

УДК 535.5; 535.56; 535.568:681.785.3
PACS 78.20.Ek, 78.20.Fm, 42.25.Ja, 33.55+b

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТОНКИХ ПЛІВОК $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$

О.М. Бордун¹, І.І. Медвідь¹, І.Й. Кухарський¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Досліджено електропровідність тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$, одержаних методом високочастотного магнетронного розпилення, залежно від умов і атмосфери термообробки. Встановлено, що після відпалу у відновній атмосфері водню відбувається значне зниження питомого опору плівок від 10^{11} Ом \times см для плівок відпалених у кисні чи аргоні до 10^8 Ом \times см. Визначено енергії активації температурного гасіння донорних центрів, що виникають у одержаних плівках та проведено аналіз отриманих результатів.

Ключові слова: тонкі плівки, оксид галію, електропровідність

1 Вступ

В останні роки інтерес до тонких плівок металооксидних матеріалів зумовлений широкими можливостями їх використання в сучасній оптоелектроніці та приладобудуванні. Серед таких матеріалів важливе місце посідає Ga_2O_3 , який володіє рядом цікавих властивостей, що визначаються способами одержання плівок. Чисті або леговані плівки Ga_2O_3 використовуються як прозорі провідні електроди [1], люмінофори, які володіють фотолюмінесценцією [2, 3], катодолюмінесценцією або електролюмінесценцією [4–6] залежно від способу одержання і легуючої домішки. Оптичні та електричні характеристики плівок Ga_2O_3 визначаються методами одержання, режимами нанесення і наступними технологічними прийомами, а також введенням домішок, які здатні цілеспрямовано змінювати властивості тонких шарів оксидів. З цією метою нами досліджено тонкі плівки Ga_2O_3 та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$, у яких частина іонів Ga^{3+} заміщена іонами Y^{3+} , що не вимагає локальної компенсації електричного заряду. Це зумовлено тим, що плівки Y_2O_3 також є досить перспективними з точки зору їх використання в оптоелектроніці і люмінесцентній техніці [7, 8]. Одним із важливих завдань для розширення використання люмінесцентних плівок на основі Ga_2O_3 є збільшення їх провідності. Невисока провідність люмінофорів при електронному опроміненні приводить до накопичення електронів на люмінесцентному екрані, внаслідок чого зменшується ефективність люмінесценції [9]. Для зміни провідності

плівок на основі Ga_2O_3 використовуються декілька методів, один з яких – відпал у різних атмосферах при високих температурах – використовується у даній роботі. При цьому в роботі досліджуються тонкі плівки Ga_2O_3 та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ одержані методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який вважається оптимальним для одержання напівпровідникових та діелектричних плівок.

2 Методика експерименту

Тонкі плівки Ga_2O_3 і $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ товщиною 0.2-1.0 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу $\vartheta\text{-SiO}_2$. Після нанесення плівок здійснювалася їх термообробка у кисні або в аргоні при 1000–1100 °С, а також відновлення у водні при 600–650 °С. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури, яка дещо відрізняється залежно від хімічного складу та способу термообробки плівок. Характерні дифрактограми одержаних плівок наведені на рис. 1. Аналіз дифрактограм показує, що структура обох типів плівок відповідає моноклінній кристалічній структурі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Отримані результати свідчать, що при відпалі у кисні переважна орієнтація плівок Ga_2O_3 спостерігається у площинах (400), (002), (111) і (512). Для плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ при відпалі у кисні спостерігається подібна картина, однак замість рефлексу від площини (400) більш інтенсивно проявляється рефлекс від площини (110) і переважаюча орієнтація таких плівок спостерігається у площинах (110), (002), (111) і (512). При відпалі у аргоні переважає орієнтація плівок у площинах (002) і (111) та має місце відносне зменшення орієнтації у площинах (110) і (512). Для плівок, відпалених у водні, спостерігається перерозподіл рефлексів відбивання і орієнтація таких плівок переважає у площинах (201), $(31\bar{1})$, $(40\bar{3})$ і $(31\bar{3})$.

За допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD INCA Energy 350 виконано елементний аналіз зразків у ряді точок на поверхні плівок. Розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонентів в отриманих плівках їх процентному вмісту у сполучі $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$.

