09

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 mm. 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 nm.

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 $10^{16}-10^{20}\,cm^{-3}$ [1–6]. Одним из существенных факторов, сдерживающих широкое применение оксида галлия для практических разработок, является отсутствие материала p-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 β-$Ga_2(O_{1-x}Se_x)_3$. Зона проводимости практически не изменяется; основные изменения наблюдаются в валентной зоне. Это указывает на существенную роль p-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 β-Ga_2O_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 β-Ga_2O_3, выращенных MOCVD на сапфировых подложках. Показано, что изменение типа проводимости оксида галлия удается 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 (M$-Ga_2O_3-$M), сформированные на сапфировых подложках. Пленку оксида галлия толщиной 150–200 nm

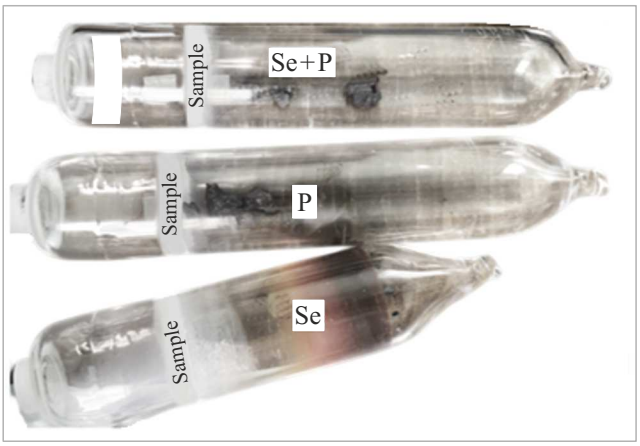

Рис. 1. Фотографии ампул с образцами, в которых проводилось легирование.

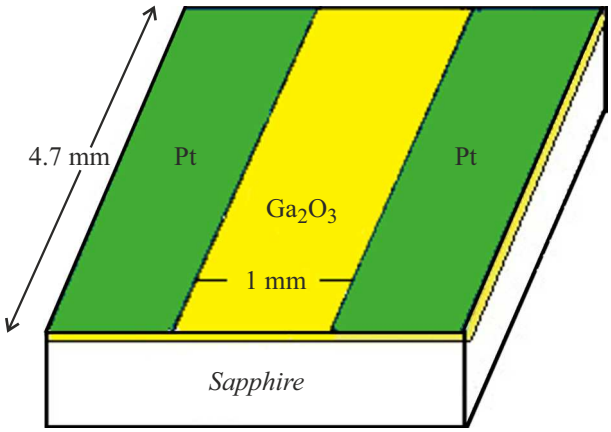

Рис. 2. Вид одного из образцов.

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} Pa и запайкой. Помимо образцов в кварцевые ампулы помещали порошки легирующей примеси: фосфор массой 0.425 g; селен 0.505 g; смесь селена и фосфора составляла 0.505 и 0.42 g соответственно (рис. 1). Размер гранул порошков фосфора и селена равнялся 0.1 и 2 mm соответственно. Запаянные кварцевые ампулы переносили в печь, температура в которой поднималась до 600 °C в течение 12 h. Давление в ампулах в процессе легирования определялось парами испаряемой примеси. При температуре 600 °C пластины выдерживали 100 h и оставляли охлаждаться до комнатной температуры в течение 24 h.

Глубина диффузии фосфора и селена в пленку Ga_2O_3 определялась методом вторичной ионной масс-спектроскопии (GD-Profiler 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 mm, длина электродов — 4.7 mm (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 $0 \leq V \leq \pm 100$ V с помощью источника-измерителя Keithley 2636A. В качестве источника УФ излучения использовалась криптон-фторовая лампа LEAC-280L с фильтром на 254 nm. Падающая интенсивность излучения равнялась $4.7 \cdot 10^{-2}$ W/cm^2. Для измерений фотоэлектрических характеристик в длинноволновом диапазоне использовали лазер с $\lambda = 808$ nm и мощностью 500 mW 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 $M-Ga_2O_3-M$ с оксидной пленкой, легированной селеном ($Ga_2O_3:Se$), 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

