

Структура и свойства пленок оксида галлия, полученных высокочастотным магнетронным напылением

© В.М. Калыгина, Т.З. Лыгденова, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, А.В. Цымбалов, Т.М. Яскевич

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

E-mail: Kalygina@ngs.ru

(Получена 26 апреля 2018 г. Принята к печати 1 октября 2018 г.)

Исследованы свойства пленок оксида галлия, полученных высокочастотным магнетронным распылением мишени β -Ga₂O₃ с осаждением на сапфировую подложку. После нанесения пленки оксида галлия оказываются поликристаллическими, содержат кристаллиты α - и β -фазы. Воздействие кислородной плазмой не приводит к появлению новых кристаллитов, но в несколько раз увеличивает их средний размер в плоскости подложки. После отжига при 900°C размер кристаллитов увеличивается в 2 раза по сравнению с пленкой без отжига. Пленки, не подвергнутые термическому отжигу, обладают большим сопротивлением при 20°C. В интервале 50–500°C проводимость образцов (G) слабо зависит от температуры T и увеличивается по экспоненциальному закону при дальнейшем повышении T с энергией активации 0.7–1.0 эВ. После отжига пленок в аргоне при 900°C (30 мин) участок резкого роста G начинается при $T \approx 350^\circ\text{C}$. На кривой зависимости $\ln G$ от $1/T$ наблюдается максимум в интервале 470–520°C, который сменяется участком спада проводимости при более высоких температурах. Необычный вид температурной зависимости проводимости после отжига связан с изменением структуры и фазового состава поликристаллической пленки оксида галлия и, возможно, с эффектами на поверхности. Структуры, полученные на диэлектрической подложке, оказываются солнечно-слепыми в видимом диапазоне длин волн и чувствительными к воздействию излучения в ультрафиолетовом диапазоне (222 нм).

DOI: 10.21883/FTP.2019.03.47296.8901

1. Введение

В зависимости от метода и условий получения тонкие пленки металлооксидных материалов могут быть монокристаллическими, поликристаллическими либо аморфными. Поэтому изучение электрических свойств, оптических характеристик таких пленок в сочетании с их структурой сопряжено со значительными трудностями.

Существует несколько подходов к описанию структуры, фазового состава, поведения дефектов и примесей в оксидных пленках включая Ga₂O₃. С этим вопросом тесно связан механизм проводимости моно- и поликристаллических тонких слоев этих материалов. При исследовании оксида галлия, например, особый интерес и дискуссию вызывает влияние кислорода, водорода, марганца и ряда других элементов на электрические, оптические и магнитные свойства пленок. Сложность решения проблемы обусловлена зависимостью свойств пленок от способов получения и последующих технологических процессов. Нередко результаты исследований одних и тех же металлооксидных материалов оказываются противоречивыми.

2. Методика эксперимента

В данном сообщении обсуждаются результаты исследований пленок оксида галлия, полученных высокочастотным (ВЧ) магнетронным напылением. Пленки толщиной 150–200 нм наносили при магнетронном распылении мишени Ga₂O₃ (99.9999%) на ненагретые сапфи-

ровые подложки на установке AUTO-500 (производитель Edwards) в газовой смеси Ar/O₂. Концентрация кислорода в смеси поддерживалась равной (56.1 ± 0.5) об%. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 70 мм. Давление в камере во время напыления составляло $7 \cdot 10^{-3}$ мбар.

После нанесения оксида галлия подложку с пленкой делили на три части. Одну часть оставляли без обработки; другую подвергали обработке в кислородной плазме при 50°C в течение 20 мин; третью часть отжигали в аргоне 30 мин при температуре 900°C. Структуру и фазовый состав пленок оксида галлия определяли методом рентгеновского дифракционного анализа (РДА) с использованием установки Lab-X XRD 6000 Shimadzu X-ray diffractometer. Анализ поверхности напыленных пленок проводился с помощью атомно-силового микроскопа „Solver HV“.

3. Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, пленки, полученные при вышеописанных условиях и не подвергнутые отжигу при высокой температуре, оказываются поликристаллическими, содержат кристаллиты α - и β -фаз оксида галлия (рис. 1, а).

