

07.2;09.1

Особенности зарядовых состояний железа в полуизолирующем β -Ga₂O₃:Fe, идентифицированные методом высокочастотного электронного парамагнитного резонанса

© Р.А. Бабунц, А.С. Гурин, Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yulia.uspenskaia@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2023 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2023 г.

Принято к публикации 13 сентября 2023 г.

Методом высокочастотного электронного парамагнитного резонанса идентифицированы зарядовые состояния некрамерсовых ионов Fe²⁺ и ионов Fe³⁺ в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях кристаллической решетки в коммерческой подложке полуизолирующего оксида галлия β -Ga₂O₃ до и после облучения протонами с энергией 15 MeV.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, полупроводники, оксид галлия.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.21.56457.19685

Оксид галлия β -политипа (β -Ga₂O₃) представляет собой широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны порядка 4.8 eV. В настоящее время как монокристаллы, так и тонкие пленки β -Ga₂O₃ разрабатываются для приложений, охватывающих области от силовой электроники до солнечных слепых детекторов [1–5]. Одной из привлекательных особенностей системы Ga₂O₃ является высокая радиационная устойчивость, что делает данную систему пригодной для использования в условиях, необходимых для космических приложений [6,7]. Для β -Ga₂O₃ проводились эксперименты по исследованию влияния радиационных эффектов на свойства кристаллов, пленок и устройств на основе Ga₂O₃ [6,8]. Сообщалось о детальных исследованиях изменений электрических, люминесцентных и рекомбинационных свойств при облучении протонами, нейтронами, α -частицами и при γ -облучении, и в некоторых случаях природа дефектов была идентифицирована на основе сравнения с данными подробных теоретических моделирований [6,8,9].

Железо является важной легирующей примесью для производства полуизолирующих подложек β -Ga₂O₃, а также присутствует в следовых количествах (10^{16} – 10^{17} cm⁻³) практически во всех выращенных объемных кристаллах β -Ga₂O₃ из-за его наличия в исходных материалах. С целью улучшения характеристик новых устройств различными научными группами были проведены многочисленные исследования для определения оптических и электрических свойств ионов железа в этом чрезвычайно важном для применения полупроводнике [10–14].

Одним из наиболее информативных методов идентификации ионов переходных металлов, включая железо, в различных зарядовых состояниях в полупроводниках является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). При этом важную роль в проявлении различных

зарядовых состояний играет положение уровня Ферми. Недавно нами были опубликованы результаты ЭПР-исследований номинально нелегированных объемных кристаллов β -Ga₂O₃ [15], где было продемонстрировано, что положение уровня Ферми, которое варьировалось путем облучения электронами, является одним из ключевых параметров, определяющих зарядовое и спиновое состояния переходных элементов. Наряду со спектрами ЭПР известного зарядового состояния Fe³⁺ были обнаружены спектры ЭПР состояния Fe²⁺, возможность существования которого ранее широко обсуждалась исходя из косвенных признаков [16,17]. Особенностью спектров ЭПР ионов Fe²⁺ является наличие гигантского расщепления спиновых уровней в нулевом магнитном поле, обусловленное целочисленным значением полного спина этого иона ($S = 2$), так называемого некрамерсового иона, что не позволило их обнаружить на спектрометрах ЭПР стандартных диапазонов. Измерения были выполнены на высокочастотном ЭПР-спектрометре, разработанном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе совместно с компанией ООО „ДОК“ (Санкт-Петербург, Россия). Спектрометр, работающий как в непрерывном, так и в импульсном режиме, основан на линейке микроволновых мостов (94 и 130 GHz) и полностью автономной магнитооптической криогенной системе замкнутого цикла с возможностью варьирования температуры в диапазоне 1.5–300 K [18,19]. В работе также использовался серийный ЭПР-спектрометр JEOL JES-PE-3, работающий в непрерывном режиме в X-диапазоне.

