

07.2

Фотоприемники глубокого ультрафиолета на основе пленок композита $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$

© Д.А. Алмаев¹, А.В. Алмаев^{1,2}, В.И. Николаев^{3,4}, П.Н. Бутенко^{1,3}, М.П. Щеглов³, А.В. Чикиряка³, А.И. Печников³

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 9 октября 2023 г.

В окончательной редакции 22 ноября 2023 г.

Принято к публикации 22 ноября 2023 г.

Исследованы фотоэлектрические характеристики пленок композита $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$, выращенных методом хлоридной газофазной эпитаксии на сапфировых подложках. Исследованные пленки представляли собой композит кубических фаз $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $c\text{-In}_2\text{O}_3$. Результаты для композита $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$ сопоставлены с полученными для пленок $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $c\text{-In}_2\text{O}_3$, выращенных при близких условиях. Пленки композита $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$ демонстрируют наибольшую фоточувствительность, быстродействие и низкое базовое сопротивление. Значения квантовой эффективности составило $6.9 \cdot 10^3\%$ при напряженности поля 1 кВ/см, что существенно больше, чем в известной литературе. Предполагается, что высокая фоточувствительность обусловлена генерацией носителей заряда в областях $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, образованных в пленке $c\text{-In}_2\text{O}_3$ с высокой концентрацией электронов.

Ключевые слова: оксид галлия, оксид индия, УФ-фотоприемник, хлоридная газофазная эпитаксия, фотоэлектрические характеристики.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.05.57176.19759

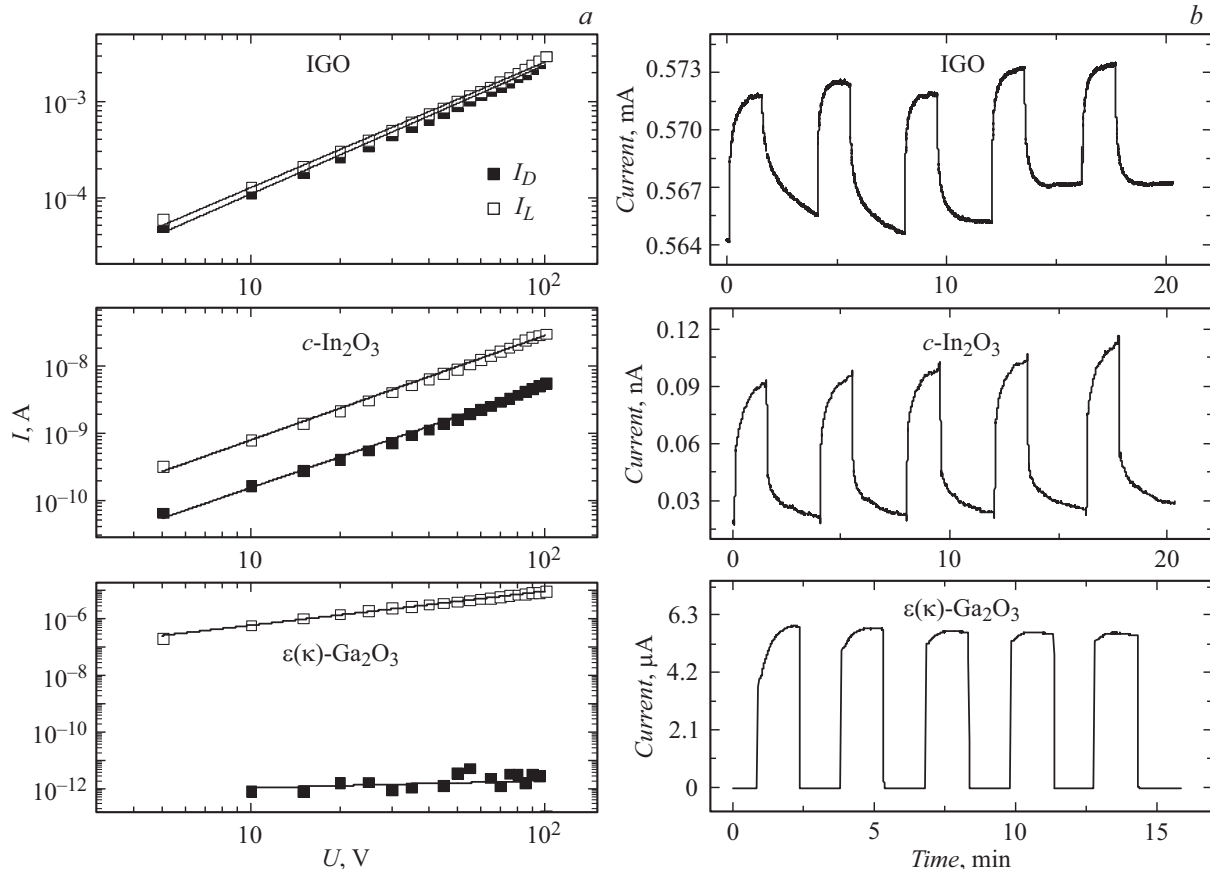
В последние годы активно ведутся исследования солнечно-слепых ультрафиолетовых (УФ) фотоприемников, так как область их потенциального применения включает (но не ограничивается) беспроводную связь, обнаружение пламени, мониторинг озоновых дыр, химический и биологический анализ [1,2]. В настоящее время исследования направлены на широкозонные оксидные и нитридные полупроводники. Наиболее привлекательным из них выглядит Ga_2O_3 , так как край собственного поглощения этого соединения находится в солнечно-слепом диапазоне. Выращивание кристаллов Ga_2O_3 высокого структурного качества не вызывает таких трудностей и финансовых затрат, как получение большинства широкозонных полупроводников [1–6].

