

Исследование пленок GaN(O) и структур на их основе

© С.Е. Александров, Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 января 1999 г. Принята к печати 23 сентября 1999 г.)

Пленки твердых растворов GaN(O) с различным содержанием кислорода получены химическим осаждением из газовой фазы путем пиролитического разложения моноаммиаката хлорида галлия в присутствии паров воды на подложках из кристаллического кварца и кремния. Исследованы структура и оптические свойства пленок. Установлено, что при увеличении содержания кислорода в слое ширина запрещенной зоны при 300 К увеличивается от 3.4 до 3.9 эВ. Исследованы фотоэлектрические свойства гетеропереходов Si/GaN(O). В диапазоне температур 80 ÷ 290 К все гетеропереходы являются фоточувствительными, величина фототока и спектральная характеристика зависят от содержания кислорода в пленке GaN(O). Обсуждены особенности строения металлургической границы гетероперехода.

Введение кислорода в нитрид галлия сопровождается образованием оксинитридных твердых растворов GaN(O). Наибольшая растворимость кислорода в нитриде галлия, соответствующая квазибинарному разрезу GaN–Ga₂O₃, составляет ~ 30 ат% при температурах $T = 700 \div 900^\circ\text{C}$ [1,2]. Считается, что кислород в кристаллической структуре GaN занимает позиции в анионной подрешетке, замещая азот. Одним из явлений такого замещения является снижение концентрации донорных вакансий азота, о котором судят по уменьшению проводимости образцов при введении кислорода [3]. Электронные проявления кислорода при этом не вполне ясны, поскольку формально при замене элемента V группы Периодической системы на элемент VI группы следует ожидать донорного эффекта, что противоречит экспериментально наблюдаемому снижению проводимости при легировании GaN кислородом. Вероятно, электронные проявления кислорода в GaN не столь просты, как это следует из формального анализа, о чем свидетельствуют данные по его поведению в аналогах нитрида — фосфиде и арсениде галлия [4]. Какие-либо сведения о физических свойствах оксинитридных твердых растворов в литературе отсутствуют. Тем не менее, высокая растворимость кислорода в GaN наряду с различием физических параметров нитрида и оксида галлия позволяют надеяться, что путем легирования нитрида галлия кислородом возможно изменение физических характеристик нитридного материала в достаточно широких пределах.

В настоящей работе приводятся результаты исследований оптических и фотоэлектрических свойств пленок GaN(O) с различным содержанием кислорода и структур Si/GaN(O).

Пленки GaN(O) были получены химическим осаждением из газовой фазы в хлоридно-гидридной системе [2,3] путем пиролитического разложения моноаммиаката хлорида галлия (МХГ). Для легирования растущего слоя кислородом в реакционное пространство вводились пары воды. Количество кислорода в материале контролировалось соотношением концентраций окисляющего и азотирующего компонентов в парогазовой смеси. Пленки выращивались на подложках из оптического кварца.

Температура в зоне осаждения во всех экспериментах была одинаковой и составляла 750°C , давление МХГ $P_{\text{гса}} = 160$ Па, парциальное давление паров воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) изменялось от 0 до 100 Па.

Для определения зонных параметров твердых растворов GaN(O) нами выполнены эксперименты по исследованию спектральной характеристики коэффициента поглощения света в серии пленочных образцов оксинитридов, полученных в рамках хлоридно-гидридной технологии при различных парциальных давлениях паров воды в реакционной смеси. Исследования показали, что с увеличением отношения $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{гса}}$ от 0 до ~ 0.6 оптическая ширина запрещенной зоны E_g увеличивается от 3.4 до ~ 3.9 эВ (рис. 1). Наряду с увеличением E_g в легированных пленках зарегистрирован значительный (на порядки) рост электрического сопротивления. Этот рост связывается со значительным снижением концен-

