

Фотоэлектрические свойства аморфных пленок Ga_2O_3 , легированных фосфором и селеном

© С.Н. Подзывалов,^{1,2} В.М. Калыгина,¹ А.Б. Лысенко^{1,2}

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

² ООО „Лаборатория оптических кристаллов“,
634040 Томск, Россия
e-mail: cginen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2025 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2025 г.

Принято к публикации 25 сентября 2025 г.

Представлены данные по влиянию селена и фосфора на электрические и фотоэлектрические характеристики пленок оксида галлия. Планарные структуры резистивного типа металл– Ga_2O_3 –металл получены на сапфировых подложках ВЧ-магнетронным напылением, расстояние между Pt-электродами составляло 1 мкм. Исследовано влияние Se и P, а также смеси Se + P на темновые токи и фототоки образцов при воздействии излучений с длиной волны $\lambda = 254$ и 808 нм.

Ключевые слова: оксид галлия, легирование, сапфировая подложка, УФ излучение.

DOI: 10.61011/JTF.2026.01.62046.45-25

Введение

Возросший интерес к использованию широкозонных полупроводников в электронике различного назначения обусловлен их уникальными свойствами. Разработки на основе таких материалов, включая оксид галлия, оказываются особенно многообещающими для будущей силовой электроники. Достижения в этом направлении могут быть использованы в ряде областей, включая эксплуатацию электромобилей, центры обработки данных, в потребительской электронике, секторе космических телекоммуникаций. К настоящему времени разработаны различные технологии получения высококачественных монокристаллов и тонких слоев Ga_2O_3 , найдены способы варьирования проводимости в пределах нескольких порядков $10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [1–6]. Одним из существенных факторов, сдерживающих широкое применение оксида галлия для практических разработок, является отсутствие материала р-типа проводимости, что не позволяет осуществить разработку биполярных приборов. Для решения этой проблемы проводят легирование Ga_2O_3 разными примесями с целью получения мелких акцепторов с концентрацией, достаточной, чтобы компенсировать донорные центры, которые создаются в оксиде галлия как за счет вакансий атомов кислорода, так и за счет неконтролируемых примесей. Нередко опубликованные результаты по поведению примесей в оксиде галлия оказываются противоречивыми. Так, в работе [7] утверждается, что легирование Ga_2O_3 селеном может обеспечить переход к дырочной проводимости. Специальными расчетами показано, что при введении селена в оксид галлия образуется твердый раствор $\beta\text{-Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{Se}_x)_3$. Зона проводимости практически не изменяется; основные изменения наблюдаются в ва-

лентной зоне. Это указывает на существенную роль р-орбиталей селена в формировании зонной структуры валентной зоны твердого раствора. В то же время Зонг с коллегами, используя метод теории функциональной плотности, показал возможность замещения атомами селена в решетке $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ как ионов кислорода, так и ионов галлия [8]. С учетом одинакового количества валентных электронов в атомах кислорода и селена, различия размеров их ионных радиусов и высокой электроотрицательности атомов кислорода, сделан вывод, что атомы селена в оксиде галлия могут быть только эффективными донорами. В работах [9,10] анализируется влияние имплантации ионов фосфора на электрические характеристики эпитаксиальных слоев $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенных MOCVD на сапфировых подложках. Показано, что изменение типа проводимости оксида галлия удастся получить только при использовании средней и высокой доз имплантации ионов фосфора. В большинстве случаев исследования поведения примесей в оксиде галлия проведены расчетными методами и не всегда подтверждаются экспериментом. В настоящей работе мы представляем экспериментальные результаты исследований влияния селена и фосфора на электрические характеристики и чувствительность к УФ и длинноволновому излучению планарных структур резистивного типа на основе пленок Ga_2O_3 .