Полуизолирующие кристаллы оксида галлия, легированные железом, представляют собой коммерческие образцы фирмы Kuma Technologies (США). Они были выращены методом Чохральского с добавлением Fe₂O₃ в исходный материал с концентрацией Fe³⁺ порядка $(2\text{--}3) \cdot 10^{19}$ cm⁻³. Также образцы подвергались облучению протонами при комнатной температуре с энергией

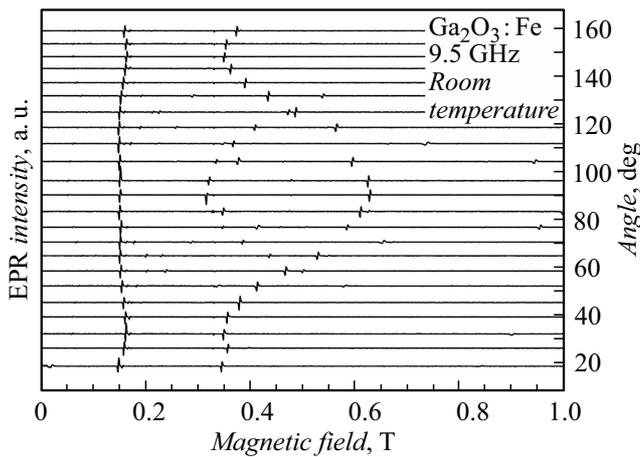


Рис. 1. Ориентационная зависимость сигналов ЭПР иона Fe^{3+} в полуизолирующем кристалле $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Fe}$, зарегистрированная в непрерывном режиме на частоте 9.5 GHz при комнатной температуре.

15 MeV и дозой $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Ввиду высокой радиационной стойкости полуизолирующего $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на спектрах ЭПР не наблюдалось изменения интенсивности линий или формы спектров после облучения.

На рис. 1 представлена ориентационная зависимость сигналов ЭПР иона Fe^{3+} в полуизолирующем кристалле $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Fe}$, зарегистрированная в непрерывном режиме на частоте 9.5 GHz при комнатной температуре. На этой частоте видны только спектры ЭПР ионов Fe^{3+} , характеризующиеся спином $S = 5/2$ (электронная конфигурация $3d^5$). Ионы Fe^{3+} замещают галлий и занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические узлы решетки галлия.

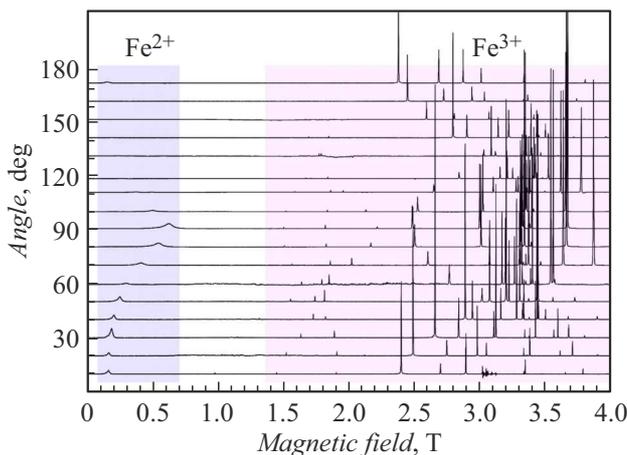


Рис. 2. Ориентационная зависимость сигналов ЭПР ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в полуизолирующем кристалле $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Fe}$, зарегистрированная в непрерывном режиме на частоте 94 GHz при температуре 4 K.

Более полная картина наблюдается в спектрах ЭПР, зарегистрированных в высокочастотном диапазоне на частотах 94 и 130 GHz. На рис. 2 показана ориентаци-

онная зависимость сигналов ЭПР ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в полуизолирующем кристалле $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Fe}$, зарегистрированная в непрерывном режиме на частоте 94 GHz при температуре 4 K.

В спектре ЭПР ионов Fe^{3+} наблюдается значительная асимметрия интенсивностей линий ЭПР относительно центра в области $g = 2$, обусловленная бальмановским распределением населенностей спиновых уровней. Для лучшего понимания этих спектров ЭПР на рис. 3 показан фрагмент спектров ЭПР ионов Fe^{3+} , зарегистрированный в непрерывном режиме при низкой (4 K) и высокой (100 K) температурах. Видно, что при высокой температуре спектр практически симметричный относительно центра, так как влияние бальмановского фактора резко уменьшается. Также видна тонкая структура линий для ионов Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях.