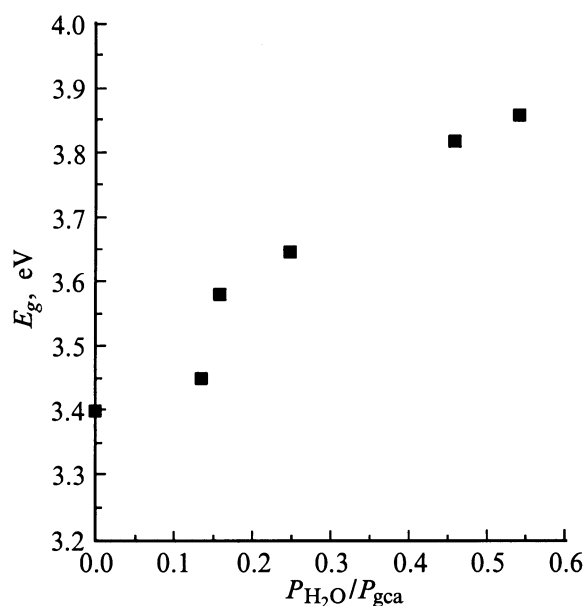


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны пленок GaN(O), выращенных на кварце, от содержания кислорода в газовой смеси.

трации электронов в пленке, присутствие которых в нитриде галлия обусловлено вакансиями азота.

Рентгеноструктурные исследования показали, что пленки оксинитридов представляют собой однородные твердые растворы кислорода в нитриде галлия со структурой, присущей GaN, в том случае, когда отношение $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{Ga}}$ не превышает 0.35. При более высоком содержании паров воды в реакционной смеси на рентгенограммах обнаруживаются линии $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, интенсивность которых увеличивается при увеличении $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Появление второй фазы регистрируется в виде дискретных оксидных включений на электронно-микроскопических снимках поверхности пленок, сначала разобщенных, не связанных между собой (рис. 2, *a, b*), а при больших $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{Ga}}$ — образующих практически сплошной слой, покрывающий поверхность пленки оксинитрида (рис. 2, *c*).

В то же время, несмотря на регистрируемое появление второй фазы, параметры кристаллической решетки оксинитридов галлия продолжают монотонно изменяться (параметр c растет, параметр a уменьшается) и при $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{Ga}} > 0.35$ вплоть до $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{Ga}} \simeq 0.6$. Это свидетельствует о том, что появление оксидной фазы при малых $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{Ga}}$ не является следствием насыщения пленки оксинитрида кислородом. Вполне уместно предположить, что образование оксидной фазы не связано с распадом пересыщенных оксинитридных растворов, а происходит в результате химических взаимодействий в паровой фазе, и оксидный продукт взаимодействия в виде готовых включений $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ поступает в растущую пленку.

Таким образом, полученные нами пленки оксинитридов галлия действительно представляют собой набор твердых растворов кислорода в нитриде галлия, отличающихся большими величинами E_g по сравнению с GaN и заметно меньшими концентрациями носителей тока, предположительно, из-за меньшей дефектности в анионной подрешетке. Такое сочетание параметров материала является благоприятным для фотоэлектрических приложений, в частности, для создания приемников излучения видимого и ближнего ультрафиолетового диапазона на основе гетеропереходов Si/GaN(O).

Гетеропереходы (ГП) кремний–оксинитрид галлия (с различным содержанием кислорода) были получены осаждением пленки оксинитрида галлия на подложки кремния n - и p -типа проводимости с концентрациями носителей тока $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Пленки выращивались по описанной методике в условиях контролируемой влажности.