Атомы кислорода являются необходимым „строительным материалом“ при образовании кристаллитов различных металлооксидных соединений. Концентрация кислорода в пленке растущего оксида определяет его структуру, химический состав, электрические и опти-

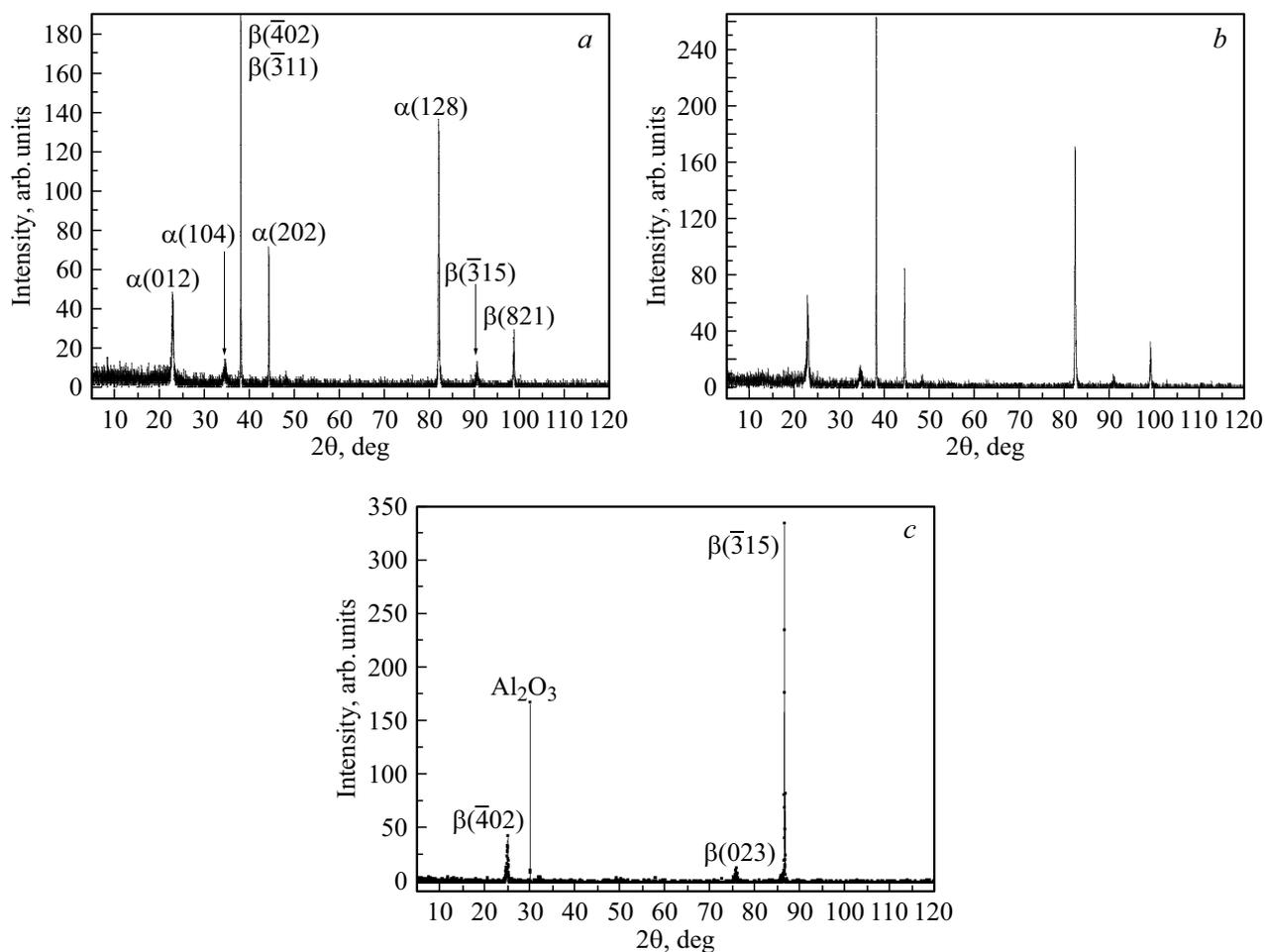


Рис. 1. Спектры РДА пленок оксида галлия: *a* — без отжига; *b* — без отжига, но с обработкой в кислородной плазме; *c* — после отжига в аргоне при 900°C.

ческие свойства. В связи с этим полученные пленки подвергали обработке в кислородной плазме. Из сопоставления спектров РДА на рис. 1, *a* и *b* следует, что воздействие кислородной плазмы не приводит к возникновению кристаллитов с новыми ориентациями, наблюдается лишь увеличение в 1.5 раза рефлексов от кристаллитов, сформировавшихся при напылении пленки оксида галлия. Эти результаты отличаются от данных, полученных ранее для пленок, нанесенных термическим испарением порошка Ga₂O₃ на сапфировые и полупроводниковые подложки, а также выращенных на эпитаксиальных слоях GaAs методом фотостимулированного анодирования [1,2].

После отжига в аргоне при 900°C в течение 30 мин в пленке исчезают кристаллиты α-фазы и остаются кристаллиты β-фазы с разными кристаллографическими плоскостями (рис. 1, *c*).