Струми провідності в температурній області 300-450 К вимірювались на автоматизованій установці. Електрична напруга 10-100 В прикладалася до двох точкових контактів діаметром 1 мм, які наносились на віддалі 1 мм. При вимірюванні струму, що протікає у тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$, основною вимогою є використання омичних невіпрямляючих контактів, які не створюють додаткових бар'єрів на межі розділу. Омичний контакт до досліджуваних плівок створюється матеріалами, які при прямому зміщенні забезпечують інжекцію електронів у плівку і мають роботу виходу ~ 4.5 еВ. Використовуваний нами полікристалічний вуглець (аквадаг) відповідає цим вимогам і в чисельних публікаціях використовується при дослідженні алмазних, гранатних, шпінельних та інших високоомних кисневовмісних зразків [10–14].

3 Результати і обговорення

Для зміни електропровідності тонкоплівкових люмінофорів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ проводився їх відпал в атмосфері кисню, аргону і водню. У до-

Табл. 1: Енергія термічної активації електропровідності в тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{O}_3$

| Тонка плівка | Атмосфера відпалу | Енергія термічної активації електропровідності, еВ |
|---|-------------------|--|
| $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ | Кисень | 0.84 |
| $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ | Аргон | 1.30 (300-400 К) 0.40 (400-450 К) |
| $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ | Водень | 0.15 |
| $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ | Кисень | 0.87 |
| $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ | Аргон | 1.38 (300-400 К) 0.40 (400-450 К) |
| $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ | Водень | 0.25 |

сліджуваних плівок вимірювалась температурна залежність електропровідності і з неї визначалась енергія термічної активації провідності. Після напилення плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ мали великий питомий опір ($\rho > 10^{11}$ Ом \times см) і невелику енергію термічної активації (0.15 еВ). Відпал у кисні та аргоні не суттєво впливав на величину питомого опору, виміряну при 295 К, однак при нагріванні до 450 К питомий опір зменшувався до 10^8 Ом \times см. Енергія термічної активації електропровідності при відпалі у кисні для плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ становила 0.84 еВ, а для плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відповідно 0.87 еВ. Обидві енергії активації мають досить близькі значення. Подібна ситуація спостерігається для обох типів плівок і при відпалі в аргоні, де в температурній області 300-400 К енергія термічної активації плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ становить 1.30 еВ, а для плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відповідно 1.38 еВ. При температурах 400-450 К ці величини становлять по 0.40 еВ для обох типів плівок (рис. 2).

Для зменшення опору одержаних плівок проводився їх відпал у відновній атмосфері водню при 650 °С. Відпал у атмосфері водню приводить до суттєвого зменшення опору до величин питомого опору порядку 10^8 Ом \times см і зменшення енергії термічної активації електропровідності для плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ до 0.15 еВ і для $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ до 0.25 еВ (рис. 2). Характерні енергії термічної активації електропровідності для отриманих плівок наведено у таблиці 1.

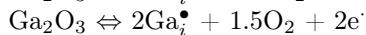
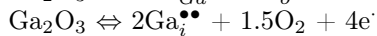
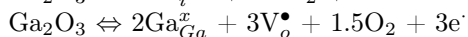
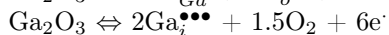
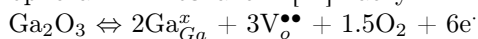
Згідно з результатами, наведеними в огляді [15] оксид галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ може володіти як діелектричними властивостями, так і властивостями напівпровідника. Такі зміни зумовлюються змінами синтезу зразків. Зокрема, наявність в Ga_2O_3 кисневих вакансій та надлишкових атомів галію приводить до утворення донорів і відповідно n-типу провідності. Виходячи з результатів [15, 16] видно, що провідність кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ змінюється від 10^{-9} до 38 Ом $^{-1}\times$ см $^{-1}$ і визначається атмосферою вирощування. При цьому, згідно з [17], у плівкових зразках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ питомий опір $\rho \approx 6 \times 10^{13}$ Ом \times см.