Интерес к Ga_2O_3 и перспективы его использования в фотоэлектронике не вызывают сомнений, про фотоэлектрические свойства In_2O_3 известно мало, но объединение данных полупроводников в композит может открыть новые возможности в уже известных фотоприемниках на основе Ga_2O_3 . Твердые растворы и композиты на основе оксидов галлия и индия (IGO) находят широкое применение в приложениях силовой электроники, газовой сенсорики и фотоэлектроники [7–13]. IGO используют в качестве диодов с барьером Шоттки и тонкопленочных транзисторов [7,8]. В настоящей работе представлены результаты исследования фотоэлектрических характеристик (ФЭХ) оксидов галлия, индия и композита на их основе.

Пленки $c\text{-In}_2\text{O}_3$, $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и IGO были получены методом хлоридной газофазной эпитаксии (HVPE)

с использованием газообразных InCl_3 , GaCl и O_2 в качестве прекурсоров. Рост пленок $c\text{-In}_2\text{O}_3$, $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и IGO проходил на c -плоскости сапфировых подложек толщиной 430 μm при температуре 600, 500 и 625 °C соответственно. Толщина полученных пленок была оценена по снимкам скола и составляла 500 nm. При этом толщина пленок варьировалась по пластине в пределах 3%. Специальное легирование пленок в процессе роста не проводилось. Перед эпитаксиальным наращиванием слоя $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на поверхность сапфировой подложки был нанесен буферный слой $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Для исследования электрофизических свойств на поверхности пленок методом магнетронного распыления через маску были напылены Pt-контакты. Межэлектродное расстояние для $c\text{-In}_2\text{O}_3$ и IGO составило 150 μm , а для $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ — 1 mm. Исследования ФЭХ проводились при помощи микрозондовой установки фирмы Nextron и источника-измерителя Keithley 2636A. ФЭХ были измерены при комнатной температуре в темновых условиях и при облучении светом с длиной волны $\lambda = 254$ nm. В качестве источника монохроматического излучения была использована криптон-фторовая лампа с плотностью потока излучения $P = 1.3$ мВт/см².

Методика и результаты проведения структурных исследований подробно описаны в работе [14]. Рентгенодифракционный анализ (РДА) пленок Ga_2O_3 показал пики от $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. На дифрактограмме In_2O_3 присутствуют пики $c\text{-In}_2\text{O}_3$, соответствующие отражениям от плоскостей (222) и (004). В РДА-спектре пленок IGO наблюдается множество пиков, которые



Вольт-амперные характеристики (a) и временные зависимости тока (b) для пленок IGO, $c\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в темновых условиях и при облучении светом с $\lambda = 254 \text{ nm}$ и $P = 1.3 \text{ mW/cm}^2$.

относятся к $c\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Сравнение ФЭХ пленок $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и IGO, в состав которого входит $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, допустимо, так как пленки были получены в близких условиях. По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии концентрации атомов In и Ga соотносятся как 5.5:1.1, что указывает на превосходство $c\text{-In}_2\text{O}_3$ над $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в пленках IGO.