На полученных ГП выполнены исследования фотоэлектрических свойств, включающие измерения сигнала фототока (в режиме фотоэдс) от черного тела, нагретого до 900 К, и спектрального распределения чувствительности. Измерения сигнала фототока проводились при температурах $T = 80 \div 290 \text{ К}$; спектральные характеристики исследовались при комнатной температуре. Для снятия спектральных характеристик использован монохроматор МДР-23. Во всех экспериментах излучение

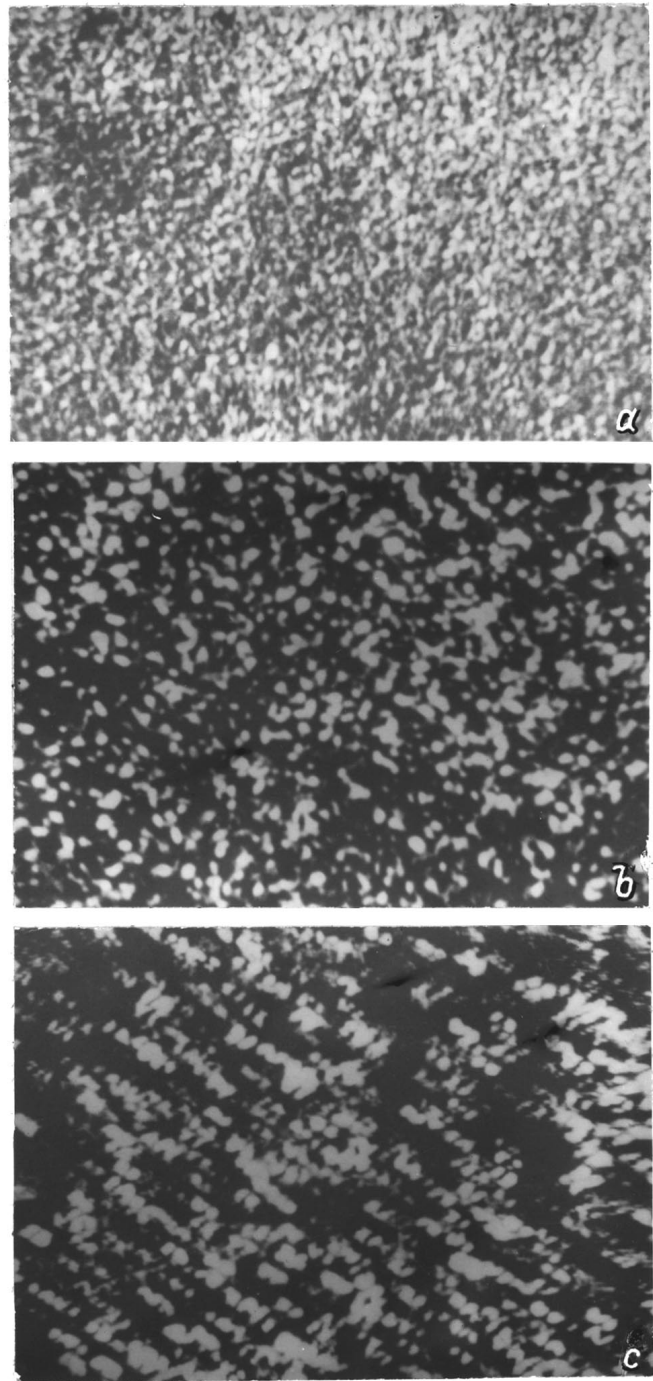


Рис. 2. Структура поверхности пленок GaN(O), выращенных на кремнии при различном парциальном давлении паров воды. $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{Ga}}$: *a* — 0, *b* — 0.267, *c* — 0.725. Увеличение 5000.