Питання про природу електропровідності в тонких плівках є більш складним ніж у монокристалічних зразках. Воно ускладнюється тим, що плівки не завжди мають досконалу структуру і можуть бути аморфними або полікристалічними, містити включення інших фаз. Одержання потрібних і стабільно відтворюваних власти-

востей полікристалічних плівок додатково ускладнюється наявністю міжзернових границь (МЗГ). Залежно від типу границь, характеру їх взаємодії з фононами, їх властивості можуть сильно відрізнятися. Значно більша ніж у монокристалах кількість дефектів і локалізованих станів в області забороненої зони суттєво впливають на перенесення носіїв заряду у плівках і його температурну залежність. Носії заряду в полікристалічних плівках вільно рухаються в об'ємі зерна і зустрічаються з енергетичними бар'єрами на їх поверхні. МЗГ в оксидних і напівпровідникових плівках створюють енергетично активні центри. Таким чином енергетичні властивості полікристалічних тонких плівок визначаються значною мірою не лише властивостями матеріалу, але і енергетичними рівнями, які виникають внаслідок наявності МЗГ. Такі центри можуть відігравати роль пасток для електронів і дірок, проявляться у процесах рекомбінації і таким чином впливати на електропровідність і вихід люмінесценції. Електрони можуть захоплюватися локальними центрами захоплення як всередині зерен, так і на МЗГ, затримуватись там деякий час. Рухливість носіїв у інтервалах між такими затримками сильно змінюється залежно від кількості і глибини залягання таких пасток. Якщо теплової енергії носія заряду не достатньо для звільнення носія з пастки у зону провідності, тоді реалізується стрибковий механізм провідності. При такому механізмі переносу заряду провідність збільшується при зростанні температури і густини пасток. Однак точна ідентифікація конкретних шляхів переносу заряду передбачає разом з аналізом температурної залежності провідності проведення додаткових досліджень.

Відпал плівок у відновній атмосфері водню супроводжується створенням великої концентрації кисневих вакансій і надлишкових атомів галію [18–20]. Дефекти обох типів проявляють себе як донори і приводять до появи провідності n-типу [14, 18]. У результаті такого відпалу спостерігається зростання провідності досліджуваних плівок. Донорними властивостями можуть володіти два різних типи дефектів в оксиді галію – міжвузлові атоми галію $Ga_i^{\bullet\bullet\bullet}$, $Ga_i^{\bullet\bullet}$, Ga_i^{\bullet} , Ga_i^x або вакансії $V_o^{\bullet\bullet}$, V_o^{\bullet} , V_o^x у кисневій підгратці [21]. Індекс “x” відноситься до нейтральних типів дефектів, а “••”, “•••” і “••••” до однократно, двократно і трикратно позитивно іонізованих дефектів. Таких два типи дефектів досить добре описують електричні властивості оксиду галію [12].

Квазіхімічні реакції створення вільних носіїв заряду в Ga_2O_3 можна записати з використанням позначень [21] наступним чином



Залежно від переважаючого типу реакції створення дефектів виникають різні значення показника n у рівнянні

$$\sigma = KP_{O_2}^{-1/n} \quad (1)$$

, яке пов'язує питому провідність і парціальний тиск кисню.

Проведені дослідження залежностей провідності тонких плівок β - Ga_2O_3 та $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ від парціального тиску кисню P_{O_2} виміряні при різних температурах показують, що залежно від ступеня відновлення у більш високоомних зразках

переважають донорні дефекти створені кисневими вакансіями, а у більш відновлених зразках – міжвузлові іони галію. Виходячи з цього, можна прийняти, що у високоомних плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ кисневі вакансії створюють глибокі донорні рівні з енергіями активації в області 0.84-0.87 eV для плівок, відпалених у кисні та 1.30-1.38 eV (в області температур 300-400 K) для плівок, відпалених у атмосфері аргону. Провідність таких плівок визначається звільненням електронів з цих глибоких рівнів. При цьому збільшення глибини залягання донорних рівнів, що проявляється у плівках, відпалених у атмосфері аргону відносно плівок, відпалених у кисні, найбільш імовірно зумовлене створенням асоціатів кисневих вакансій, так як при відпалі в атмосфері аргону кількість кисневих вакансій є суттєво більшою ніж при відпалі у кисні. Крім глибоких донорних центрів, створених кисневими вакансіями в тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ існують мілкі донорні центри, створені міжвузловим галієм або більш складними дефектами на основі асоціатів міжвузлового галію і вакансій галію і кисню. Глибина залягання таких донорних рівнів лежить в області 0.15-0.40 eV і проявляється по різному у плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відпалених у різних атмосферах. При цьому більш глибокі донорні рівні у даній області імовірно пов'язані з асоціатами за участю кисневих вакансій. Оскільки глибина залягання мілких донорних рівнів в області 0.15-0.40 eV є меншою, ніж у глибоких рівнів, то це зумовлює більш високу провідність у плівках, відпалених у атмосфері водню.