Поликристаллическая структура пленок оксида галлия, не подвергнутых каким-либо обработкам, подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 2). Средний размер кристаллитов составляет 40 нм (рис. 2, *c*).

На рис. 3 приведены двумерные и трехмерные изображения поверхности оксидной пленки без отжига при высокой температуре, но после обработки в кислородной плазме. В результате воздействия кислородной плазмы мелкие кристаллиты объединяются в крупные зерна, размеры которых достигают 200 нм (рис. 3, *c*).

При латеральном росте кристаллитов после обработки в кислородной плазме их средняя высота снижается с 13.5 до 8 нм.

После отжига в аргоне при 900°C оксидная пленка содержит кристаллиты, средний размер которых составляет 90–100 нм (рис. 4).

Измерения электрических и фотоэлектрических характеристик проводили на образцах планарной конструкции (рис. 5). Изготовление образцов включало несколько операций: формирование на сапфировой подложке платиновых электродов и п-образного нагревателя с помощью фотолитографии; напыление пленки Ga₂O₃ с последующим отжигом в аргоне при 900°C; формирование оксидной пленки методом взрывной фотолитографии; резка подложки на отдельные чипы размером 1.4 × 1.4 мм²; распайка образцов на кристалл-

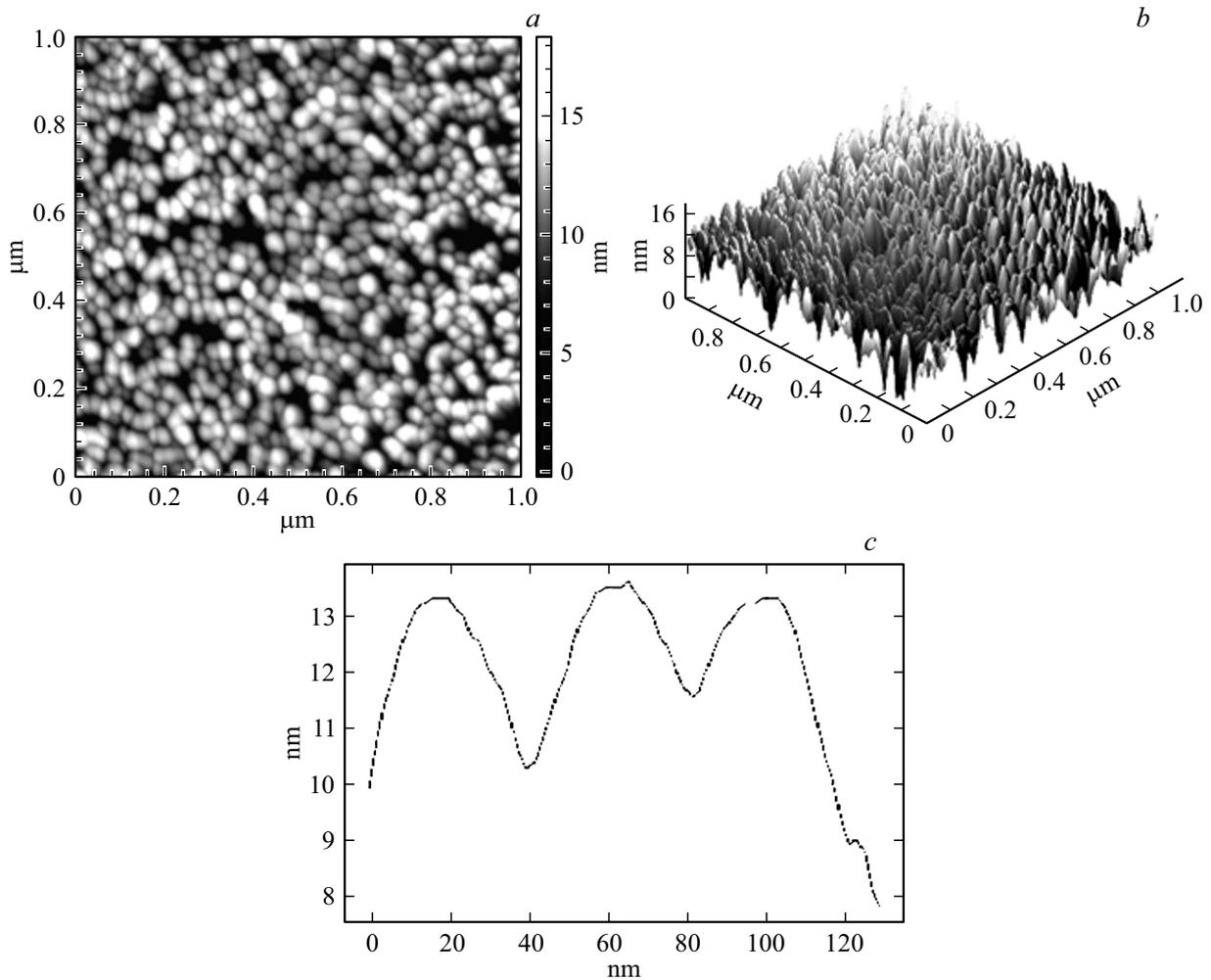


Рис. 2. Поверхность оксидной пленки, не подвергнутой высокотемпературному отжигу и воздействию кислородной плазмы: *a* — двумерное изображение, *b* — трехмерное, *c* — размер кристаллитов (профиль рельефа).

