

07.2

Электропроводящие и фотоэлектрические свойства гетероструктур на основе оксидов галлия и хрома со структурой корунда

© Д.А. Алмаев¹, А.В. Алмаев^{1,2}, В.В. Копьев¹, В.И. Николаев^{3,4}, А.И. Печников³, С.И. Степанов³, М.Е. Бойко³, П.Н. Бутенко^{1,3}, М.П. Щеглов³

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

² ООО „Фокон“, Калуга, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ ООО „Совершенные кристаллы“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: almaev001@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2022 г.

В окончательной редакции 28 сентября 2022 г.

Принято к публикации 29 сентября 2022 г.

Методами хлоридной парофазной эпитаксии и магнетронного распыления получены гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ со структурой корунда. Исследованы структурные, электропроводящие и фотоэлектрические свойства полученных образцов. Установлено, что гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ демонстрируют слабые выпрямительные свойства и в сравнении с пленками $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ обладают более высоким быстродействием при воздействии ультрафиолетового излучения.

Ключевые слова: оксид галлия, оксид хрома, корунд, анизотипные гетероструктуры.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.22.53802.19322

Оксид галлия (Ga_2O_3) — ультраширокозонный полупроводник, который представляет интерес для разработки приборов силовой электроники, ультрафиолетовой (УФ) оптоэлектроники и сенсорики [1–6]. Разработка соответствующих электронных приборов на основе Ga_2O_3 ограничена недостижимостью практически значимой дырочной проводимости, что связывают с особенностью энергетического спектра полупроводника и сильной локализацией дырок на атомах кислорода [7–9]. Электронно-дырочные переходы могут быть созданы на основе анизотипных гетеропереходов Ga_2O_3 с другими оксидами. Для создания гетеропереходов наиболее перспективен полиморф $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с кристаллической решеткой корунда. Эта кристаллическая модификация характеризуется постоянными кристаллической решетки $a = 0.4983 \text{ nm}$ и $c = 1.3433 \text{ nm}$, малой эффективной массой электронов $m_n^* \approx 0.25m_0$ (где m_0 — масса покоя электрона), высокими значениями теоретической критической напряженности электрического поля (9 MV/cm) и шириной запрещенной зоны $E_g = 5.1\text{--}5.6 \text{ eV}$ [2,3,5–11].

Кристаллическая структура корунда с близкими параметрами кристаллической решетки типична для множества оксидов переходных и непереходных металлов с общей формулой $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Al, Ga, In, Fe, Cr, V, Ti, Rh, Ir}$) [1,5,7–9]. В качестве пары для создания анизотипного гетероперехода с $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ наиболее привлекателен оксид хрома ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$). Несоответствие кристаллических решеток $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ не превышает 1%. Этот полупроводник с $E_g = 2.9\text{--}3.4 \text{ eV}$ обладает собственной дырочной проводимостью, активно исследуется для разработки прозрачных проводящих оксидов,

газовых сенсоров и фотодетекторов [12–14]. Структуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ могут быть перспективны для разработок силовых приборов и фотодиодов.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных, электропроводящих и фотоэлектрических свойств анизотипных гетеропереходов $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Пленки $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ толщиной $2 \mu\text{m}$ были выращены в ООО „Совершенные кристаллы“ методом хлоридной парофазной эпитаксии с использованием газообразных хлорида галлия и кислорода в качестве прекурсоров. Рост проходил на сапфировых подложках базисной ориентации при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 30 min . В процессе роста $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ был легирован оловом.