Проведені нами дослідження показали також, що плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$, які не піддавались попередньому відпалу в атмосфері кисню або аргону мають після відновлювального відпалу значно більш високу провідність, ніж плівки, які пройшли таку попередню термообробку при 1000 °C. Це свідчить, що створення дефектів, пов'язаних із зростанням електропровідності, проходить значно легше у плівках з незавершеним формуванням структури. Спостережуваний ефект, імовірно, визначається меншою висотою енергетичного бар'єру для створення власних дефектів при неповній сформованій структурі.

Висновки

Проведені дослідження показали, що відпал у відновній атмосфері водню тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ приводить до суттєвого зменшення опору до величини питомого опору $10^8 \text{ Ом}\times\text{см}$ відносно $10^{11} \text{ Ом}\times\text{см}$ для плівок відпалених у окисній атмосфері кисню чи інертній атмосфері аргону. При цьому у високоомних плівках провідність пов'язується зі звільненням електронів з глибоких донорних рівнів з енергіями залягання в області 0.84-0.87 eV для плівок, відпалених у кисні та 1.30-1.38 eV, для плівок, відпалених у аргоні і пов'язаних з кисневими вакансіями. У відновлених у водні плівках провідність пов'язується зі звільненням електронів з мілких донорних рівнів з енергіями залягання в області 0.15-0.40 eV, які пов'язуються з міжвузловими атомами галію.