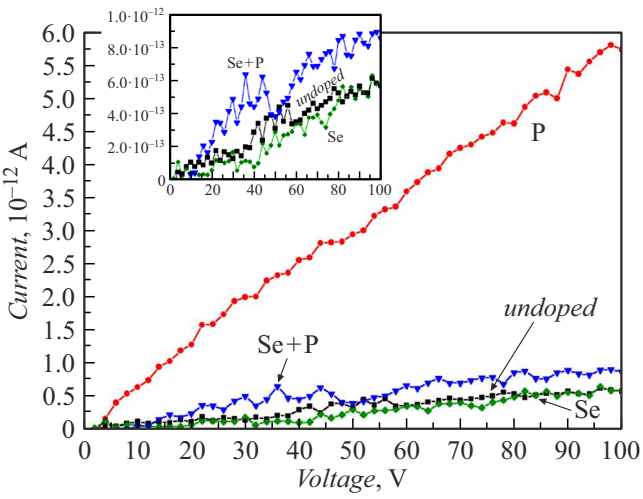

Рис. 3. ВАХ структур в отсутствие УФ излучения; на вставке в более подробном масштабе показаны ВАХ для образцов с нелегированной пленкой оксида галлия, легированной Se и легированной смесью Se + P.

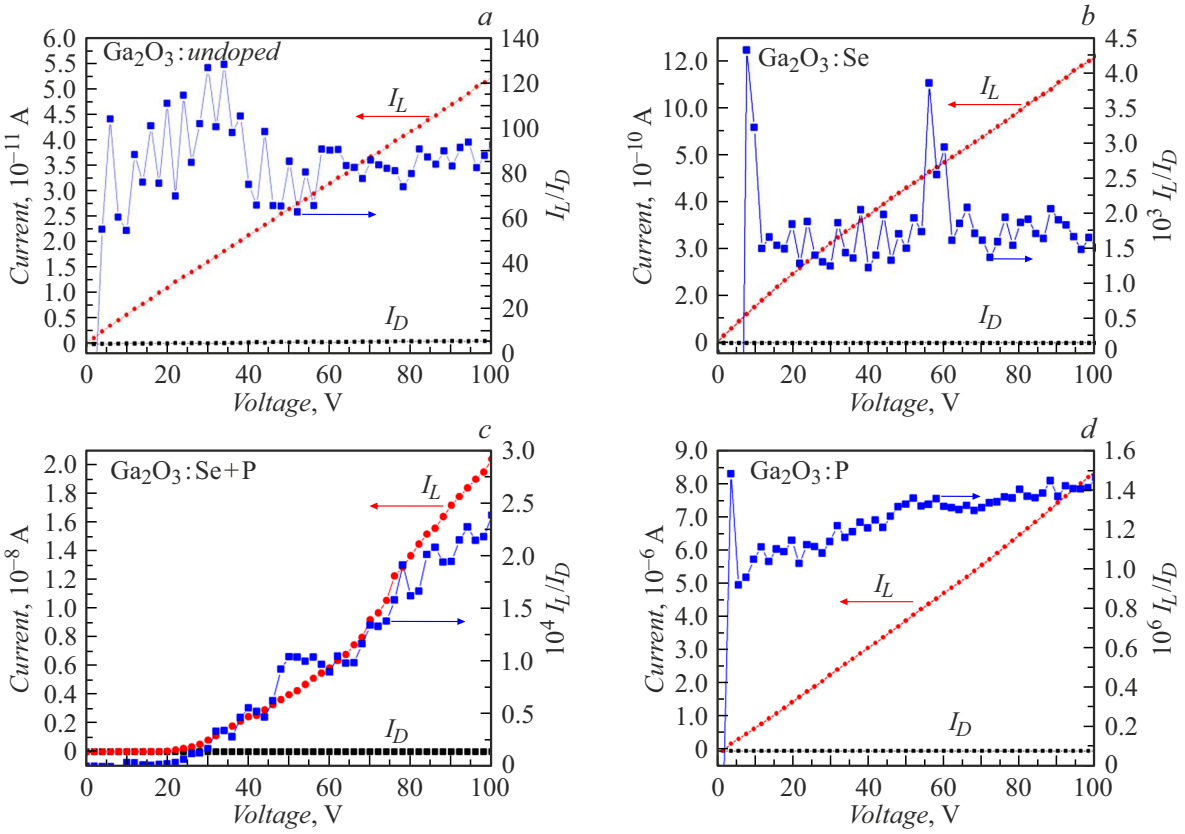

Рис. 4. Темновые и световые ВАХ образцов с нелегированной (*a*) и легированными пленками оксида галлия (*b–d*); $\lambda = 254$ nm; I_D — темновой ток; I_L — ток во время действия излучения.

Некоторые характеристики структур $Pt-Ga_2CO_3-Pt$

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

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 V.