Для описания наблюдаемых спектров ЭПР был использован сокращенный спиновый гамильтониан в стандартной форме

$$H = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[S_x^2 - S_y^2 \right],$$

где $S = 5/2$ для Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$). Первый член характеризует зеемановское взаимодействие с анизотропным g -фактором, выражаемым \mathbf{g} -тензором, μ_B — магнетон Бора. Второй и третий члены описывают взаимодействие тонкой структуры, приводящее к расщеплению энергетических уровней в нулевом магнитном поле. Параметр D учитывает вклад z -осевой части кристаллического поля, а параметр E — осевой части.

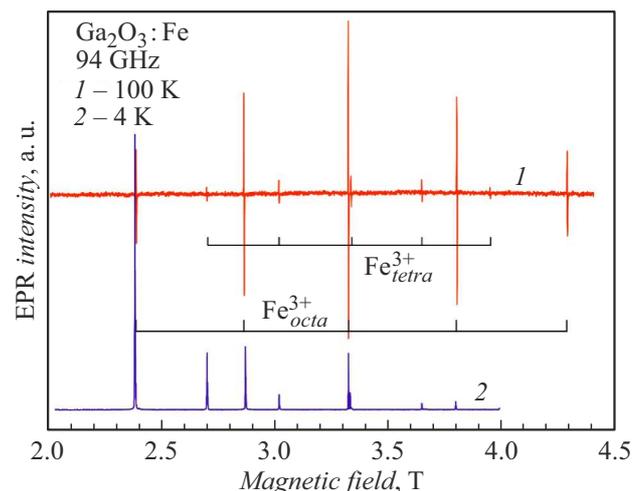


Рис. 3. Спектры ЭПР иона Fe^{3+} в полуизолирующем кристалле $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Fe}$, зарегистрированные в непрерывном режиме на частоте 94 GHz при температурах 100 (1) и 4 K (2). Показана тонкая структура линий для ионов Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях.

Моделирование наблюдаемых спектров ЭПР проводилось с помощью пакета программ EasySpin [20].

Были смоделированы спектры ЭПР ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях с $D = 6.6 \text{ GHz}$, $E = -2.55 \text{ GHz}$ и $\mathbf{g} = [2.004, 2.002, 2.007]$, а также спектры ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях с $D = 4.4 \text{ GHz}$, $E = -1.8 \text{ GHz}$ и $\mathbf{g} = [2.004, 2.002, 2.007]$.