держатель. Схематическое изображение образца приведено на рис. 5. Расстояние между электродами составляло $2.5 \cdot 10^{-2}$ см, площадь пленки между электродами — $1.56 \cdot 10^{-3}$ см².

Пленки, полученные на сапфировых подложках и не подвергнутые термическому отжигу, обладали сопротивлением $\sim (10^9 - 10^{10})$ Ом. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) таких образцов измеряли на автоматизированном комплексе, состоящем из измерительного прибора Keithley 2410 и компьютера. ВАХ описываются линейной зависимостью тока от напряжения в интервале электрических полей $10^3 - 10^4$ В/см.

Температурную зависимость сопротивления образцов в широком интервале температур измеряли на специализированном комплексе, предназначенном для исследований электрических и сенсорных характеристик устройств на основе металлооксидных соединений. Используемая установка позволяла устанавливать и поддерживать заданные температуру и относительную влажность в измерительной камере, в которую одновременно помещали четыре образца. Относительная

влажность (RH) в измерительной камере при всех температурах поддерживалась постоянной с помощью специального устройства и в наших экспериментах равнялась 32–34%.

На рис. 6 приведены температурные зависимости проводимости образцов без отжига и после отжига при 900°C. В интервале 50–500°C проводимость образцов (G) слабо зависит от температуры T и увеличивается по экспоненциальному закону при дальнейшем повышении температуры (рис. 6, *a*). Энергия активации роста проводимости в области высоких температур составляет 0.7–1.0 эВ.

После отжига пленок оксида галлия в аргоне в течение 30 мин при 900°C участок резкого роста проводимости на температурной зависимости $G(1/T)$ смещается в область более низких температур и начинается при $T \approx 350^\circ\text{C}$. Энергия активации увеличения G с повышением температуры для большей части образцов составляет 0.3–0.5 эВ. На кривой зависимости G от $1/T$ наблюдается максимум в интервале 470–520°C, который сменяется участком спада проводимости при более высоких температурах.