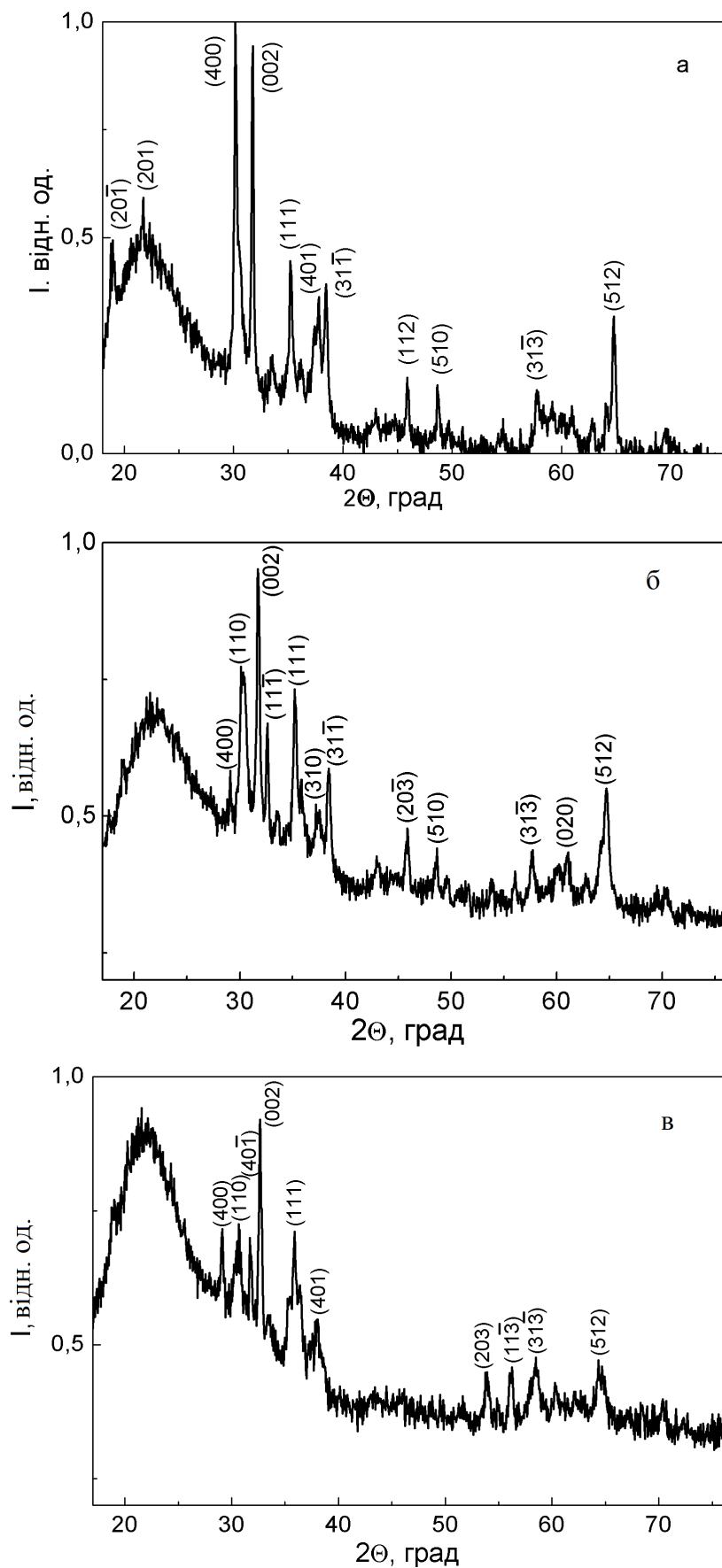


Рис. 1: Дифрактограми (при $\text{Cu K}\alpha$ -опроміненні) отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ після термообробки в атмосфері кисню (а) та тонких плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ після термообробки в атмосфері кисню (б) та аргону (в).

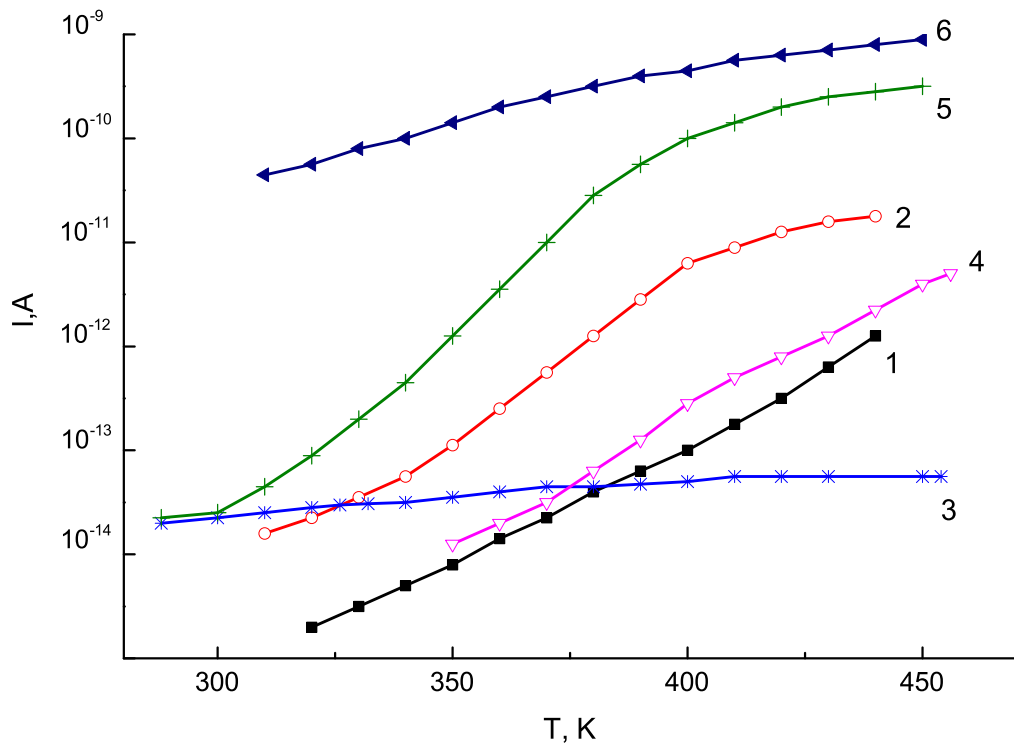


Рис. 2: Температурна залежність електропровідності тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ після відпалу у кисні (1) та аргоні (2) і тонких плівок $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відразу після нанесення (3) та після відпалу у кисні (4), аргоні (5) та водні (6).

