

PACS numbers: 68.37.Ps, 68.55.J-, 73.50.Pz, 78.55.Hx, 78.56.-a, 78.60.-b, 81.15.-z

## Фотоелектричні властивості тонких плівок $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

О. М. Бордун<sup>1</sup>, Б. О. Бордун<sup>1</sup>, І. Й. Кухарський<sup>1</sup>, І. І. Медвідь<sup>1</sup>,  
Ж. Я. Цаповська<sup>1</sup>, Д. С. Леонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50,  
79005 Львів, Україна

<sup>2</sup>Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна

Досліджено структуру, фазовий склад і морфологію поверхні тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаних методом високочастотного йонно-плазмового розпорощення. Виявлено наявність власної фотопровідності та її особливості, залежно від умов одержання плівок. Проведено аналізу спектрального зміщення максимуму смуги збудження фотопровідності, залежно від наявності термооброблення плівок.

The structure, phase composition, and surface morphology of thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films obtained by high-frequency ion-plasma sputtering are investigated. The presence of intrinsic photoconductivity and its features are revealed depending on the conditions for obtaining films. The analysis of the spectral shift of the maximum of the photoconductivity excitation band as a function of the thermal treatment of films is provided.

Исследована структура, фазовый состав и морфология поверхности тонких плёнок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом высокочастотного ионно-плазменного распыления. Выявлены наличие собственной фотопроводимости и её особенности в зависимости от условий получения плёнок. Проведён анализ спектрального смещения максимума полосы возбуждения фотопроводимости в зависимости от наличия термообработки плёнок.

**Ключові слова:** оксид галію, тонкі плівки, кристаліт, фотопровідність.

**Key words:** gallium oxide, thin films, crystallite, photoconductivity.

**Ключевые слова:** оксид галлия, тонкие плёнки, кристаллит, фотопроводимость.

(Отримано 23 березня 2018 р.)

## 1. ВСТУП

В останні роки плівки  $\beta$ -модифікації оксиду галію ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) досить широко використовуються в різноманітних оптоелектронних пристроях. Зокрема, чисті та леговані плівки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовуються як фотолюмінофори [1–2], катодолюмінофори та електролюмінофори [3–4]. У ряді робіт [5–7] описано властивості УФ-детекторів і газових сенсорів на основі плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, призначених для перетворення сонячної енергії та виявлення в атмосфері відновних і окисних газів. При цьому основна увага приділяється спектрам люмінесценції, які разом із високою хемічною стійкістю зумовлюють перспективність застосування плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Люмінесцентні властивості тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сильно залежать як від методи, так і від умов їх одержання. Для нанесення плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовують цілий набір метод — від термічного випаровування до низькотемпературних хемічних, таких як гідротермальне, глікотермальне або електрохемічне окиснення [8–11]. В результаті плівки відрізняються за оптичними, люмінесцентними та електрофізичними властивостями внаслідок різного ступеня досконалости одержаних зразків.

У зв'язку з цим у даній роботі досліджуються фотоелектричні властивості тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаних методом високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового напорошення, застосування якого приводить до осадження найбільш однорідних напівпровідникових і діелектричних плівок [12]. Такі дослідження розширюють область застосування тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, зокрема в фотоелектроніці, та доповнюють методи дослідження електронних процесів, які відбуваються у даних плівках.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі плівки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною 0,2–0,5 мкм було одержано високочастотним (ВЧ) йонно-плазмовим розпорошенням на підкладниках із топленого кварцу  $\nu$ -SiO<sub>2</sub>. ВЧ-розпорошення проводилося в атмосфері аргону у системі з використанням магнетного поля зовнішніх соленоїдів для компресії і додаткової йонізації плазмового стовпа. Після нанесення плівок здійснювалось їх термооброблення в кисні при 1000–1100°C. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури плівок з переважною орієнтацією у площинах (400), (002), (111) і (512). Більш детально дифрактограми для плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> було описано нами раніше в [13].

Морфологія поверхні плівок досліджувалася за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) 'Solver P47 PRO'. Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні здійснювалися за допомогою програмного пакету 'Image Analysis 2'.