Вольт-амперные характеристики пленок IGO, $c\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (см. рисунок, a) являются симметричными и демонстрируют степенную зависимость тока (I) от напряжения (U): $I \propto U^m$, где m — показатель степени. Значения m для темнового тока (I_D) и тока при освещении (I_L) практически совпадают в пределах погрешности и для IGO, $c\text{-In}_2\text{O}_3$, $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ составили 1.31 ± 0.01 , 1.52 ± 0.02 , 1.21 ± 0.02 соответственно. Для пленок $c\text{-In}_2\text{O}_3$ и IGO при достижении $U = 95$ и 80 V соответственно значения I_L стремятся к насыщению. В пленках $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ подобного явления не наблюдалось вплоть до $U = 200 \text{ V}$, так как данные образцы менее проводящие и имеют большее расстояние между контактами. Быстродействие фотоприемников на основе IGO, $c\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ можно оценить по временным зависимостям тока при циклическом воздействии светом (см. рисунок, b). Значения постоянных времени нарастания и спада фотопроводимости составили 8.4 ± 0.1 и $14.7 \pm 0.1 \text{ s}$ для IGO, 14.3 ± 0.2 и $25.0 \pm 0.4 \text{ s}$ для $c\text{-In}_2\text{O}_3$, 23.7 ± 0.1 и $5.1 \pm 0.1 \text{ s}$ для $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$

соответственно. Для пленок $c\text{-In}_2\text{O}_3$ и IGO наблюдались незначительные изменения значений I_D и I_L со временем, что, согласно данным работ [12,15], может быть связано с ионизацией вакансий кислорода (V_O) и поверхностными состояниями пленок, вызванными десорбцией O_2 под действием УФ-излучения. А относительно низкое быстродействие пленок $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ вызвано известным для Ga_2O_3 эффектом остаточной фотопроводимости [16].

Основные ФЭХ, рассчитанные из анализа вольт-амперных характеристик по формулам, представленным в работах [1,2], при напряженности электрического поля $E = 1 \text{ kV/cm}$, показаны в таблице. Наименьшую фоточувствительность демонстрируют пленки $c\text{-In}_2\text{O}_3$. Наиболее важными характеристиками для фотоприемника считаются токовая монохроматическая чувствительность (R^*), рассчитанная квантовая эффективность (η') и фототок (I_{ph}), которые определяются значением I_L . В таком случае наиболее оптимальным из рассмотренных материалов является IGO. Величины обнаружительной способности (D^*) и отношения I_{ph} к I_D (PDCR) могут оказаться не менее важными для фотоприемников в реальных условиях, так как они определяют минимальный детектируемый сигнал и отношение сигнал/шум соответственно. Так, значения D^* и PDCR, на которые оказывает влияние I_D , для IGO заметно меньше, чем для $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

При воздействии УФ-излучения на исследуемые образцы в их объеме появляются неравновесные элек-

ФЭХ пленок IGO, $c-In_2O_3$ и $\epsilon(\kappa)-Ga_2O_3$ при $E = 1 \text{ kV/cm}$, $\lambda = 254 \text{ nm}$ и $P = 1.3 \text{ mW/cm}^2$

Материал	I_{ph} , А	PDCR, a. u.	R^* , А/В	D^* , $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{0.5}/\text{W}$	η' , %
IGO	$2.9 \cdot 10^{-5}$	0.2	14.2	$7.2 \cdot 10^{10}$	$6.9 \cdot 10^3$
$c-In_2O_3$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	4.3	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^9$	0.3
$\epsilon(\kappa)-Ga_2O_3$	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^6$	0.8	$1.1 \cdot 10^{14}$	373.4

троны и дырки, которые под действием внешнего электрического поля разделяются и дрейфуют к контактам. Рассчитанная эффективность сбора носителей заряда характеризуется величиной η' , которая определяется как произведение теоретической квантовой эффективности (η) на коэффициент усиления фоторезистора (Γ). Если принять $\eta = 100\%$, то $\eta' = \Gamma$, что соответствует отношению времени жизни носителей заряда к времени их пролета между контактами [17]. В таком случае величина η' определяется концентрацией V_O и прочих структурных дефектов, способных захватить дырку. Структурных дефектов в $\epsilon(\kappa)-Ga_2O_3$, вероятно, мало из-за наличия буферного слоя и эпитаксиальной технологии роста, что подтверждается низкими значениями I_D и отражается в не самых высоких для Ga_2O_3 значениях η' . Предполагается, что механизм высокой фоточувствительности IGO при $\lambda = 254 \text{ nm}$ основан на биполярной генерации носителей заряда в сформированных областях кубического $\delta-Ga_2O_3$ в матрице $c-In_2O_3$. Кроме того, формирование IGO сопровождается образованием высокой концентрации дефектов [14]; следовательно, значения η' оказались на порядок большими, чем для $\epsilon(\kappa)-Ga_2O_3$, и заметно превосходящими известные результаты [10–13].