Сверху на эпитаксиальные слои $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ или сапфировую подложку были нанесены тонкие пленки $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ толщиной 150 nm , которые были получены методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) мишени хрома в плазме $\text{O}_2 + \text{Ar}$. Для реализации ВЧМР использовалась установка Edwards A-500. Рабочее давление, мощность установки и концентрация кислорода в смеси $\text{O}_2 + \text{Ar}$ составляли $7 \mu\text{bar}$, 70 W и $56.1 \pm 0.5 \text{ vol.}\%$ соответственно. Пленки $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ после напыления были подвергнуты отжигу в воздухе при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 180 min . На поверхности пленок $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, а также структур $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ методом магнетронного распыления Ti-мишени на постоянном токе на установке Edwards A-500 были сформированы контакты толщиной 100 nm и площадью 0.5 mm^2 . Маски на поверхности гетероструктур при распылении Ti располагались так, чтобы контакты были сформированы к каждому слою.

Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеноструктурного анализа (XRD). Для этого использовался дифрактометр „ДРОН 6“ („Буревестник“) в режиме $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в стандартной $\theta-2\theta$ -конфигурации. Микрорельеф поверхности тонких пленок оксида хрома исследовался при помощи атомно-силового микроскопа Silver HV (NT-MDT). Для измерения спектров пропускания пленок в области длин волн $\lambda = 200-800 \text{ nm}$ были использованы оптоволоконные спектрометры Ocean Optics USB 2000+ и Ocean Insight FLAME. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), вольт-фарадных характеристик и частотной зависимости емкости образцов проводились при помощи герметичной микронзондовой установки, источника-измерителя Keithley 2636A и RLC-метра Agilent E-4980A в темновых условиях или при воздействии излучения с длиной волны $\lambda = 254 \text{ nm}$. В качестве источника монохроматического излучения была использована криптон-фторовая лампа с соответствующим фильтром. Плотность мощности излучения соответствовала 1.3 mW/cm^2 . Оценка плотности фототока J_{ph} , токовой монохроматической чувствительности R^* , удельной обнаружительной способности D^* и внешней квантовой эффективности EQE проводилась при помощи выражений, представленных

в работах [7,9]. Для исследований электрофизических свойств были подготовлены двенадцать образцов структур $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Анализ спектров рентгеновской дифракции показал доминирование пиков при $2\theta = 40.9, 87.7^\circ$ для пленок оксида галлия и при $2\theta = 39.7, 85.9^\circ$ для тонких пленок оксида хрома, которые соответствуют отражениям (0006) и (00012) фаз $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 1, a и b соответственно). На спектрах гетероструктур $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 1, c) проявлялись оба пика оксида галлия с увеличенной относительно пиков подложки интенсивностью. Пик оксида хрома при $2\theta = 39.7^\circ$ обнаружить на спектре гетероструктур не удалось, однако пик при $2\theta = 85.9^\circ$ также характеризовался увеличенной относительно пиков подложки интенсивностью. Положение пиков подложки на всех спектрах было одинаковым. При помощи атомно-силового микроскопа было установлено, что поверхность тонких пленок $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, не подвергнутых отжигу, была сплошной и относительно гладкой по всей площади образца. После отжига, который стимулировал рекристаллизацию, проявилась мелкозернистая структура, средний размер кристаллита составил 34 nm . Кристаллиты ориентированы в направлении, перпендикулярном подложке.

При диапазонах $\lambda = 550-800 \text{ nm}$ для $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\lambda = 260-360 \text{ nm}$ для $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ коэффициенты пропускания были не менее 70 и 80% соответственно. Значения коэффициентов пропускания резко уменьшались при снижении λ от 400 до 320 nm для пленок $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и от 260 до 240 nm для пленок $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, т.е. вблизи края собственного поглощения оптического излучения в этих материалах. На основе анализа спектров оптического пропускания было установлено, что для полученных пленок характерны прямые оптические переходы, были определены значения оптической ширины запрещенной зоны $E_g^{opt} = 3.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ для $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $5.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ для $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Нанесенные Ti-контакты к пленкам $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ показали омический характер и оказались стабильными в интервале $T = 300-673 \text{ K}$. Установлено, что пленки $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ характеризуются крайне низкими значениями плотности темнового тока J_D при комнатной температуре и высокими фотоэлектрическими характеристиками J_{ph} , J_{ph}/J_D , R^* , D^* и EQE (см. таблицу), сопоставимыми или превосходящими результаты других научных коллективов [1,4-7,14]. Времена нарастания τ_1 и спада τ_2 фотоотклика, определенные по уровням $0.9J_L$ (где J_L — полный электрический ток пленки при воздействии ультрафиолета) и $1.1J_D$ соответственно, для пленок $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ составляли 0.1 и $\sim 60 \text{ s}$. Высокие значения τ_2 обусловлены, вероятно, особенностями глубоких ловушечных центров с различными энергиями активации, о наличии которых в запрещенной зоне полупроводника сообщалось в работе [15].