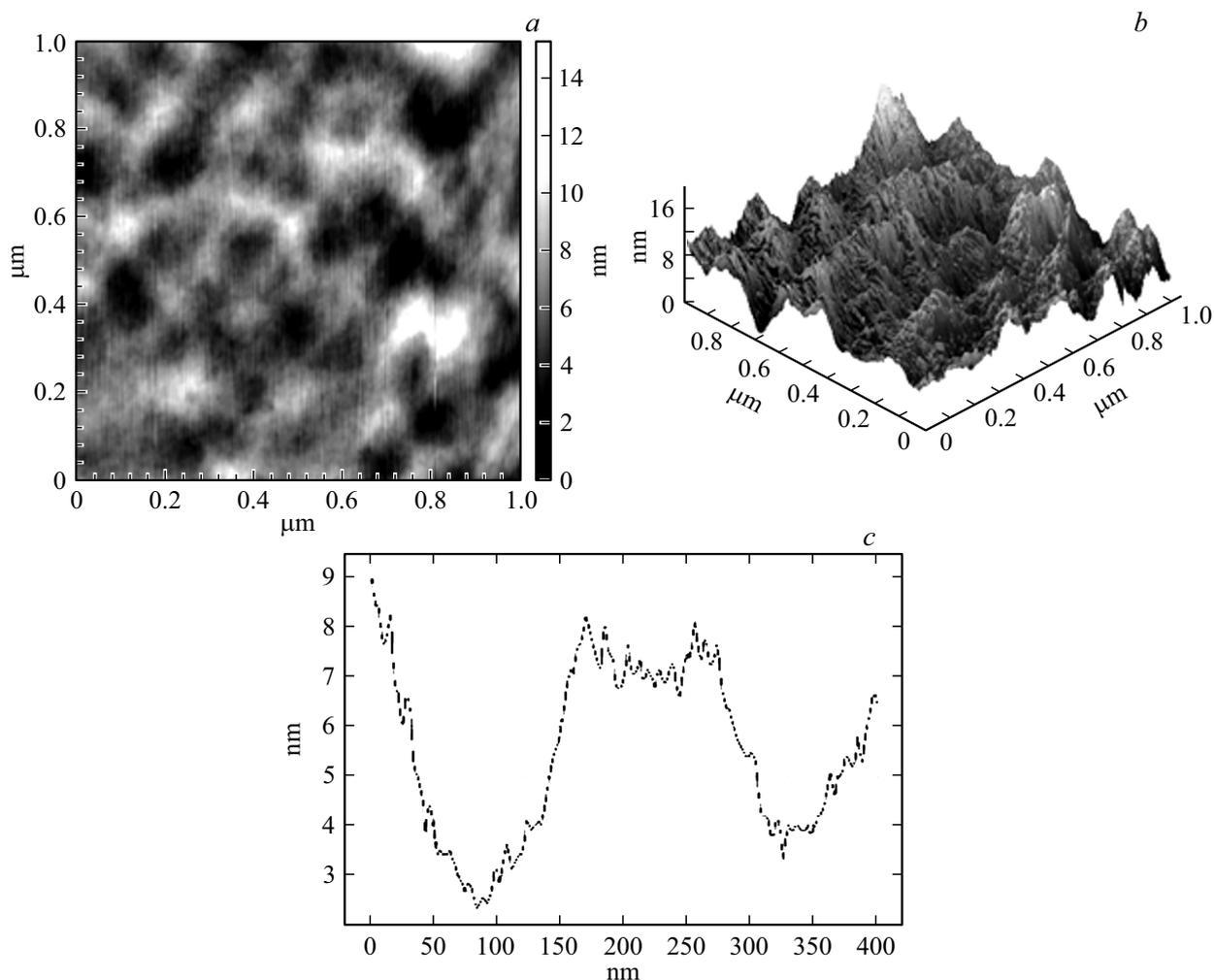


Рис. 3. Поверхность оксидной пленки после воздействия кислородной плазмы: *a* — двумерное изображение, *b* — трехмерное, *c* — размер кристаллитов (профиль рельефа).

Необычный вид температурной зависимости проводимости после отжига при 900°C связан с изменением структуры и фазового состава поликристаллической пленки оксида галлия за счет преимущественного появления кристаллитов β -фазы в пленке оксида галлия (рис. 1, *c*). Одновременно увеличивается более чем в 2 раза размер кристаллитов по сравнению с пленками без отжига (рис. 2, *c* и 4, *c*).

Низкие значения проводимости пленок и ее слабую зависимость от температуры в интервале от комнатной до $350\text{--}520^{\circ}\text{C}$ можно объяснить, учитывая высокую концентрацию дефектов и большой вклад ионной составляющей. В этом случае движение электронов в кристалле определяется прыжковым механизмом проводимости (см. вставку на рис. 6, *b*) [3,4]. Авторы работы [5] прыжковый механизм проводимости связывают с проводимостью по разупорядоченным границам зерен.

Рост G с повышением температуры как до, так и после отжига, скорее всего, обусловлен активацией электронов, захваченных на глубокие энергетические уровни. Их природа в данной работе не обсуждается.

По аналогии с данными работы [6] снижение проводимости в интервале высоких температур можно объяснить уменьшением подвижности за счет рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях атомов кристаллической решетки. Однако спад проводимости в области высоких температур происходит по экспоненциальному закону, а не по степенному. При постоянной концентрации носителей заряда проводимость должна снижаться $\propto T^{-3/2}$.

В поликристаллических пленках, как правило, предполагается существование барьеров на границах квазинейтральных кристаллитов. Барьеры играют ту или иную роль в механизме проводимости пленок в зависимости от способов получения и последующих технологических обработок. Изменение условий на границах зерен может быть одной из возможных причин аномальной температурной зависимости проводимости тонких оксидных пленок. Когда пленка находится в воздушной среде, на поверхности кристаллитов адсорбируются молекулы и атомы кислорода, молекулы воды и гидроксильные группы.