Таким образом, в работе были исследованы фотоэлектрические характеристики пленок IGO, выращенных методом HVPE, проведено сопоставление с аналогичными характеристиками пленок $\epsilon(\kappa)-Ga_2O_3$ и $c-In_2O_3$, полученных в близких условиях. Наибольшую фоточувствительность и быстродействие показали пленки IGO. Значения фототока и рассчитанной квантовой эффективности при $E = 1 \text{ kV/cm}$ составили $2.9 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ и $6.9 \cdot 10^3\%$ соответственно, что существенно больше, чем в известной литературе. Значения времени нарастания и спада фотопроводимости для пленок IGO при $U = 2 \text{ V}$ составили 8.4 и 14.7 s соответственно. Для IGO был предложен механизм высокой фоточувствительности.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10043 П).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] 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/abbb45
- [2] D. Kaur, M. Kumar, Adv. Opt. Mater., **9** (9), 2002160 (2021). DOI: 10.1002/adom.202002160
- [3] 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
- [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] Д.А. Алмаев, А.В. Алмаев, В.В. Копьев, В.И. Николаев, А.И. Печников, С.И. Степанов, М.Е. Бойко, П.Н. Бутенко, М.П. Шеглов, Письма в ЖТФ, **48** (22), 24 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.22.53802.19322 [D.A. Almaev, A.V. Almaev, V.V. Kopyev, V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, M.E. Boyko, P.N. Butenko, M.P. Scheglov, Tech. Phys. Lett., **48** (11), 61 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.11.54893.19322].
- [6] В.М. Калыгина, О.С. Киселева, Б.О. Кушнарев, В.Л. Олейник, Ю.С. Петрова, А.В. Цымбалов, ФТП, **56** (9), 928 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.09.53417.9868 [V.M. Kalygina, O.S. Kiselyeva, B.O. Kushnarev, V.L. Oleinik, Yu.S. Petrova, A.V. Tsybalov, Semiconductors, **56** (9), 707 (2022). DOI: 10.21883/SC.2022.09.54139.9868].
- [7] H. Wenckstern, D. Splith, A. Werner, S. Müller, M. Lorenz, M. Grundmann, ACS Comb. Sci., **17** (12), 710 (2015). DOI: 10.1021/acscmbosci.5b00084
- [8] Y.-C. Cheng, S.-P. Chang, C.-P. Yang, S.-J. Chang, Appl. Phys. Lett., **114** (19), 192102 (2019). DOI: 10.1063/1.5086457
- [9] E. Lopez-Aymerich, G. Domenech-Gil, M. Moreno, P. Pellegrino, A. Romano-Rodriguez, Sensors, **21** (10), 3342 (2021). DOI: 10.3390/s21103342
- [10] Z. Zhang, H. Wenckstern, J. Lenzner, M. Lorenz, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett., **108** (12), 123503 (2016). DOI: 10.1063/1.4944860
- [11] U.U. Muazzam, M.S. Raghavan, A.S. Pratiyush, R. Muralidharan, S. Raghavan, D.N. Nath, S.A. Shivashankar, J. Alloys Compd., **828**, 154337 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154337
- [12] F. Zhang, H. Li, M. Arita, Q. Guo, Opt. Mater. Express, **7** (10), 3769 (2017). DOI: 10.1364/OME.7.003769
- [13] S.-P. Chang, L.-Y. Chang, J.-Y. Li, Sensors, **16** (12), 2145 (2016). DOI: 10.3390/s16122145
- [14] N.N. Yakovlev, A.V. Almaev, V.I. Nikolaev, B.O. Kushnarev, A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, A.V. Chikiryaka, R.B. Timashov, M.P. Scheglov, P.N. Butenko, D.A. Almaev, E.V. Chernikov, Mater. Today Commun., **34**, 105241 (2023). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.105241
- [15] D. Shao, L. Qin, S. Sawyer, IEEE Photon. J., **4** (3), 715 (2012). DOI: 10.1109/JPHOT.2012.2195485
- [16] K. Arora, N. Goel, M. Kumar, M. Kumar, ACS Photon., **5** (6), 2391 (2018). DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00174
- [17] А.В. Войцеховский, И.И. Инжин, В.П. Савчин, Н.М. Вакив, Физические основы полупроводниковой фотоэлектроники (Изд. дом Томск. гос. ун-та, Томск, 2013), с. 349–353.