1. Методика эксперимента

Эксперимент проводился на образцах, представляющих резистивные структуры металл– Ga_2O_3 –металл ($\text{M-Ga}_2\text{O}_3\text{-M}$), сформированные на сапфировых подложках. Пленку оксида галлия толщиной 150–200 нм

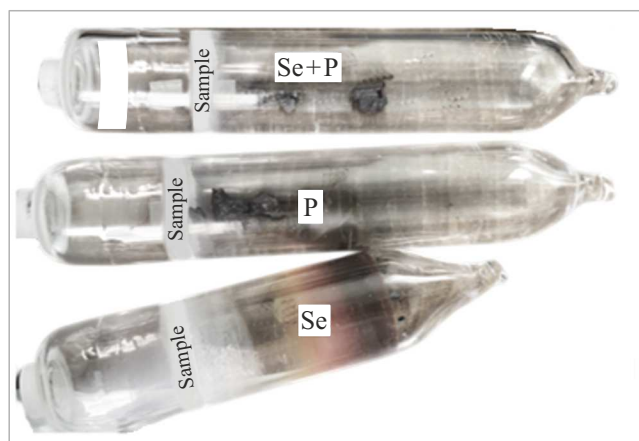


Рис. 1. Фотографии ампул с образцами, в которых проводилось легирование.

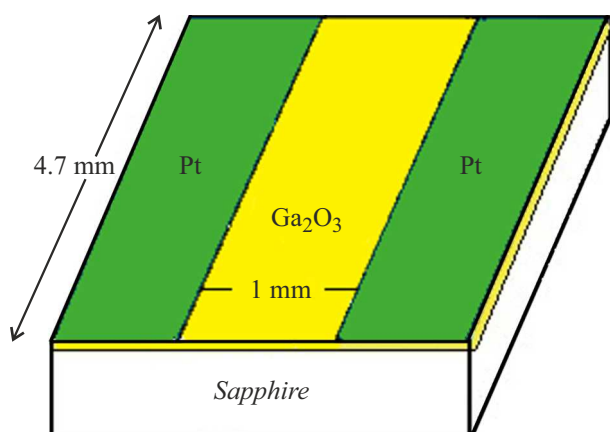


Рис. 2. Вид одного из образцов.

наносили ВЧ-магнетронным напылением. Режим нанесения пленки Ga_2O_3 на сапфировую подложку описан в [11]. Для исследования влияния легирования сапфировые пластины с нанесенными пленками Ga_2O_3 помещали в индивидуальные кварцевые ампулы с последующей откачкой до уровня вакуума 10^{-6} Па и запайкой. Помимо образцов в кварцевые ампулы помещали порошки легирующей примеси: фосфор массой 0.425 г; селен 0.505 г; смесь селена и фосфора составляла 0.505 и 0.42 г соответственно (рис. 1). Размер гранул порошков фосфора и селена равнялся 0.1 и 2 мм соответственно. Запаянные кварцевые ампулы переносили в печь, температура в которой поднималась до 600°C в течение 12 ч. Давление в ампулах в процессе легирования определялось парами испаряемой примеси. При температуре 600°C пластины выдерживали 100 ч и оставляли охлаждаться до комнатной температуры в течение 24 ч.

Глубина диффузии фосфора и селена в пленку Ga_2O_3 определялась методом вторичной ионной масс-спектрографии (GD-Profilер HR) и приведена в работе [12]. Селен равномерно распределяется в пленке

оксида галлия, и его концентрация намного ниже по сравнению с фосфором. Изготовление образцов заканчивалось напылением через трафареты Pt-электродов на поверхность оксидной пленки. Расстояние между платиновыми контактами — 1 мм, длина электродов — 4.7 мм (рис. 2). Ранее было показано, что пленки оксида галлия, полученные на сапфировых подложках ВЧ-магнетронным напылением и не подвергнутые нагреву при высокой температуре, оказываются аморфными [13].

Темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) и ВАХ при воздействии излучения исследовали при комнатной температуре в интервале напряжений $0 \leq V \leq \pm 100$ В с помощью источника-измерителя Keithley 2636A. В качестве источника УФ излучения использовалась криптон-фторовая лампа LEAC-280L с фильтром на 254 нм. Падающая интенсивность излучения равнялась $4.7 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm}^2$. Для измерений фотоэлектрических характеристик в длинноволновом диапазоне использовали лазер с $\lambda = 808$ нм и мощностью 500 мВт с падающей интенсивностью 16 W/cm^2 .