падало перпендикулярно плоскости ГП через широкозонный материал — пленку GaN(O). Площадь приемной площадки образцов составляла $5 \times 5 \text{ мм}^2$. В качестве материала контактов к пленке использовано двухслойное покрытие Ti/Al, компоненты которого последовательно наносились методом магнетронного распыления на широкозонный материал в виде полосок размером

Фотоэлектрические параметры ГП Si/GaN(O)

№ образца	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{гса}}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$, Па	Тип проводимости Si	U_s , мВ	τ , мкс	Фазовый состав пленки
1	0	0	<i>n</i>	13	80	GaN
			<i>p</i>	0.09	35	
2	0.137	20	<i>n</i>	30	—	GaN(O)
			<i>p</i>	0.06	60	
3	0.150	30	<i>n</i>	54	45	GaN(O)
			<i>p</i>	0.03	6	
4	0.267	40	<i>n</i>	70	50	GaN(O)
			<i>p</i>	0.26	20	
5	0.464	77	<i>n</i>	32	60	GaN(O), β -Ga ₂ O ₃
			<i>p</i>	0.02	5	
6	0.550	88	<i>n</i>	30	—	GaN(O), β -Ga ₂ O ₃
			<i>p</i>	0.06	9	
7	0.725	100	<i>n</i>	0.12	7	GaN(O), β -Ga ₂ O ₃
			<i>p</i>	0.02	5	

$0.7 \times 5 \text{ мм}^2$. Толщина каждого слоя металлизации составляла $\sim 1 \text{ мкм}$. Омический контакт к кремнию *p*-типа проводимости изготавливался в виде сплошного слоя Al на обратной стороне ГП. В качестве контакта к кремнию *n*-типа использовался электрохимически осажденный Ni. Линейность вольт-амперных характеристик контактов позволяет считать их близкими к омическим.

Все исследованные в работе ГП в диапазоне температур $T = 80 \div 290 \text{ К}$ являются фоточувствительными к излучению черного тела (см. таблицу). При этом абсолютная фоточувствительность гетеропереходов на *n*-Si на 3 порядка выше, чем на *p*-Si. В связи с этим все приводимые далее данные относятся к ГП, изготовленным на *n*-Si. При каждой температуре величина сигнала фотоответа (U_s) зависит от содержания кислорода в нитридной пленке. Эта зависимость отчетливо просматривается для гетеропереходов на *n*-Si при $T = 290 \text{ К}$ (см. таблицу). В диапазоне давлений $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \div 40 \text{ Па}$ при увеличении содержания кислорода в пленках фотоэда ГП растет. Наибольшая фотоэдс зарегистрирована для ГП *n*-Si/GaN(O) с пленкой оксинитрида галлия, выращенной при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ Па}$ (образец 4). Для этого образца при 290 К удельная обнаружительная способность составляет $D^* = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}$. При более высоких содержаниях кислорода в пленке оксинитрида фоточувствительность уменьшается, а при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ Па}$ сигнал фотоответа спадает почти на 2 порядка (образец 7). Если учесть, что с увеличением содержания кислорода однородность пленки нарушается, то вполне уместно предположить, что наблюдаемое уменьшение сигнала фотоответа связано с появлением в пленках оксинитридов второй фазы.

Температурные зависимости сигнала фотоответа носят немонотонный характер. Для всех ГП при понижении температуры от 290 К сигнал фотоответа возрастает,

достигая максимальных значений при $200 \div 250 \text{ К}$, после чего убывает. Для некоторых ГП чувствительность в максимуме температурной зависимости более чем на порядок превышает значения, зарегистрированные при 290 К .

Исследование кинетики фотоотклика показало, что постоянная времени фотоответа ГП (τ) имеет сложный характер. При освещении ГП фотоотклик быстро достигает максимальной величины ($\tau \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$), после чего медленно спадает ($\tau \sim 10^{-3} \text{ с}$), а в момент окончания светового импульса наблюдается обратный выброс и снова медленная релаксация фотоотклика к нулевому значению. Дифференциальный вид фотоотклика, наиболее вероятно, связан в перезарядкой граничных состояний. Зависимость быстрой составляющей времени фотоответа от состава пленки показана в таблице.

Все полученные на *n*-Si ГП обладают выпрямляющими свойствами. На рис. 3 представлены типичные вольт-амперные характеристики $I(U)$ гетеропереходов с различным содержанием кислорода в пленке оксинитрида галлия.