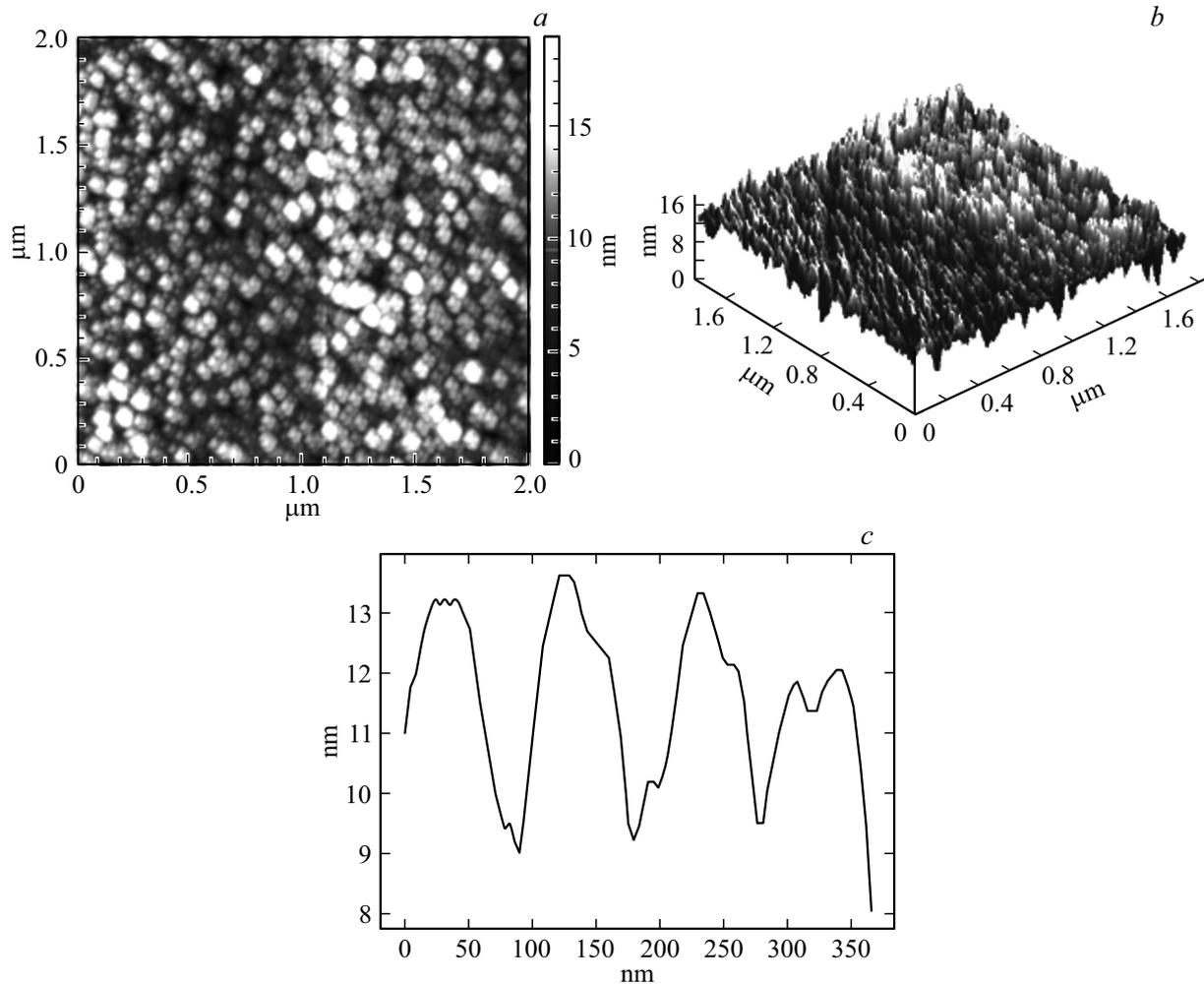


Рис. 4. Поверхность оксидной пленки после отжига при 900°C: *a* — двумерное изображение; *b* — трехмерное; *c* — размер кристаллитов (профиль рельефа).

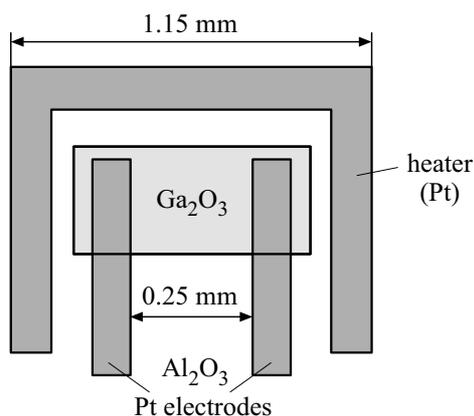


Рис. 5. Схематическое изображение образца.

Согласно работам [7,8], на поверхности *n*-Ga₂O₃ присутствует отрицательный изгиб зон $e\varphi_s = 0.5$ эВ, где e — заряд электрона, φ_s — поверхностный потенциал. Значения $e\varphi_s$ отсчитываются от энергии дна зоны