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Темновые ВАХ исследованных образцов описываются линейной зависимостью тока от напряжения и не зависят от полярности напряжения. В структурах М- Ga_2O_3 -М с оксидной пленкой, легированной селеном ($\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Se}$), темновые токи I_D оказываются либо меньше аналогичных величин для образцов на основе нелегированной пленки, либо имеют такие же значения (рис. 3, вставка).

Легирование пленок оксида галлия фосфором приводит к росту темновых токов на порядок по сравнению с I_D для нелегированных структур. Введение селена

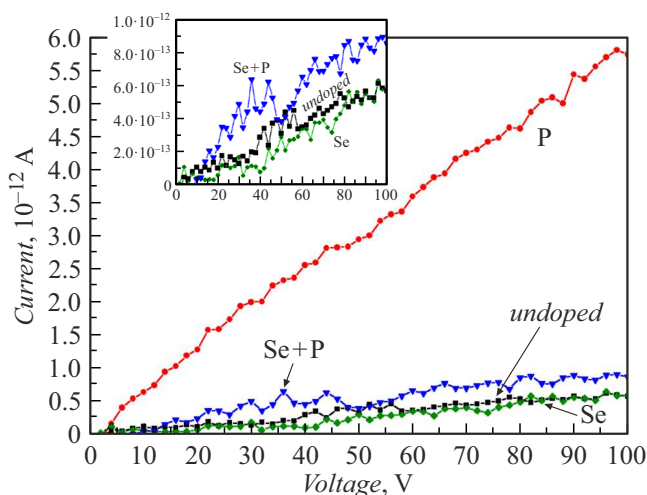


Рис. 3. ВАХ структур в отсутствие УФ излучения; на вставке в более подробном масштабе показаны ВАХ для образцов с нелегированной пленкой оксида галлия, легированной Se и легированной смесью Se + P.