Спектральные характеристики гетеропереходов на *n*-Si, измеренные при $T = 290 \text{ К}$, имеют типичный для ГП вид (рис. 4). Для ГП на спектральной характеристике можно выделить две полосы фоточувствительности. Одна из них простирается в диапазоне длин волн $\lambda = 600 \div 1000 \text{ нм}$ с максимумом при $800 \div 900 \text{ нм}$, вторая соответствует фоточувствительности в области λ , меньших $\sim 500 \text{ нм}$. Уровни сигналов фотоответа (S) в длинноволновой и коротковолновой частях спектра сопоставимы. Красная граница длинноволновой части спектральной характеристики определяется шириной запрещенной зоны узкозонного полупроводника — Si. Второй пик на спектральной характеристике связан с фоточув-

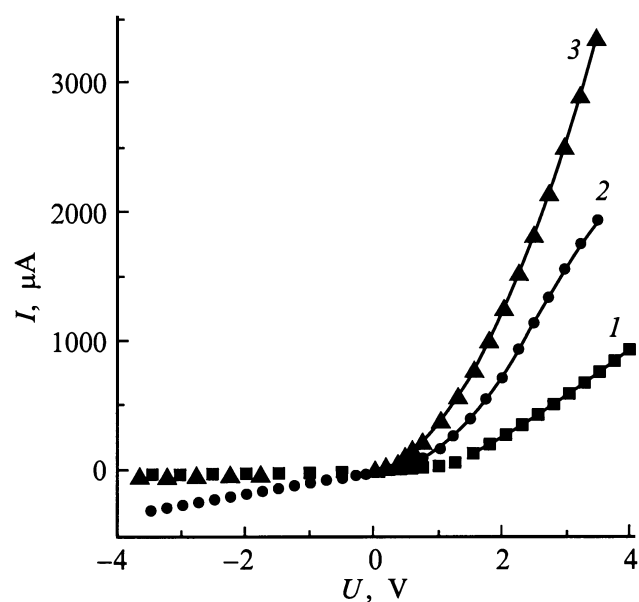


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики гетеропереходов *n*-Si/GaN(O), полученных при различных парциальных давлениях паров воды. $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{гса}}$: 1 — 0, 2 — 0.464, 3 — 0.725.

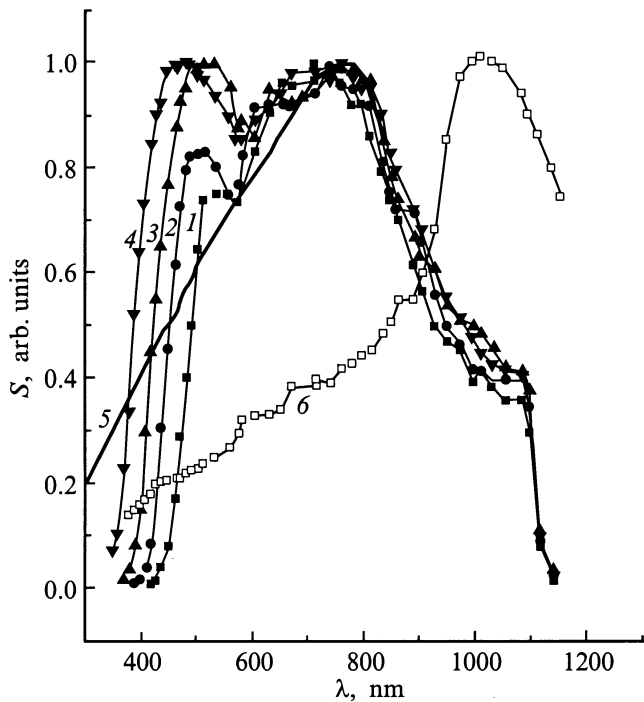


Рис. 4. Спектральные характеристики фотоответа $S(\lambda)$ гетеропереходов $n\text{-Si}/\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$, полученных при различных парциальных давлениях паров воды. $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{gca}}$: 1 — 0, 2 — 0.150, 3 — 0.464, 4 — 0.725. 5, 6 — спектральные характеристики промышленных кремниевых фотодиодов (пояснения в тексте).