проводимости на поверхности E_{cs} до E_c в объеме пленки. Величина изгиба зон определяется концентрацией доноров N_d и плотностью заряда адсорбированных на поверхности ионов eN_i [7,9]:

$$e\varphi_s = \frac{(eN_i)^2}{2\varepsilon\varepsilon_0N_d} + kT, \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость оксидной пленки, ε_0 — электрическая константа, k — постоянная Больцмана. Отрицательный изгиб зон на поверхности оксида галлия *n*-типа обусловлен как захватом электронов из зоны проводимости в поверхностные состояния на границе пленка/внешняя среда, так и адсорбцией кислорода из окружающей атмосферы. В итоге каждый кристаллит имеет по периферии слой пространственного заряда шириной d , проводимость которого значительно меньше проводимости в объеме,

$$d = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0(e\varphi_s - kT)/e^2N_d}. \quad (2)$$

При высокой температуре с поверхности пленки десорбируются молекулы воды, а кислород, адсорбирован-

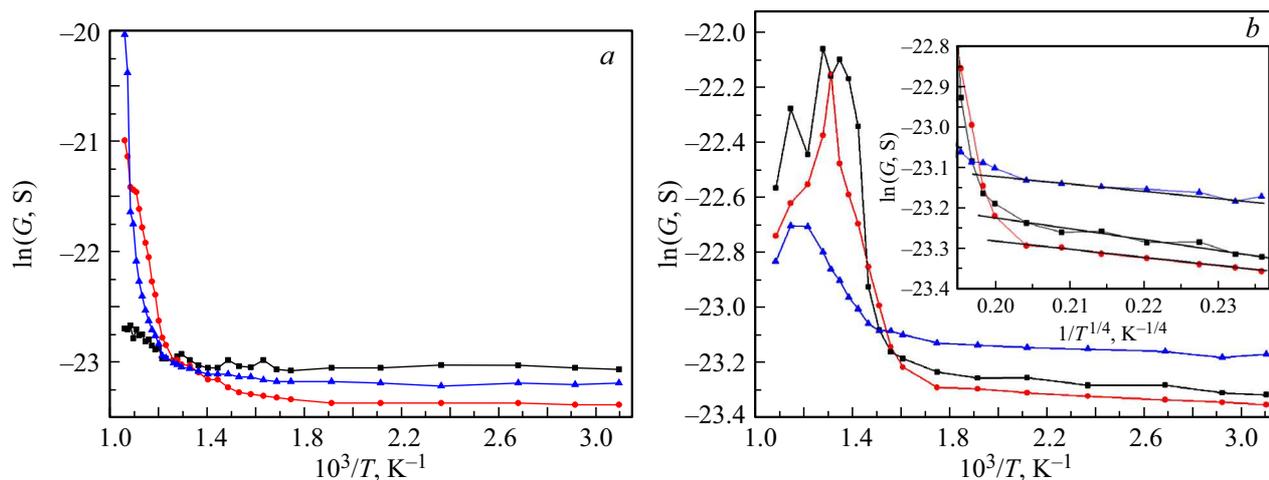


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости G пленок оксида галлия на Al_2O_3 без отжига (a) и после отжига при 900°C (b). На вставке — температурная зависимость проводимости в координатах $\ln G$ от $1/T^{1/4}$.

ный в молекулярной форме (O_2^-) при $T \geq 400^\circ\text{C}$ переходит в атомарную с образованием ионов O^- . В результате увеличивается отрицательный заряд на поверхности, возрастает ширина области пространственного заряда кристаллитов и снижается проводимость пленки.

Возможность объяснения аномальной температурной зависимости пленок оксида галлия с учетом влияния поверхности поддерживается соотношением толщины напыленной пленки и размера зерен кристаллитов после отжига при 900°C . Аналогичный ход температурной зависимости проводимости наблюдался на пленках оксида олова, полученных на сапфировых подложках ВЧ магнетронным распылением [10].

На рис. 7 приведены вольт-амперные характеристики $I(U)$ образцов планарной конструкции без и при воздействии излучения с длиной волны $\lambda = 222$ и 400 нм. Значения темнового тока обозначены как D . Из приведенных данных видно, что свет с $\lambda = 400$ нм не приводит

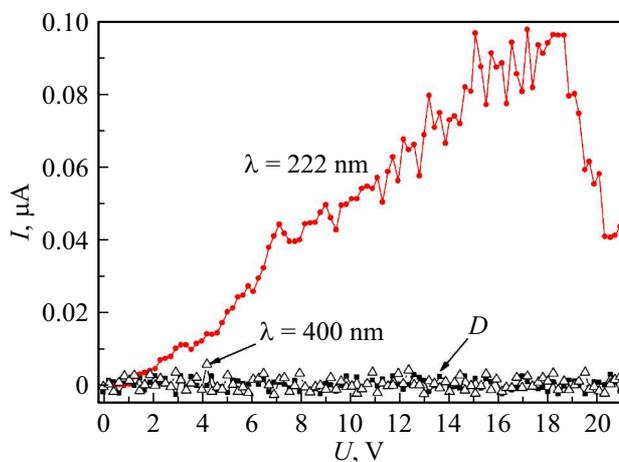


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики планарной структуры без воздействия и во время воздействия излучения. Длины волн λ указаны. D — темновой ток.