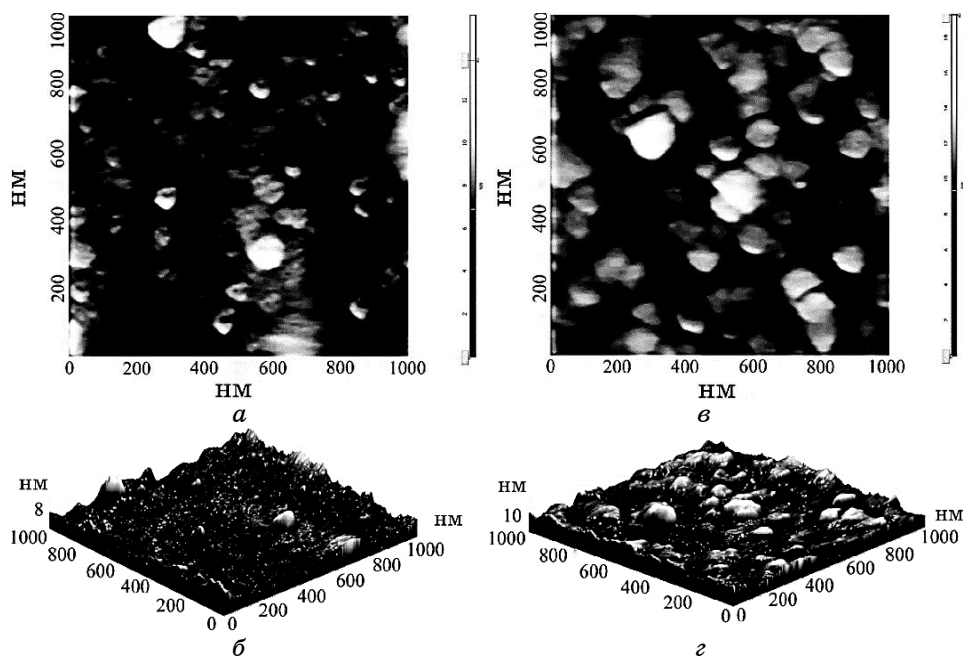
Фотопровідність тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  при зміні спектрального складу збуджувального світла за підтримки постійного числа квантів, що падають на плівку (ізоквантова спектральна чутливість), вимірювалася на автоматизованій установці, змонтованій на базі спектрофотометра СФ-4А. Нормування у спектральній області 3,5–5,6 еВ (350–220 нм) здійснювалося за жовтим люмогеном, квантовий вихід люмінесценції якого не залежить від енергії збуджувальних фотонів. Електрична напруга у 10–100 В прикладалася до двох точкових контактів діаметром у 1 мм, які знаходились на віддалі у 1 мм. При вимірюванні струму, який протікає в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , основною вимогою є застосування омичних невіпрямних контактів, які не створюють додаткових бар'єрів на межі поділу. Найкраще омичні контакти з напівпровідниками створюють метали, чия робота виходу є близькою до електронної спорідненості напівпровідника. З цією метою було використано срібну пасту, робота виходу якої становить  $\cong 4,3$  еВ. Електронна спорідненість  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  становить 4,0 еВ [14]. Такий тип контактного матеріалу утворює провідник з лінійною вольт-амперною характеристикою [15] і в багатьох публікаціях повідомляється про його застосування при дослідженні алмазних, гранатових та інших високоомних кисневмісних зразків [16–20]. Нанесення контактів на поверхню плівки уможлиблює реєструвати суму поверхневого й об'ємного фотоструму одночасно.

Спектри збудження люмінесценції у спектральній області 220–300 нм (5,6–4,1 еВ) реєструвалися на спектрофотометрі Horiba Fluoromax-4P.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Мікрофотографії поверхні плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , одержані за допомогою АСМ, наведено на рис. 1. Діаметер зерен на поверхні свіжонанесених плівок у середньому дорівнює 30 нм (рис. 1, а), середня квадратична шерсткість поверхні становить близько 7 нм (рис. 1, б). Термооброблення в атмосфері кисню приводить до зростання розміру зерен за рахунок процесів їх росту та спікання: їх середній діаметер зростає до 47 нм (рис. 1, в). Середня квадратична шерсткість поверхні плівок після відпалу зростає у понад 2 рази, а в середньому до 15 нм (рис. 1, г).