Таким образом, нами было однозначно установлено, что в полупроводящем материале присутствуют два зарядовых состояния железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и что ранее обнаруженные спектры принадлежат ионам железа. Дальнейшие исследования изменения положения уровня Ферми под действием различных доз облучения должны прояснить энергетические параметры положения уровня железа в запрещенной зоне, а также относительное положение уровней железа в различных кристаллографических позициях. Отдельно отметим, что облучение протонами с энергией 15 MeV и дозой $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ не приводит к изменению на спектрах ЭПР интенсивности линий или формы спектров, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости полупроводящего оксида галлия β -политипа.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность В.И. Сафарову за плодотворное сотрудничество, ценные и конструктивные предложения и подробное обсуждение результатов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00003, <https://rscf.ru/project/22-12-00003/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, Appl. Phys. Rev., **5**, 011301 (2018). DOI: 10.1063/1.5006941
- [2] S.J. Pearton, F. Ren, M. Tadjer, J. Kim, J. Appl. Phys., **124**, 220901 (2018). DOI: 10.1063/1.5062841
- [3] M. Baldini, Z. Galazka, G. Wagner, Mater. Sci. Semicond. Process., **78**, 132 (2018). DOI: 10.1016/j.mssp.2017.10.040
- [4] Z. Liu, P.-G. Li, Y.-S. Zhi, X.-L. Wang, X.-L. Chu, W.-H. Tang, Chin. Phys. B, **28**, 017105 (2019). DOI: 10.1088/1674-1056/28/1/017105
- [5] X.H. Chen, F.F. Ren, S.L. Gu, J.D. Ye, Photon. Res., **7**, 381 (2019). DOI: 10.1364/PRJ.7.000381
- [6] J. Kim, S.J. Pearton, C. Fares, J. Yang, F. Ren, S. Kim, A.Y. Polyakov, J. Mater. Chem. C, **7**, 10 (2019). DOI: 10.1039/C8TC04193H
- [7] S.J. Pearton, A. Aitkaliyeva, M. Xian, F. Ren, A. Khachatryan, A. Ildefonso, Z. Islam, M.A.J. Rasel, A. Haque, A.Y. Polyakov, J. Kim, ECS J. Solid State Sci. Technol., **10**, 055008 (2021). DOI: 10.1149/2162-8777/abfc23
- [8] E. Ahmadi, Y. Oshima, J. Appl. Phys., **126**, 160901 (2019). DOI: 10.1063/1.5123213
- [9] M.E. Ingebrigtsen, A.Yu. Kuznetsov, B.G. Svensson, G. Alfieri, A. Mihaila, U. Badstübner, A. Perron, L. Vines, J.B. Varley, APL Mater., **7**, 022510 (2019). DOI: 10.1063/1.5054826
- [10] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, S.J. Pearton, F. Ren, A.V. Chernykh, A.I. Kochkova, Appl. Phys. Lett., **113**, 142102 (2018). DOI: 10.1063/1.5051986
- [11] A.T. Neal, S. Mou, S. Rafique, H. Zhao, E. Ahmadi, J.S. Speck, K.T. Stevens, J.D. Blevins, D.B. Thomson, N. Moser, K.D. Chabak, G.H. Jessen, Appl. Phys. Lett., **113**, 062101 (2018). DOI: 10.1063/1.5034474
- [12] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Schemerov, A.V. Chernykh, E.B. Yakimov, A.I. Kochkova, A.N. Tereshchenko, S.J. Pearton, ECS J. Solid State Sci. Technol., **8**, Q3091 (2019). DOI: 10.1149/2.0171907jss
- [13] S. Bhandari, M.E. Zvanut, J.B. Varley, J. Appl. Phys., **126**, 165703 (2019). DOI: 10.1063/1.5124825
- [14] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasilev, E.B. Yakimov, A.V. Chernykh, A.I. Kochkova, P.B. Lagov, Yu.S. Pavlov, O.F. Kukharchuk, A.A. Suvorov, N.S. Garanin, I.-H. Lee, M. Xian, F. Ren, S.J. Pearton, J. Phys. D: Appl. Phys., **53**, 274001 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/ab83c4
- [15] R.A. Babunts, A.S. Gurin, E.V. Edinach, H.-J. Drouhin, V.I. Safarov, P.G. Baranov, J. Appl. Phys., **132**, 155703 (2022). DOI: 10.1063/5.0102147
- [16] C.A. Lenyk, T.D. Gustafson, L.E. Halliburton, N.C. Giles, J. Appl. Phys., **126**, 245701 (2019). DOI: 10.1063/1.5133051
- [17] T.D. Gustafson, C.A. Lenyk, L.E. Halliburton, N.C. Giles, J. Appl. Phys., **128**, 145704 (2020). DOI: 10.1063/5.0021756
- [18] E.V. Edinach, Yu.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, R.A. Babunts, H.R. Asatryan, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, P.G. Baranov, Phys. Rev. B, **100**, 104435 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.104435
- [19] R.A. Babunts, A.G. Badalyan, A.S. Gurin, N.G. Romanov, P.G. Baranov, A.V. Nalivkin, L.Yu. Bogdanov, D.O. Korneeov, Appl. Magn. Reson., **51**, 1125 (2020). DOI: 10.1007/s00723-020-01235-9
- [20] S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson., **178**, 42 (2006). DOI: 10.1016/j.jmr.2005.08.013