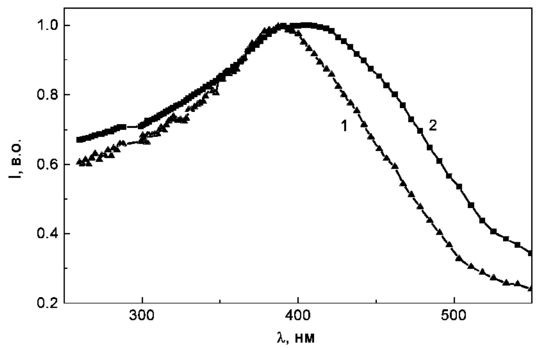

Рис. 4. Спектральні залежності фотопровідности при температурі 290 K плівок GaN, отриманих при температурі підкладки T$_{\text{напил.}}$ = 550°C (крива 1) і T$_{\text{напил.}}$ = 630°C (крива 2).

Спостережувані залежності електропровідности σ_{300} отриманих плівок GaN від температури T$_{\text{напил.}}$ підкладки й тиску азоту під час напилення можна пояснити, якщо взяти до уваги, що вакансії азоту V_{N} є найбільш імовірними дефектами донорного типу в нітриді ґалію. Згідно з даними [5–7], епітаксійні плівки нелеґованого 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 діяпазонах енерґій 0.01–0.04; 0.1 і 0.2–0.4 еВ [7]. За даними праці [8] в епітаксійних плівках кубічного GaN енерґія активації донорів складає 0.16 і 0.6 еВ. Такі відмінні в різних працях значення енерґії активації провідности неактивованих зразків GaN пояснюють існуванням декількох типів донорних дефектів, а також взаємодією між точковими дефектами з утворенням комплексів дефектів [5]. Отримані експериментальні значення енерґії 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 електропровідности плівок GaN від парціяльного тиску азоту в напилювальній 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 енерґій утворення найбільш імовірних точкових дефектів у GaN. Показано, що енерґія утворення вакансій азоту є в декілька разів меншою від енерґії утворення вакансій ґалію та інших точкових дефектів. Теоретично розраховані для термодинамічно рівноважних умов значення енерґії 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 енерґія утворення вакансій азоту може зменшитися аж до 1.1 еВ [5]. Оскільки енерґія утворення вакансій азоту в GaN є значно меншою від енерґії 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 парціяльні тиски азоту, то при цьому, як відзначено вище, слід очікувати зменшення енерґії утворення вакансій азоту нижче від 3.2 еВ. Отже, отримане експериментальне значення енерґії утворення донорних дефектів 2.3 еВ добре узгоджується з теоретичними оцінками енерґії утворення вакансій азоту [5].

Спостережуваний у спектрі фотопровідности (див. рис. 4) максимум при 370 нм плівок GaN, напилених при T$_{\text{напил.}}$ = 550°C, зумовлений міжзонними переходами електронів і досить добре збігається з положенням краю фундаментального поглинання тонких плівок. Розширення області фоточутливости досліджуваних плівок GaN у бік видимого світла порівняно зі спектром фотопровідности епітаксійних плівок і монокристалів [2] може бути зумовлене наявністю структурних і точкових дефектів у полікристалічних плівках. Це підтверджується кореляцією між відносним збільшенням фотопровідности в області 400–500 нм та зростанням темнової провідности 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 ґалію для компенсації заряду. Як наслідок, при цьому збільшується також концентрація складніших асоціятів дефектів. Наявність достатньо високої концентрації як одиночних, так і складних дефектів зумовлює збільшення фотопровідности в області спектра 400–500 нм.

IV. ВИСНОВКИ

Установлено, що електро– і фотопровідность плівок GaN, отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення, залежить від температури підкладки й парціяльного тиску азоту. Показано, що електропровідність плівок GaN на сапфірових підкладках, залежно від умов напилення, змінюється в широких межах від 10^{-10} до 10^{-5} $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Енерґія активації електропровідности при цьому залишається незмінною і складає 0.34–0.39 еВ. Залежність електропровідности від температури підкладки при напиленні має активаційний характер. Визначено енерґію утворення донорних дефектів, яка складає 2.3 еВ і є близькою до теоретично розрахованого значення енерґії утворення вакансій азоту в нітриді ґалію в термодинамічно нерівноважних умовах. Отримані залежності зміни величини електропровідности плівок GaN від температури підкладки й тиску азоту при напиленні вказують, що вакансії азоту є найбільш імовірними дефектами донорного типу в нітриді ґалію.

Плівки нітриду ґалію характеризуються фотопровідністю з максимумом в області 370–380 нм. Збільшення концентрації точкових дефектів і їх асоціятів, яке має місце при вищих температурах росту плівок GaN, супроводжується виникненням домішкових смуг фотопровідности 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. Boultadakis, 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.