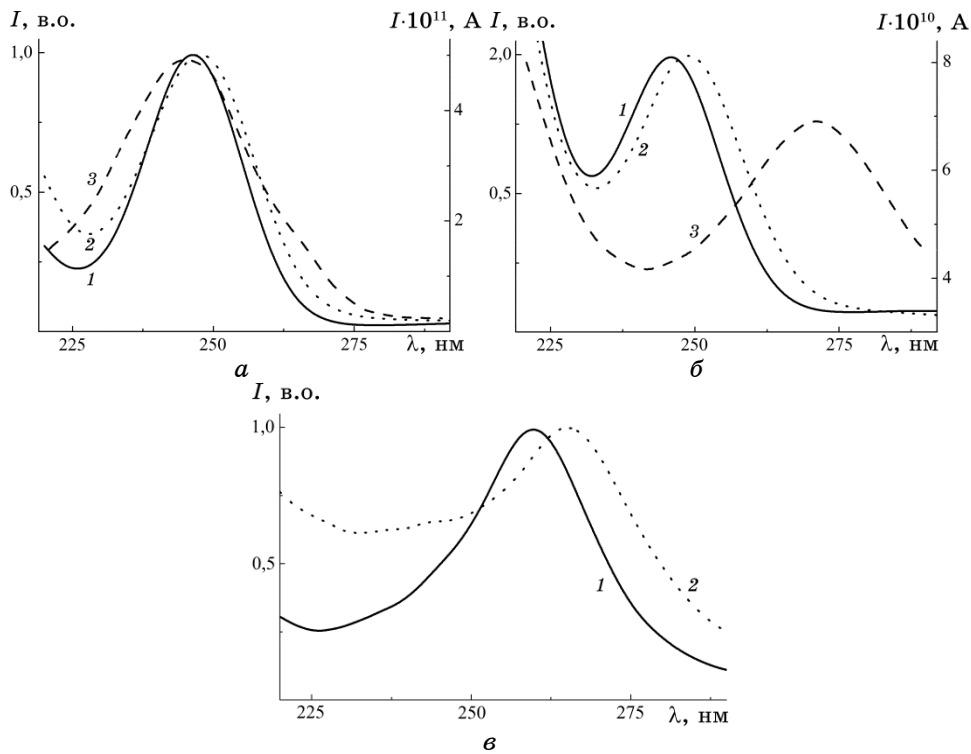
Проведені нами раніше дослідження [21] показують, що спектри фотолюмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в основному визна-



**Рис. 1.** Зображення морфології поверхні плівки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  без термооброблення (*a*, *b*) і після термооброблення в атмосфері кисню при  $1000^\circ\text{C}$  (*c*, *d*). Зображення *a* і *c* — двовимірні, *b* і *d* — тривимірні.<sup>1</sup>

чаються двома інтенсивними смугами свічення, що перекриваються між собою і максимумами яких розташовані при 2,95 і 3,14 еВ (420 нм і 395 нм). При цьому обидві смуги пов'язуються з асоціатом, зумовленим взаємодією вакансій Оксигену і Галію ( $V_{\text{O}} V_{\text{Ga}}$ )'.

Характерні смуги збудження УФ-люмінесценції з максимумом при 395 нм (3,14 В) і синього свічення з максимумом 420 нм (2,95 еВ), а також фотопровідності тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  наведено на рис. 2. Як видно з рис. 2, незалежно від наявності термооброблення у спектрах обох плівок максимум смуги збудження для УФ-випромінювання розташований при 245 нм (5,05 еВ), а для синього свічення при 250 нм (5,0 еВ). Враховуючи наявність спектрального зсуву максимумів даних смуг люмінесценції і те, що вони збуджуються практично в одній низькоенергетичній області 230–270 нм (5,4–4,6 еВ), можна запропонувати, що УФ- і синя смуги люмінесценції у плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , найімовірніше, мають різну природу, хоча центри, відповідальні за утворення даних смуг сильно взаємодіють між собою. Ці центри, згідно з [21], цілком можуть пов'язуватися з асоціатом ( $V_{\text{O}} V_{\text{Ga}}$ )'. Разом з тим, спектри фотопровідності для відпалених і невідпалених плівок



**Рис. 2.** Спектри збудження люмінесценції для УФ-смуги свічення з максимумом в області 395 нм (1) і смуги синьої люмінесценції з максимумом в області 420 нм (2) та фотопровідності (3) у відпалених у кисні плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (а), свіжонанесених плівках (б) і кераміках (в);  $T = 295$  К.<sup>2</sup>