ствительностью в широкозонной компоненте гетероперехода. Сопоставление спектрального распределения фоточувствительности полученных ГП с характеристикой (измеренной при тех же условиях) кремниевого промышленного фотодиода (рис. 4, кривая 6) показывает, что формирование фоточувствительности в коротковолновой области спектра ГП $n\text{-Si}/\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$, несомненно, связано с поглощением в пленке оксинитрида галлия. Следует также отметить, что абсолютные сигналы фотоответа ГП $n\text{-Si}/\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$ значительно превышали сигналы кремниевого фотодиода: в длинноволновой области в 25 раз, а в коротковолновой в $50 \div 100$ раз. Коротковолновая полоса фоточувствительности ГП $n\text{-Si}/\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$ отчетливо выявляется и при сопоставлении спектральных характеристик исследуемого ГП со спектральным распределением чувствительности промышленного кремниевого фотодиода с мелким $p\text{-}n$ -переходом [5] (рис. 4, кривая 5).

Протяженность спектральной характеристики ГП $n\text{-Si}/\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$ в коротковолновую сторону зависит от содержания кислорода в пленке оксинитрида: с ростом содержания кислорода в пленке коротковолновая граница смещается в меньшие длины волн. При этом красная граница фоточувствительности в коротковолновой части выражена неотчетливо. Однако и без выявления коротковолнового края фоточувствительности вполне определенно устанавливается несоответствие между положением коротковолнового пика чувствительности

и шириной запрещенной зоны пленки $\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$. Это несоответствие наблюдается для всех исследованных ГП с различным содержанием кислорода в пленках $\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$. Сопоставление значений E_g для пленок, выращенных на кварце, с энергиями, соответствующими границе фоточувствительности ГП в коротковолновой области спектра, показывает, что значения E_g в пленках на кремнии меньше, чем в пленках на кварце. Иными словами, наблюдаемые спектральные характеристики соответствуют ГП $\text{Si}/\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$, для которых E_g в пленке оксинитрида, по крайней мере в области металлургической границы ГП, меньше величины, которая следует из зависимости ширины запрещенной зоны от содержания кислорода в твердом растворе.

Причину отмеченного несоответствия в настоящей работе установить не удалось. Тем не менее можно предположить, что оно может быть связано как со структурой оксинитридных пленок, так и с состоянием границы. Исследование с помощью растрового электронного микроскопа структуры поверхности пленок GaN и $\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$, выращенных на кремнии, показало, что все пленки, независимо от содержания кислорода являются мелкодисперсными с размерами зерна порядка 0.01 мкм. С учетом того что холловская подвижность носителей тока в таких пленках не превышает $2 \div 3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, можно считать пленки, выращенные на кремнии, аморфизованными. Аморфизация слоя может привести к смещению края фундаментального поглощения в длинноволновую область [6]. С этим фактором, по-видимому, необходимо считаться, однако вряд ли он вносит основной вклад в наблюдаемый эффект. Более вероятной причиной изменения спектральных характеристик являются структура и состав пленки $\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$ на металлургической границе ГП.