Тип проводимости пленок $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ был определен по температурной зависимости коэффициента Зеебека, который был положительным и увеличивался с 41

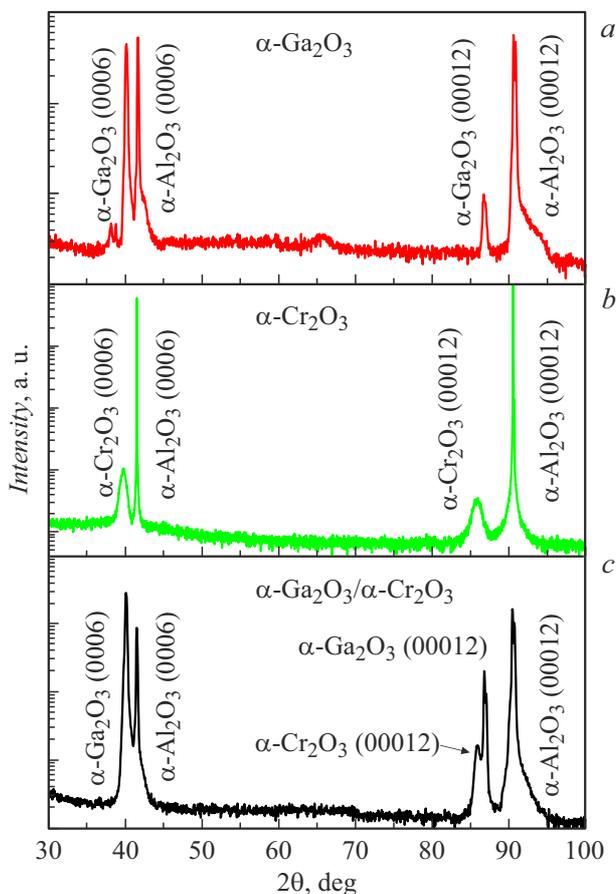


Рис. 1. XRD-спектры пленок оксида галлия (a), оксида хрома (b) и структуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (c) на сапфировых подложках.