суттєво відрізняються між собою. Зокрема, максимум смуги фотопровідності для плівок, відпалених у кисні, розташований при 245 нм (5,05 еВ), а для свіжонанесених плівок при 270 нм (4,6 еВ). Це свідчить, що обидві смуги збудження УФ- і синьої люмінесценції добре корелюють зі смугою фотопровідності для плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , відпалених у кисні (рис. 2, а). При цьому для свіжонанесених плівок спектер фотопровідності добре корелює зі спектрами фотозбудження УФ- і синьої смуги люмінесценції керамік  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (рис. 2, б, в), з яких проводилося напорошення тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Якщо врахувати, що ширина забороненої зони в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , відпалених у кисні, становить 4,60 еВ [13], то збудження смуг люмінесценції і фотопровідності відбувається в області зона-зонних переходів з утворенням вільних носіїв заряду в зоні провідності. Це так звана власна оптична генерація і, відпо-

відно, власна фотопровідність. Відповідно до розрахунків електронної структури  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [22–24], такі електронні переходи здійснюються із  $2p$ -станів O, які формують верхній заповнений рівень валентної зони, у дно зони провідності, утворене гібридизованими  $2p$ -станами O і  $4s$ -станами Ga. Загальна енергія, потрібна для такого електронного переходу на віддаль  $r_0$ , згідно з [25], визначається

$$h\nu = \varepsilon_+ + \varepsilon_- - \frac{e^2}{r_0} + \chi(\text{O}^{2-}) - I(\text{Ga}^{2+}) - \psi_{\text{pol}},$$

де  $\varepsilon_+$  і  $\varepsilon_-$  — величини електростатичних енергій Галійової і Оксигенової підґратниці відповідно,  $\chi$  — Оксигенова електронна спорідненість,  $I$  — потенціал йонізації  $\text{Ga}^{2+}$  і  $\psi_{\text{pol}}$  — енергія поляризації диполя, утвореного перенесенням заряду. Згідно з даним співвідношенням, найбільше на зміну енергії електронного переходу впливає  $\psi_{\text{pol}}$ , яка, згідно з [25], може досягати 1–2 еВ. Враховуючи, що невідпалені плівки характеризуються підвищеною кількістю кисневих вакансій, це може приводити до зменшення величини електростатичної енергії Оксигенової підґратниці. У такій деформованій ґратниці зменшується середня величина  $r_0$  і відповідно зростає доданок  $e^2/r_0$ , а також посилюється енергія поляризації диполя  $\psi_{\text{pol}}$ . Усі перераховані чинники приводять до зменшення енергії переходу звільнених електронів з вершу валентної зони у дно зони провідності у невідпалених плівках. Це проявляється у спектральному зміщенні максимуму смуги збудження фотопровідності від 245 нм (5,05 еВ) для відпалених у кисні плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  до 270 нм (4,60 еВ) для невідпалених плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показують, що при ВЧ-йонно-плазмовому напорошенні в атмосфері аргону формуються плівки з розупорядкованою полікристалічною структурою і розмірами кристалітів у середньому 30 нм.

Термооброблення в атмосфері кисню приводить до зростання розміру зерен до 47 нм.

Встановлено, що, незалежно від наявності відпалу, в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  спостерігається ефект фотопровідності.

Порівняння спектрів фотопровідності, збудження люмінесценції і ширини забороненої зони показує, що фотопровідність у тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  зумовлено зона-зонними переходами з утворенням вільних носіїв заряду в зоні провідності.