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

Отношения I_L/I_D (контраст) в структурах $Pt-Ga_2O_3-Pt$ и $Pt-Ga_2O_3:Se-Pt$ 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 $Ga_2O_3:P$ величина отклика R повышается на пять порядков по сравнению с нелегированными образцами, тогда как в образцах с пленкой $Ga_2O_3:Se$ 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 $Pt-Ga_2O_3:P-Pt$ 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-

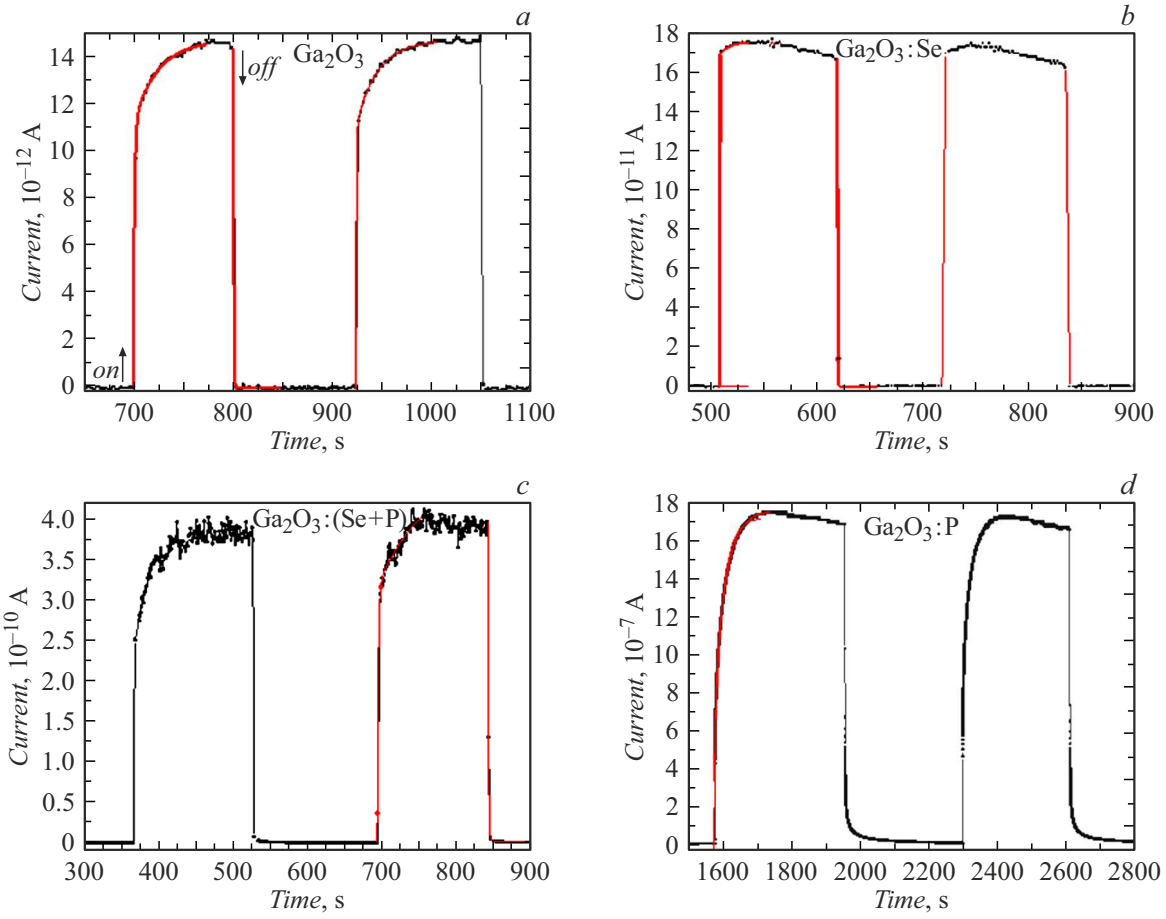

Рис. 5. Временны́е профили изменения тока при включении и выключении излучения с $\lambda = 254$ nm; напряжение на структуре — 20 V.

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 Ga_2O_3 : P, обнаруживающие максимальный отклик, имеют более длительные времена снижения фототока после выключения УФ излучения.

Влияние фосфора на свойства структур металл–Ga_2O_3 : 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_0. При воздействии ультрафиолета кислородные вакансии ионизуются, создаются ионы V_0^{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 Ga_2O_3 : 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).