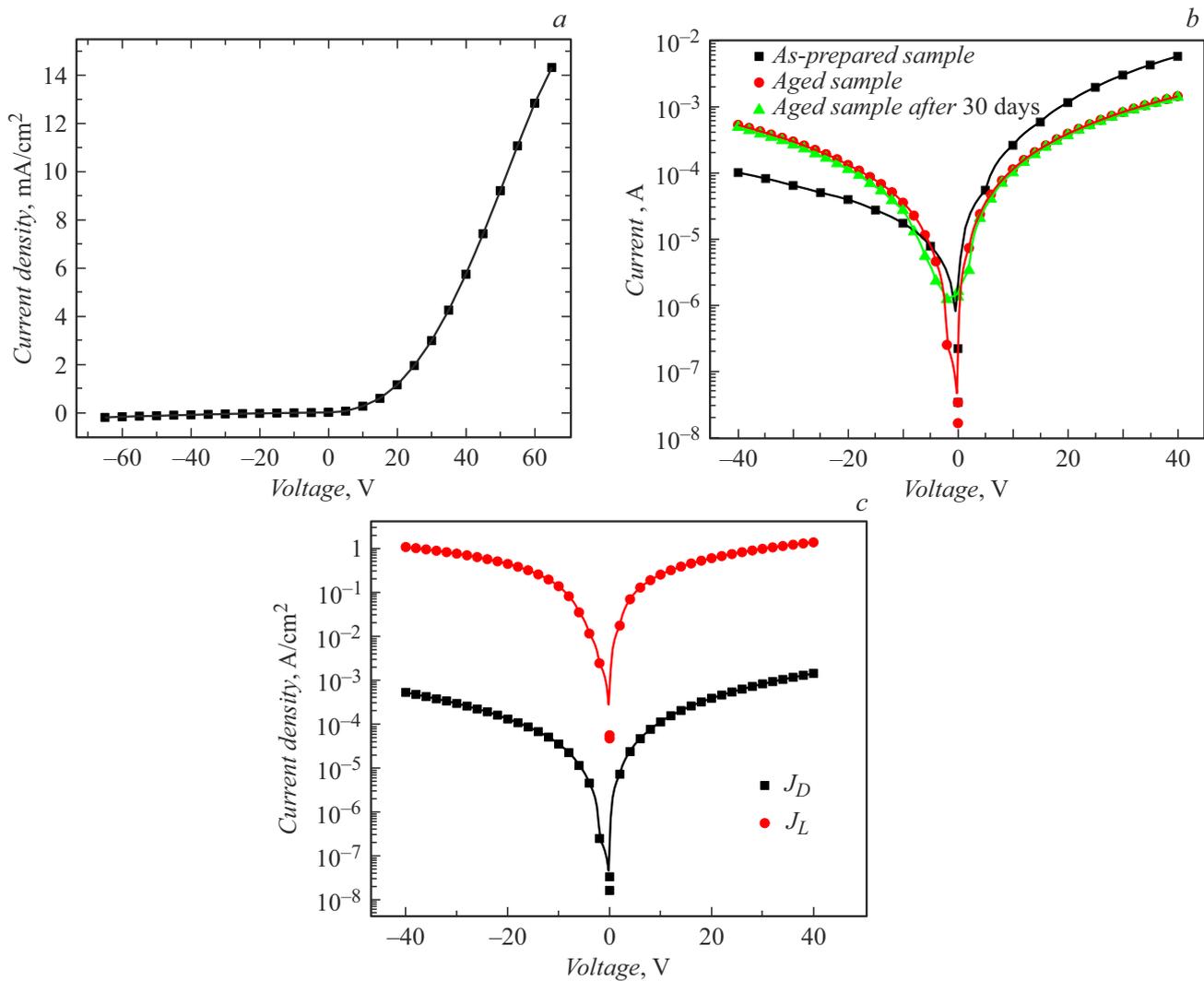


Рис. 2. ВАХ гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в темновых условиях (а), эволюция ВАХ гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в темновых условиях (b) и ВАХ состаренной гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в темновых условиях и при облучении светом с $\lambda = 254 \text{ nm}$ (c).

до $86 \mu\text{V/K}$ при повышении T от 373 до 573 К. Эти пленки характеризуются более высокой электропроводностью в сравнении с $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, но слабой чувствительностью к воздействию УФ-излучения, обусловленной, вероятно, усилением поверхностной рекомбинации при малых λ .