Проведено аналізу спектрального зміщення максимуму смуги

збудження фотопровідности, залежно від умов одержання.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, and E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.*, **25**, No. 10: 3787 (2008).
2. K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, No. 20: 201914 (2008).
3. P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, and J. F. Muth, *Mater. Sci. Eng. B*, **146**, Nos. 1–3: 252 (2008).
4. T. Miyata, T. Nakatani, and T. Minami, *Thin Sol. Films*, **373**: 145 (2000).
5. Z. Ji, J. Du, J. Fan, and W. Wang, *Opt. Materials*, **28**, No. 4: 415 (2006).
6. Y. Nakano and T. Jimbo, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, No. 2: 218 (2003).
7. S.-A. Lee, S.-Y. Jeong, J.-Y. Hwang, J.-P. Kim, M.-G. Ha, and C.-R. Cho, *Integr. Ferroelectr.*, **74**, No. 1: 173 (2005).
8. V. M. Kalygina, A. N. Zarubin, V. A. Novikov, Yu. S. Petrova, O. P. Tolbanov, A. V. Tyazhev, S. Yu. Tsupiy, and T. M. Yaskevich, *Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov*, **47**, No. 5: 598 (2013) (in Russian);  
В. М. Калыгина, А. Н. Зарубин, В. А. Новиков, Ю. С. Петрова, О. П. Толбанов, А. В. Тяжев, С. Ю. Цупий, Т. М. Яскевич, *Физ. и техн. полупроводников*, **47**, вып. 5: 598 (2013);
9. Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 3: 031912 (2007).
10. J. Hao and M. Cocivera, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, No. 5: 433 (2002).
11. Y. Wei, Y. Jinliang, W. Jiangyan, Z. Liying, *J. Semicond.*, **33**, No. 7: 073003 (2012).
12. E. V. Berlin and L. A. Seidman, *Ionno-Plazmennyye Protsessy v Tonkoplechnoy Tekhnologii* (Moscow: Tekhnosfera: 2010) (in Russian);  
Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман, *Ионно-плазменные процессы в тонкoplechnой технологии* (Москва: Техносфера: 2010).
13. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyu, B. O. Bordun, and V. B. Lushchanets, *J. Appl. Spectrosc.*, **81**, No. 5: 771 (2014).
14. S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, and M. A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.*, **5**, No. 1: 011301 (2018).
15. I. B. Vendik, A. N. Ermolenko, V. V. Esipov, B. M. Pchelkin, and M. F. Sitnikova, *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **58**, No. 12: 2323 (1988) (in Russian);  
И. Б. Вендик, А. Н. Ермоленко, В. В. Есипов, Б. М. Пчелкин, М. Ф. Ситникова, *Журн. техн. физ.*, **58**, № 12: 2323 (1988).
16. W. Sinkler, L. D. Marks, D. D. Edwards, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, Z. Hu, and J. D. Jorgensen, *J. Solid State Chem.*, **136**, No. 1: 145 (1998).
17. V. I. Vasylytsiv, Ya. I. Rym, and Ya. M. Zakharko, *phys. status solidi (b)*, **195**, No. 2: 653 (1996).
18. V. V. Tokiy, V. I. Timchenko, and V. A. Soroka, *Fiz. Tverd. Tela*, **45**, No. 4: 600 (2003) (in Russian); В. В. Токий, В. И. Тимченко, В. А. Сорока, *ФТТ*, **45**, № 4: 600 (2003);
19. T. V. Blank and Yu. A. Gol'dberg, *Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov*, **41**, No. 11: 1281 (2007) (in Russian); Т. В. Бланк, Ю. А. Гольдберг, *ФТП*, **41**, No. 11: 1281 (2007).
20. O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharskyu, *J. Appl. Spectrosc.*, **80**,

- No. 5: 721 (2013).
21. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 1: 46 (2017).
  22. S. K. Sampath and J. F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, No. 3: 649 (1998).
  23. F. Litimein, D. Rached, R. Khenata, and H. Baltache, *J. Alloys Comp.*, **488**, No. 1: 148 (2009).
  24. M. Michling and D. Schmeißer, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **34**: 012002 (2012).
  25. H. H. Tippins, *Phys. Rev.*, **140**, No. 1A: A316 (1965).

---

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
50, Drahomanov Str.,  
UA-79005 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,  
13 Pokrovska Str.,  
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. SEM micrographs of surface of thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films without annealing (*a*, *b*) and after annealing in oxygen atmosphere at 1000°C (*c*, *d*). Images *a* and *c* are two-dimensional; images *b* and *d* are three-dimensional.

<sup>2</sup> Fig. 2. Spectra of excitation of luminescence for the glow UV band with maximum in region of 395 nm (1), the luminescence band with maximum in region of 420 nm (2), and photoconductivity (3) of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films after annealing in oxygen atmosphere (*a*); for films without annealing (*b*) and for ceramic (*c*);  $T = 295$  K.