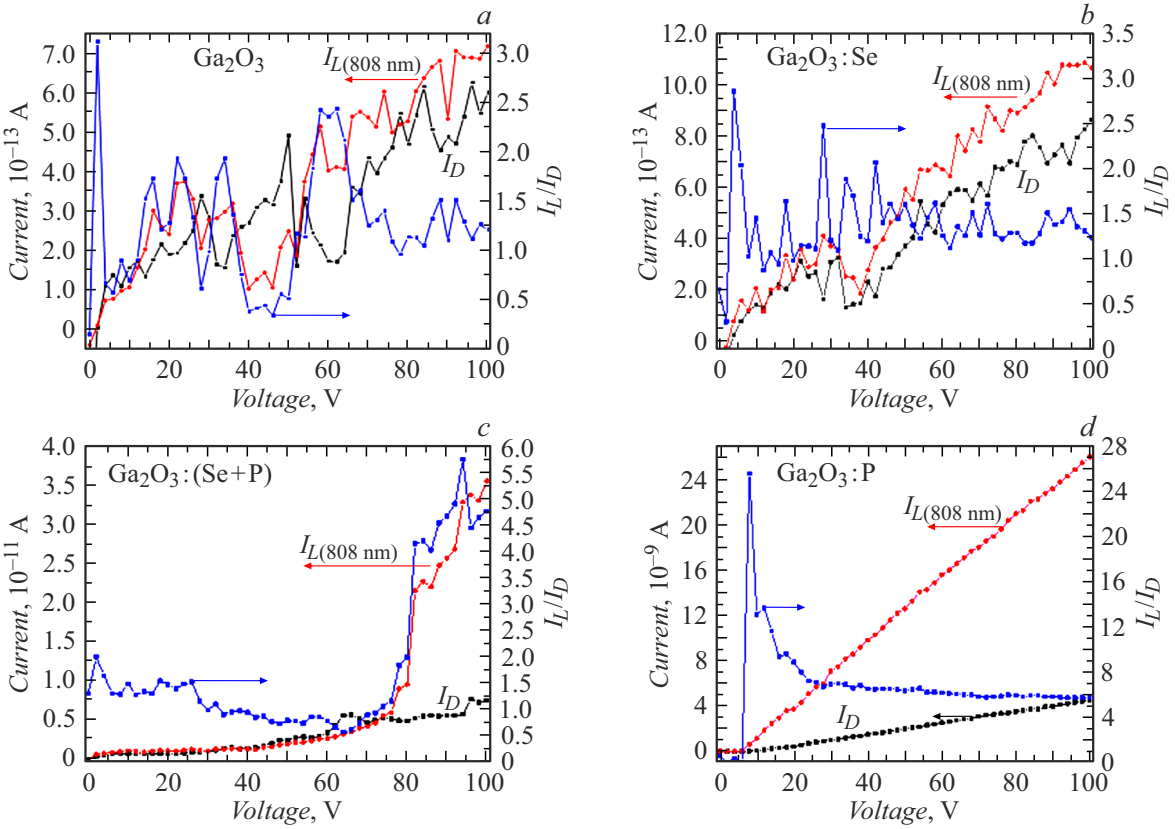

Рис. 6. Темновые и световые ВАХ образцов с нелегированной (a) и легированными пленками оксида галлия (b–d); $\lambda = 808$ nm.

Образцы с нелегированными пленками оксида галлия практически не реагировали на излучение с $\lambda = 808$ nm в интервале напряжений от 0 до 100 V. В структурах с пленками, содержащих селен, отношения I_L/I_D увеличивались при $V \geq 70$ V (рис. 6, b, c). Наибольшее влияние длинноволнового излучения наблюдалось в образцах с пленкой Ga_2O_3: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 диапазонах оксид галлия обнаруживает высокий коэффициент пропускания, и поглощение на длине волны $\lambda = 808$ 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 Ga_2O_3:P на четыре порядка выше по сравнению с I_D в образцах с нелегированной пленкой оксида галлия. Большие значения фототока при $\lambda = 254$ 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 $\lambda = 808$ nm фототок в структуры металл–Ga_2O_3:P–металл появляется за счет возбуждения электронов с ловушечных центров, локализованных на энергетических уровнях $E_t \leq E_c$ — 1.5 eV. Учитывая расчетные данные, приведенные в [9], предполагаем, что в пленках Ga_2O_3:P могут формироваться локальные центры с энергиями активации больше E_c — 1.5 eV. Возбуждение электронов из этих ловушек помимо межзонной генерации обеспечивает дополнительный фототок в УФ диапазоне.

Заключение

Проведено сравнение электрических и фотоэлектрических 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 $\lambda = 254$ nm по сравнению с нелегированными слоями оксида галлия. В структурах с пленками Ga_2O_3:P чувствительность к излучению с $\lambda = 254$ 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. Tsymbalov, 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. Tsymbalov, 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. Фарафонтова. *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