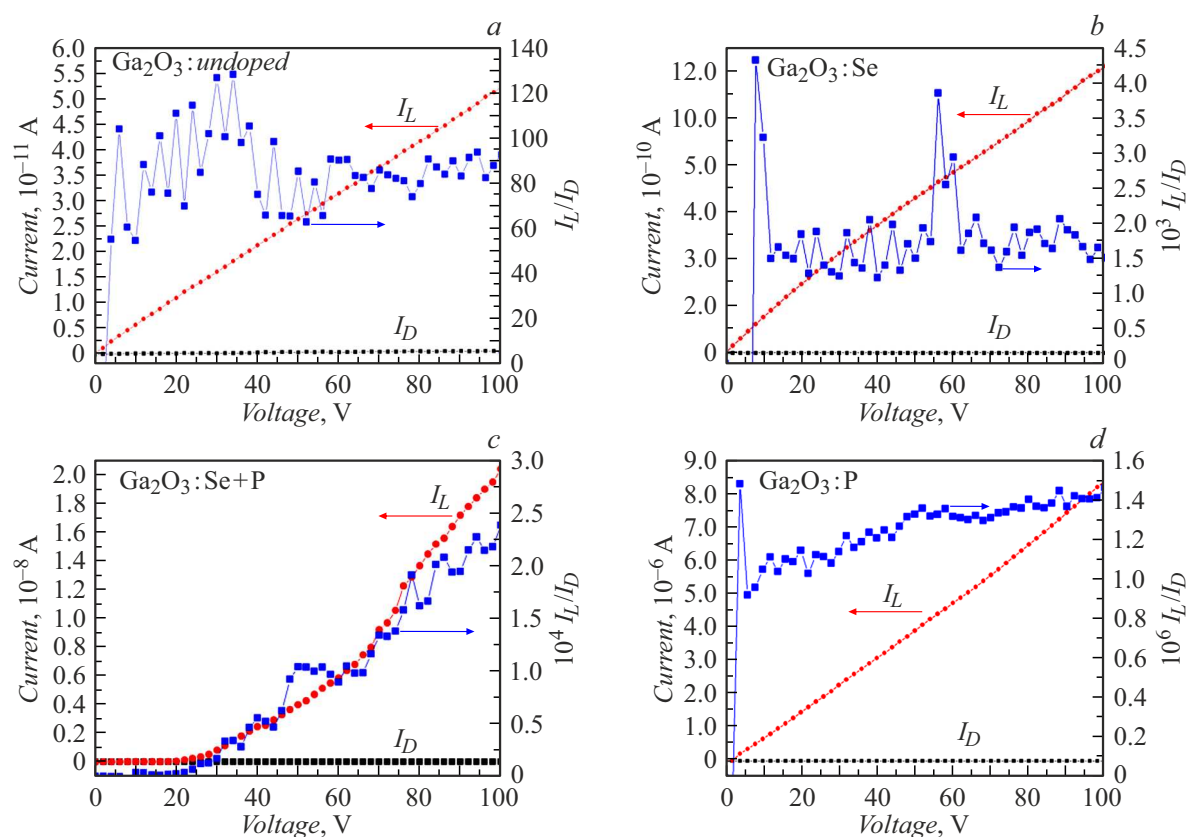


Рис. 4. Темновые и световые ВАХ образцов с нелегированной (а) и легированными пленками оксида галлия (b–d); $\lambda = 254 \text{ nm}$; I_D — темновой ток; I_L — ток во время действия излучения.

Некоторые характеристики структур $\text{Pt}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Pt}$

Образец	I_D , А (100 В)	I_L , А (100 В)	I_L/I_D	R , А/В	D^* , Jones
Ga_2O_3	$5.7 \cdot 10^{-13}$	$5.2 \cdot 10^{-11}$	$9.1 \cdot 10^1$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^8$
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Se}$	$5.8 \cdot 10^{-13}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$7.6 \cdot 10^3$	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{10}$
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Se} + \text{P}$	$8.6 \cdot 10^{-13}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^4$	$9.1 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{11}$
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{13}$

практически не влияет на темновой ток, в то время как при совместном легировании фосфором и селеном токи незначительно возрастают (рис. 3). В таблице приведены значения темновых токов при напряжении 100 В.

На рис. 4 приведены ВАХ структур без и при воздействии излучения с $\lambda = 254 \text{ nm}$. Наибольшие значения токов при освещении (I_L) получены для структур с пленкой оксида галлия, легированной фосфором. Значения токов I_L при напряжении 100 В и отношения I_L/I_D приведены в таблице.

Отношения I_L/I_D (контраст) в структурах $\text{Pt}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Pt}$ и $\text{Pt}-\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Se}-\text{Pt}$ практически не зависят от напряжения, тогда как в образцах с оксидной пленкой, содержащей фосфор, отношение I_L/I_D увеличивается с повышением напряжения (рис. 4, c, d). В структурах с пленкой $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$ величина

отклика R повышается на пять порядков по сравнению с нелегированными образцами, тогда как в образцах с пленкой $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Se}$ отклик увеличивается на один порядок (см. таблицу). Таким образом, легирование фосфором можно рассматривать как способ повышения чувствительности к УФ излучению пленок оксида галлия, полученных наиболее простым способом.

Несмотря на большие темновые токи по сравнению с остальными образцами, структуры $\text{Pt}-\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}-\text{Pt}$ обнаруживают максимальные значения отклика R и эффективной обнаружительной способности D^* (см. таблицу). Значения R и D^* рассчитывали по формулам, приведенным в работах [14–16]. Совместное введение в оксидную пленку селена и фосфора снижает влияние P на чувствительность к УФ исследованных образцов. Отношения I_L/I_D увеличиваются с повышением напря-