Полученные гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ проявляли слабые выпрямительные свойства (рис. 2, а). Отношение прямого и обратного токов при напряжении $U = 60 \text{ V}$ составляло 71. После пяти циклов воздействия УФ-излучения с последующим нагревом от $T = 25$ до 400°C в течение 15 min наблюдалось снижение тока при прямом смещении и увеличение тока при обратном смещении с последующей стабилизацией (рис. 2, b). Такое старение, вероятно, связано с изменением микроструктуры $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [16]. В дальнейшем при измерениях и хранении образцов в герметичной упаковке

Электропроводящие и фотоэлектрические характеристики пленок $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и структур $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при $U = 35 \text{ V}$ и комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$)

Параметр	Структура		
	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
J_D , nA/cm ²	420	$2.3 \cdot 10^9$	$9.8 \cdot 10^5$
J_{ph} , A/cm ²	13.9	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1.2
J_{ph}/J_D	$3.3 \cdot 10^7$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^3$
R^* , A/W	21.4	$6.7 \cdot 10^{-3}$	2.1
D^* , cm · Hz ^{1/2} /W	$1.3 \cdot 10^{15}$	$2.9 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^{12}$
EQE, %	$1.1 \cdot 10^4$	3.3	984.5

Примечание. J_{ph} — фототок, R^* — токовая монохроматическая чувствительность, D^* — обнаружительная способность, EQE — внешний квантовый выход.

в течение 7–30 суток изменений ВАХ не наблюдалось. Для состаренных образцов (рис. 2, *c*) отношение прямого и обратного токов при напряжении $U = 2$ В составляет ~ 30 , снижается до 3 при $U = 16$ В и при дальнейшем увеличении U практически не изменяется. Следует отметить, что при одинаковых условиях эксперимента и хранения J_D изменялась в пределах одного порядка величины от образца к образцу. Сосредоточим внимание на состаренных образцах. Значения J_D для α -Ga₂O₃/ α -Cr₂O₃ при прямом и обратном смещении на три-четыре порядка величины выше J_D для пленок α -Ga₂O₃. Величина J_D с повышением U с 2 до 40 В при обратном и прямом смещениях возрастает по степенному закону $J \propto U^m$, где m — показатель степени. Значения m составляют 1.77 ± 0.01 и 2.0 ± 0.1 для прямой и обратной ветвей соответственно. Вид вольт-фарадных характеристик и частотных зависимостей емкости структур α -Ga₂O₃/ α -Cr₂O₃ характерен для гетероструктур. Мы полагаем, что слабые выпрямительные свойства структур α -Ga₂O₃/ α -Cr₂O₃ обусловлены, с одной стороны, низкой концентрацией носителей заряда в α -Cr₂O₃ p -типа и наличием высокой концентрации электрически активных дефектов в базе, в качестве которой выступает α -Ga₂O₃ n -типа. С другой стороны, повышение J_D при прямом и обратном смещениях (в сравнении с пленкой α -Ga₂O₃) свидетельствует о формировании области пространственного заряда на границе полупроводников, в результате чего опустошается часть ловушечных уровней в α -Ga₂O₃ и в зону проводимости полупроводника поступают свободные электроны.

Фотоэлектрические характеристики структур α -Ga₂O₃/ α -Cr₂O₃ уступают характеристикам α -Ga₂O₃ (см. таблицу), но τ_2 для α -Ga₂O₃/ α -Cr₂O₃ примерно в 5 раз меньше, чем для α -Ga₂O₃. Снижение τ_2 обусловлено, вероятно, наличием электрического поля в области пространственного заряда на границе раздела полупроводников, увеличивающего скорость неравновесных электронов.