к изменению ВАХ, тогда как излучение с $\lambda = 222$ нм вызывает заметный рост тока, который зависит от напряжения на образце. Отсутствие фотоотклика при воздействии света с $\lambda = 400$ нм скорее всего связано с тем обстоятельством, что квант энергии этого излучения $h\nu = 3.1$ эВ меньше ширины запрещенной зоны оксида галлия $E_g = 4.8-4.9$ эВ.

4. Заключение

Исследованы свойства пленок оксида галлия, нанесенных ВЧ магнетронным распылением мишени $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на сапфировую подложку. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- после нанесения пленки оксида галлия оказываются поликристаллическими, содержат кристаллиты α - и β -фазы; воздействие кислородной плазмой не приводит к появлению новых кристаллитов, но в несколько раз увеличивает их средний размер в плоскости подложки;
- отжиг при 900°C вызывает изменение поверхности пленки — размер кристаллитов увеличивается в 2 раза по сравнению с пленкой без отжига;
- особенности температурной зависимости проводимости пленок после отжига в аргоне могут быть вызваны влиянием поверхностных эффектов;
- структуры, полученные на диэлектрической подложке, оказываются солнечно-слепыми в видимом диапазоне длин волн и чувствительны к воздействию излучения в ультрафиолетовом диапазоне.

Работа финансировалась за счет грантов РФФИ № 18-44-06001 (ТГУ, Россия) и HRSF-0004 (DESY, Германия).

Список литературы

- [1] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, М.С. Скакунов, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев,

- Т.М. Яскевич. ФТП, **45** (8), 1130 (2011).
- [2] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, С.Ю. Цупий, Т.М. Яскевич. ФТП, **47** (5), 598 (2013).
- [3] Z. Zhang, E. Farzana, A. Arehart, S.A. Ringel. Appl. Phys. Lett., **108**, 052105 (2016).
- [4] N.P. Zaretskiy, L.I. Menshikov, A.A. Vasiliev. Sensors Actuators B, **170**, 148 (2012).
- [5] А.С. Чижев, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. Неорг. матер., **49** (10), 1078 (2013).
- [6] K. Irmischer, Z. Galazka, M. Pietsch, R. Uecker, R. Fornari. J. Appl. Phys., **110**, 063720 (2011).
- [7] A.M. Armstrong, M.H. Crawford, A. Jayawardena, A. Ahyi, S. Dhar. J. Appl. Phys., **119**, 103102 (2016).
- [8] T.C. Lovejoy, R. Chen, X. Zheng, E.G. Villora, K. Shimamura, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, S.T. Dunham, F.S. Ohuchi, M.A. Olmstead. Appl. Phys. Lett., **100**, 181602 (2012).
- [9] В.И. Гаман. *Физика полупроводниковых газовых сенсоров* (Томск, Изд-во НТЛ, 2012).
- [10] Н.К. Максимова, Е.Ю. Севастьянов, Н.В. Сергейченко, Е.В. Черников. *Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры*. (Томск, Изд-во НТЛ, 2016).

Редактор Л.В. Шаронова

The structure and properties of gallium-oxide films deposited by RF magnetron sputtering

V.M. Kalygina, T.Z. Lygdenova, V.A. Novikov,
Yu.S. Petrova, A.V. Tsymbalov, T.M. Yaskovich

National Research Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract The properties of gallium oxide films prepared by magnetron RF sputtering of β -Ga₂O₃ with deposition on a sapphire substrate were studied. As-deposited the gallium oxide films are polycrystalline; the crystallites comprise α - and β -phase. Exposure to oxygen plasma does not lead to the appearance of new crystallites, but several times increases their average size in the substrate plane. After annealing at 900°C crystallite size increases twice as compared with the film without annealing. Films subjected to thermal annealing, had high resistance at 20°C. In the range of 50–500°C conductivity of the samples (G) depends weakly on the temperature T , and increases exponentially with further increase of T with an activation energy of 0.7–1.0 eV. After annealing the film in Ar at 900°C (30 min), the sharp rise of G starts at $T \approx 350^\circ\text{C}$. On curve $\lg G = (1/T)$ there is a maximum in the range 470–520°C which is replaced by conductivity decrease at higher temperatures. An unusual form of the temperature dependence of conductivity after annealing is associated with a change in the phase composition and structure of the polycrystalline gallium oxide film, and possibly with effects on the surface.

Structures obtained on a dielectric substrate, are solar blind in the visible wavelength range and are sensitive to radiation in the UV range (222 nm).