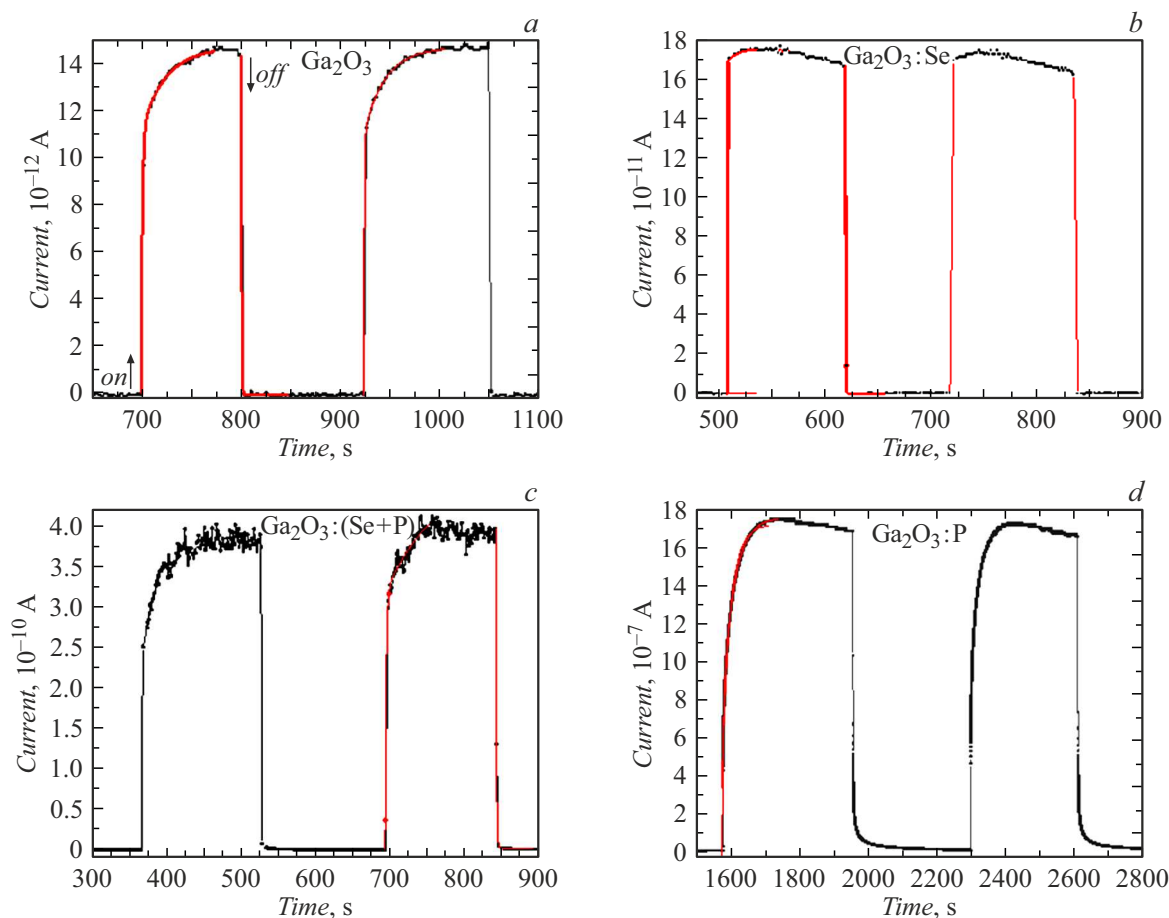


Рис. 5. Временные профили изменения тока при включении и выключении излучения с $\lambda = 254$ nm; напряжение на структуре — 20 V.

жения только в образцах с пленками оксида галлия, содержащими фосфор (рис. 4, c, d). Во всех структурах после выключения УФ практически отсутствовала остаточная фотопроводимость.

Легирование оказывает влияние на временные характеристики исследованных образцов. Введение легирующей примеси приводит к образованию дополнительных дефектов в оксидной пленке и захвату электронов на них. При УФ излучении фототок обусловлен переходом электронов как из валентной зоны (E_v) в зону проводимости (E_c), так и генерацией электронов с ловушечных центров в E_c . На рис. 5 приведены кривые зависимости изменения тока (I) во времени (t) при включении и выключении источника излучения с $\lambda = 254$ nm при напряжении на структуре 20 V.