Вполне допустимо предположить, что химический состав пленки, непосредственно прилегающей к кремнию, отличается от ее состава при достаточной удаленности от металлургической границы. Причиной отличия может служить взаимодействие $\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$ с продуктами окисления кремния на поверхности с образованием твердых растворов Ga-Si-N-O . Подобные твердые растворы — сиалоны — известны в четверной системе Al-Si-N-O [7], возможны они и в анализируемой системе. Сдвиг спектральной характеристики в области чувствительности $\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$ в длинноволновую область может быть связан с уменьшением ширины запрещенной зоны при введении Si в $\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$. При этом протяженность области твердых растворов должна быть достаточно большой, превышающей по крайней мере протяженность области объемного заряда в пленке. В рамках этого предположения рассматриваемый ГП представляет собой структуру более сложную, нежели $\text{Si}/\text{GaN}\langle\text{O}\rangle$. Скорее его следует рассматривать как варизонную структуру типа $\text{Si}/\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{N}_y\text{O}_{1-y}$. В связи с этим требуют специального изучения и физические характеристики твердых растворов в системе Ga-Si-N-O .

Таким образом, выполненные в настоящей работе исследования показывают, что путем легирования нитрида галлия кислородом удается создать однородные твердые растворы в системе GaN(O), ширина запрещенной зоны в которых при увеличении содержания кислорода монотонно увеличивается вплоть до 3.9 эВ. Пленки оксинитридов галлия с различным содержанием кислорода могут быть выращены химическим осаждением в хлоридной системе с добавлением в реакционную смесь паров воды. При использовании оксинитридного слоя в качестве компонента ГП Si/GaN(O) удается изготовить структуры, чувствительные практически во всем видимом диапазоне и перспективные для детектирования излучения в ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Основная проблема в расширении спектральной характеристики в коротковолновую область связана с регулированием химических процессов на начальной стадии формирования пленки оксинитрида на поверхности кремния, которые имеют тенденцию к образованию твердых растворов $Ga_xSi_{1-x}N_yO_{1-y}$ с вероятным уменьшением ширины запрещенной зоны.

Список литературы

- [1] С.Е. Александров, А.М. Зыков, В.А. Крякин. *Тез. докл. 7 конф. "Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок"* (Новосибирск, 1986).
- [2] Ф.Ф. Греков, Д.М. Демидов, А.М. Зыков. *ЖПХ*, **52**, 1394 (1979).
- [3] S.E. Alexandrov, V.A. Criakin. *Abstracts Proc. 14th Int. Conf. and EuroCVD-11* (Paris, 1997) p. 2115. [*J. Electrochem. Soc.*, **97**, 22 (1997)].
- [4] В.И. Фистуль, Л.Я. Первова, Э.М. Омеляновский. *Матер. Всес. конф. "Технология получения и электрические свойства соединений A^{III}B^V"* (Л., 1981) с. 3.
- [5] И.Д. Анисимова, И.М. Викулин, Ф.А. Зайтов, Ш.Д. Курмашев. *Полупроводниковые фотоприемники: ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра*, под ред. В.И. Стафеева (М., 1984).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., 1982) т. 1.
- [7] М.Ф. Лисов, И.Я. Гузман. *Тез. докл. Всес. сем. "Нитриды: методы получения, свойства и области применения"* (Рига, 1984) т. 2, с. 88.

Редактор Л.В. Шаронова

A study of GaN(O) films and Si/GaN(O) heterostructures

S.E. Alexandrov, T.A. Gavrikova, V.A. Zykov

St.Petersburg State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

Abstract Films of oxynitride solid solution GaN(O) with different oxygen content were prepared on quartz and silicon substrates by pyrolysis of gallium chloride complexes with ammonia in a wet atmosphere. A structure and main properties of the films were determined. It was shown that the energy gap of GaN(O) increases from 3.4 to 3.9 eV (300 K) with increasing oxygen content. Photoelectric properties of Si/GaN(O) heterojunctions were studied. All the investigated heterojunctions were photosensitive at 80–290 K, the photoresponse depending on oxygen content in GaN(O) films. There are two bands in the photoresponse spectrum. One of them is located at 600–1000 nm and corresponds to photosensitivity of silicon, the other is located at wavelengths less than 500 nm and relates to GaN(O). The spectral characteristic moves to shorter wavelengths with increasing oxygen content in GaN(O) films. Specific features of metallurgical boundary of heterojunctions are discussed.