Список використаної літератури

1. *J.-T. Jan, C.-T. Lee* Sens. Actuat. B, 143, №1 (2009) 192-197
2. *M. Passlack, M. Hong, E. F. Schubert, J. R. Kwo, J. P. Mannaerst, S. N. G. Chu, N. Moriya, F. A. Thiel* Appl. Phys. Lett., 66, №5 (1995) 625-627
3. *J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie* Chinese Phys. Lett., 25, №10 (2008) 3787-3789
4. *L. Kong, J. Ma, C. Luan, W. Mi, Yu Lv* Thin Solid Films, 520, №13 (2012) 4270-4274
5. *Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, S. Nakagomi* Appl. Phys. Lett., 90, №3 (2007) 031912 (1-3)
6. *K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiike, K. Aoki* Appl. Phys. Lett., 92, №20 (2008) 201914 (1-3)
7. *K. Mishra, Y. Dwivedi, S. B. Rai* Appl. Phys. B, 106, №1 (2012) 101-105
8. *H. J. Lee, K. P. Kim, G. Y. Hong, J. S. Yoo* J. Lumin., 130 (2010) 941-946
9. *C. Shang, X. Shang, Y. Qu, M. Li* Chem. Phys. Lett. 501, №4-6 (2011) 480-483
10. *W. Sinkel, L. Marks, T. Mason* I. Solid State Chem., 136 (1998) 145-149
11. *V. I. Vasylytsiv, Ya. I. Rym, Ya. M. Zakharko* Phys. Status(b), 195 (1996) 653-656
12. *В. В. Токій, В. И. Тимченко, В. А. Сорока* Физ. тверд. Тела, 45, №4 (2003) 600-603
13. *Т. В. Бланк, Ю. А. Гольдберг* Физ. и техн. полупроводников, 41, №11 (2007) 1281-1308
14. *О. М. Бордун, В. Г. Бугдай, И. И. Кухарский* Журн. прикл. спектр., 80, №5 (2013) 733-737
15. *S. I. Stepanov, V. I. Nikolaev, V. E. Bougrov, A. E. Romanov* Rev. Adv. Mater. Sci, 44 (2016) 63-86
16. *N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe* Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 3561-3565
17. *В. М. Кальчичина, А. Н. Зарубин, Е. П. Найден, В. А. Новиков, Ю. С. Петрова, О. П. Толбанов, А. В. Тяжсев, Т. М. Яскевич* Физ. и техн. полупроводников, 45, №8 (2011) 1130-1135
18. *Б. Ф. Ормонт* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, Москва, Высш. школа (1982)
19. *Г. И. Бельх, В. Т. Грицына, Л. В. Удалова* Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 85, №3 (2004) 101-107
20. *A. D. Mazzoni, M. A. Sainz, A. Caballero, E. F. Aglietti* Mater. Chem. Phys., 78 (2002) 30-37
21. *F. A. Kroger* The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam (1974)

Стаття надійшла до редакції 13.04.2015

прийнята до друку 15.09.2015

**THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF β -Ga₂O₃ AND
(Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃ THIN FILMS****О.М. Bordun¹, І.І. Medvid¹, І.Йо. Kukharsky¹**

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanov St., 50, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua*

The electrical conductivity of β -Ga₂O₃ and (Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃ thin films, obtained by radiofrequency magnetron sputtering, depending on the conditions and atmosphere of thermal treatment were investigated. It is found that after annealing in reducing atmosphere of hydrogen obtained a significant decrease in the resistivity of thin films from 10¹¹ Ohm×sm for films annealed in atmosphere of oxygen or argon to 10⁸ Ohm×sm. The activation energy of temperature quenching donor centers that is in obtained thin films was determined and the analysis of the results was investigated.

Key words: thin films, gallium oxide, electrical conductivity

**ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК β -Ga₂O₃ та
(Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃****О.М. Бордун¹, І.І. Медвідь¹, І.Й. Кухарський¹**

¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова 50, 79005 Львов, Украина
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua*

Исследована електропровідність тонких плінок β -Ga₂O₃ та (Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃, отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення, в залежності від умов і атмосфери термообробки. Установлено, що після отжигу в відновительній атмосфері водороду відбувається значительне зменшення удельного опору плінок від 10¹¹ Ом×см для плінок, отожжених в атмосфері кисню або аргону до 10⁸ Ом×см. Визначено енергія активації температурного тушення донорних центрів, що виникають в отриманих плівках і проведено аналіз отриманих результатів.

Ключевые слова: тонкие пленки, окись галлия, электропроводимость