Из сравнения кривых на рис. 5 можно сделать вывод, что в структурах на основе легированных пленок оксида галлия наблюдается более быстрое нарастание фототока при включении УФ по сравнению с образцами с пленками Ga_2O_3 . Структуры с пленкой $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$, обнаруживающие максимальный отклик, имеют более длительные времена снижения фототока после выключения УФ излучения.

Влияние фосфора на свойства структур металл– $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$ –металл можно объяснить с учетом того, что P_2O_5 является хорошим стеклообразователем [17]. Предполагается, что в результате взаимодействия фосфора с кислородом в решетке оксида галлия возрастает концентрация глубоких вакансий кислорода V_O . При воздействии ультрафиолета кислородные вакансии ионизируются, создаются ионы V_O^{2+} , а в зоне проводимости появляется дополнительный вклад в отклик структур помимо межзонной генерации [18,19]. Наличие потенциального барьера при захвате электронов на эти уровни в процессе рекомбинации приводит к повышению времени релаксации тока после выключения излучения [18].

Предположение о большой концентрации ловушек в $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$ подтверждается данными, полученными при воздействии на структуры излучения с $\lambda = 808$ nm (1.53 eV). Чувствительность структур к длинноволновому излучению объясняется наличием ловушечных центров в запрещенной зоне оксида галлия. Различия между темновыми токами и токами в присутствии излучения с $\lambda = 808$ nm определяются введенной примесью (рис. 6).