Исследованы электропроводящие и фотоэлектрические свойства анизотипных гетероструктур на основе пленок α -Ga₂O₃ и α -Cr₂O₃ со структурой корунда, полученных методами хлоридной парофазной эпитаксии и ВЧМР соответственно. Гетероструктуры α -Ga₂O₃/ α -Cr₂O₃ характеризуются слабыми выпрямительными свойствами и в сравнении с пленками α -Ga₂O₃ более низкими временами спада фотоотклика при воздействии излучения с длиной волны 254 нм за счет формирования области пространственного заряда на границе раздела полупроводников со встроенным электрическим полем.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Moloney, O. Tesh, M. Singh, J.W. Roberts, J.C. Jarman, L.C. Lee, T.N. Huq, J. Brister, S. Karboyan, M. Kuball, P.R. Chalker, R.A. Oliver, F.C.-P. Massabuau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52** (47), 475101 (2019). DOI: 10.1088/1361-6463/ab3b76
- [2] K. Akaiwa, K. Kaneko, K. Ichino, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, (12) 1202BA (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.1202BA
- [3] A.K. Mondal, M.A. Mohamed, L.K. Ping, M.F.M. Taib, M.H. Samat, M.A.S.M. Haniff, R. Bahru, *Materials*, **14** (3), 604 (2021). DOI: 10.3390/ma14030604
- [4] X.Y. Sun, X.H. Chen, J.G. Hao, Z.P. Wang, Y. Xu, H.H. Gong, Y.J. Zhang, X.X. Yu, C.D. Zhang, F.-F. Ren, S.L. Gu, R. Zhang, J.D. Ye, *Appl. Phys. Lett.*, **119** (14), 141601 (2021). DOI: 10.1063/5.0059061
- [5] X. Zhao, Z. Wu, D. Guo, W. Cui, P. Li, Y. An, L. Li, W. Tang, *Semicond. Sci. Technol.*, **31** (6), 065010 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/6/065010
- [6] D.Y. Guo, X.L. Zhao, Y.S. Zhi, W. Cui, Y.Q. Huang, Y.H. An, P.G. Li, Z.P. Wu, W.H. Tang, *Mater. Lett.*, **164**, 364 (2015). DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.001
- [7] X. Hou, Y. Zou, M. Ding, Y. Qin, Z. Zhang, X. Ma, P. Tan, S. Yu, X. Zhou, X. Zhao, G. Xu, H. Sun, S. Long, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54** (4), 043001 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/abb45
- [8] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.*, **5** (1), 011301 (2018). DOI: 10.1063/1.5006941
- [9] D. Kaur, M. Kumar, *Adv. Opt. Mater.*, **9** (9), 2002160 (2021). DOI: 10.1002/adom.202002160
- [10] Y. Xu, C. Zhang, Y. Cheng, Z. Li, Y. Cheng, Q. Feng, D. Chen, J. Zhang, Y. Hao, *Materials*, **12** (22), 3670 (2019). DOI: 10.3390/ma12223670
- [11] J.A. Spencer, A.L. Mock, A.G. Jacobs, M. Schubert, Y. Zhang, M.J. Tadjer, *Appl. Phys. Rev.*, **9** (1), 011315 (2022). DOI: 10.1063/5.0078037
- [12] L. Farrell, K. Fleischer, D. Caffrey, D. Mullarkey, E. Norton, I.V. Shvets, *Phys. Rev. B*, **91** (12), 125202 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.125202
- [13] А.В. Алмаев, Б.О. Кушнарев, Е.В. Черников, В.А. Новиков, *Письма в ЖТФ*, **46** (20), 35 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50154.18342 [A.V. Almaev, B.O. Kushnarev, E.V. Chernikov, V.A. Novikov, *Tech. Phys. Lett.*, **46**, 1028 (2020). DOI: 10.1134/S106378502010017X].
- [14] Z. Fan, M. Zhu, S. Pan, J. Ge, L. Hu, *Ceram. Int.*, **47** (10A), 13655 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.226
- [15] A. Polyakov, V. Nikolaev, S. Stepanov, A. Almaev, A. Pechnikov, E. Yakimov, B.O. Kushnarev, I. Shchemerov, M. Scheglov, A. Chernykh, A. Vasilev, A. Kochkova, S.J. Pearton, *J. Appl. Phys.*, **131** (21), 215701 (2022). DOI: 10.1063/5.0090832
- [16] A.V. Almaev, B.O. Kushnarev, E.V. Chernikov, V.A. Novikov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, *Superlatt. Microstruct.*, **151**, 106835 (2021). DOI: 10.1016/j.spmi.2021.106835