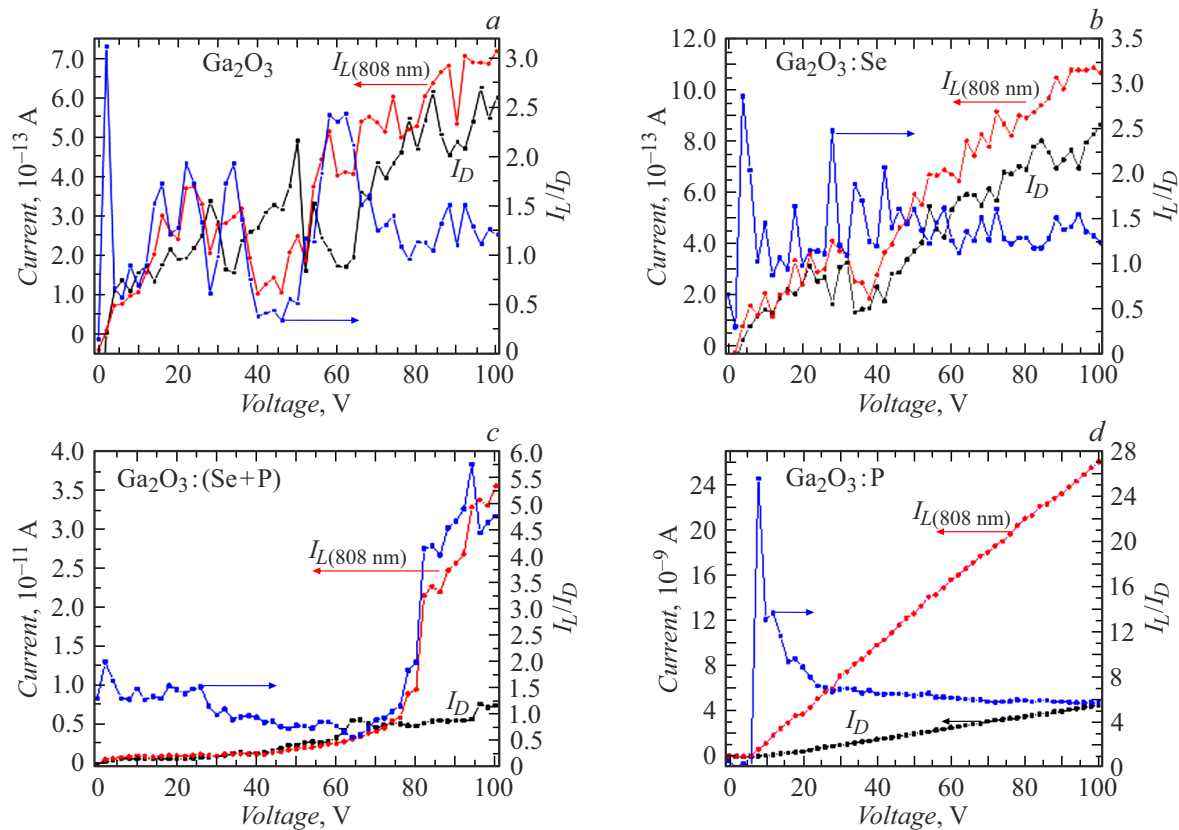


Рис. 6. Темновые и световые ВАХ образцов с нелегированной (а) и легированными пленками оксида галлия (b–d); $\lambda = 808 \text{ nm}$.

Образцы с нелегированными пленками оксида галлия практически не реагировали на излучение с $\lambda = 808 \text{ nm}$ в интервале напряжений от 0 до 100 В. В структурах с пленками, содержащими селен, отношения I_L/I_D увеличивались при $V \geq 70 \text{ V}$ (рис. 6, b, c). Наибольшее влияние длинноволнового излучения наблюдалось в образцах с пленкой $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$. Но, в отличие от поведения в УФ диапазоне, отношения I_L/I_D снижались с повышением напряжения на структурах (рис. 5, d). Эффект объясняется ростом темновых токов в таких структурах по сравнению с нелегированными образцами, о чем сказано выше (см. таблицу). В то же время известно, что в видимом и ближнем ИК диапазоне оксид галлия обнаруживает высокий коэффициент пропускания, и поглощение на длине волны $\lambda = 808 \text{ nm}$ оказывается низким.

На основании полученных данных сделан вывод, о том, что фосфор в Ga_2O_3 создает большую концентрацию донорных центров в отличие от заключений, сделанных в работах [9,10]. В результате темновой ток в структурах с пленкой $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$ на четыре порядка выше по сравнению с I_D в образцах с нелегированной пленкой оксида галлия. Большие значения фототока при $\lambda = 254 \text{ nm}$, по-видимому, обусловлены не только переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости E_c , но и генерацией электронов с ловушечных центров в E_c . Учитывая сложную структуру кристаллической решетки Ga_2O_3 , предполагаем, что

атомы фосфора могут взаимодействовать с кислородом как в октаэдрической, так и в тетраэдрической конфигурациях, что может приводить к появлению дефектов с различными энергетическими уровнями. При воздействии излучения с $\lambda = 808 \text{ nm}$ фототок в структуры металл– $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$ –металл появляется за счет возбуждения электронов с ловушечных центров, локализованных на энергетических уровнях $E_t \leq E_c - 1.5 \text{ eV}$. Учитывая расчетные данные, приведенные в [9], предполагаем, что в пленках $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$ могут формироваться локальные центры с энергиями активации больше $E_c - 1.5 \text{ eV}$. Возбуждение электронов из этих ловушек помимо межзонной генерации обеспечивает дополнительный фототок в УФ диапазоне.

Заключение

Проведено сравнение электрических и фотозлектрических характеристик нелегированных и легированных селеном и фосфором пленок оксида галлия. Легирование селеном практически не изменяет темновые токи структур металл– Ga_2O_3 –металл и на два порядка увеличивает чувствительность к излучению с $\lambda = 254 \text{ nm}$ по сравнению с нелегированными слоями оксида галлия. В структурах с пленками $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}$ чувствительность к излучению с $\lambda = 254 \text{ nm}$ на 4–5 порядков выше относи-

тельно тонких слоев Ga_2O_3 . Легирование оксида галлия фосфором можно рассматривать как способ повышения чувствительности к УФ излучению пленок оксида галлия, полученных ВЧ-магнетронным распылением.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, S. Yamakoshi. Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 1202A2 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.1202A2
- [2] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda. Appl. Phys. Lett., **103**, 041910 (2013). DOI: 10.1063/1.4816759
- [3] N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido. Phys. Status Solidi C, **4**, 2310 (2007). DOI: 10.1002/pssc.200674884
- [4] K.D. Leedy, K.D. Chabak, V. Vasilyev, D.C. Look, J.J. Boeckl, J.L. Brown, S.E. Tetlak, A.J. Green, N.A. Moser, A. Crespo, D.B. Thomson, R.C. Fitch, J.P. McCandless, G.H. Jessen. Appl. Phys. Lett., **111**, 012103 (2017). DOI: 10.1063/1.4973812
- [5] K. Goto, K. Konishi, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Monemar, M. Higashiwaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi. Thin Solid Films, **666**, 182 (2018). DOI: 10.1016/j.tsf.2018.10.001
- [6] S.-H. Han, A. Mauze, E. Ahmadi, T. Mates, Y. Oshima, J.S. Speck. Semicond. Sci. Technol., **33**, 045001 (2018). DOI: 10.1088/1361-6641/aaaf5d
- [7] X. Liu, C.-K. Tan. AIP Advances, **9**, 125204 (2019). DOI: 10.1063/1.5127854
- [8] H. Song, Z. Xie, Y. Liao, Y. Wang, C.-K. Tan. J. Electron. Mater., **53**, 6282 (2024). DOI: 10.1007/s11664-024-11292-6
- [9] R.H. Horng, X.-Y. Tsai, F.-G. Tarntair, J.-M. Shieh, S.-H. Hsu, J.P. Singh, G.-C. Su, P.-L. Liu. Mater. Today Advances, **20**, 100436 (2023). DOI: 10.1016/j.mtadv.2023.100436
- [10] C.-Y. Huang, X.-Y. Tsai, F.-G. Tarntair, C. Langpoklakpam, T.S. Ngo, P.-J. Wang, Y.-C. Kao, Y.-K. Hsiao, N. Tumilty, H.-C. Kuo, T.-L. Wu, C.-L. Hsiao, R.-H. Horng. Mater. Today Advances, **22**, 100499 (2024). DOI: 10.1016/j.mtadv.2024.100499
- [11] V.M. Kalygina, A.V. Tsybalov, P.M. Korusenko, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin. Crystals, **14**, 268 (2024). DOI: 10.3390/cryst14030268
- [12] S. Podzyvalov, V. Kalygina, N. Yudin, E. Slyunko, M. Zinovev, V. Kuznetsov, L. Shaimerdenova, H. Baalbaki. Phys. Status Solidi A, **222**, 2400844 (2025). DOI: 10.1002/pssa.202400844
- [13] V.M. Kalygina, A.V. Tsybalov, A. Almaev, B.O. Kushnarev, V.L. Oleinik, J.V. Petrova, P.A. Yunin. IEEE Sensors J., **23**(14), 15530 (2023). DOI: 10.1109/JSEN.2023.3284412
- [14] X. Chen, F. Ren, S. Gu, J. Ye. Photon. Res., **7**, 381 (2019). DOI: 10.1364/PRJ.7.000381
- [15] C. Borelli, A. Bosio, A. Parisini, M. Pavesi, S. Vantaggio. Mater. Sci. Eng. B, **286**, 116056 (2022). DOI: 10.1016/j.mseb.2022.116056
- [16] M. He, Q. Zeng, L. Ye. Crystals, **13**, 1434 (2023). DOI: 10.3390/cryst13101434
- [17] Д.Ю. Кручинин, Е.П. Фарафонтowa. *Физическая химия стеклообразного состояния*: учебное пособие (Изд-во Уральского ун-та, Екатеринбург, 2021)
- [18] H. Zhou, L. Cong, J. Ma, B. Li, M. Chen, H. Xu, Y. Liu. J. Mater. Chem. C, **7**, 13149 (2019). DOI: 10.1039/C9TC05159G
- [19] Y. Liu, C. Peng, C. Liu, C. Yu, J. Guo, Y. Chang, Y. Zhao. Coatings, **14**, 1204 (2024). DOI: 10.3390/coatings14091204