

УДК 621.315.592:537.311.322

*Т.З. ЛЫГДЕНОВА, В.М. КАЛЫГИНА, В.А. НОВИКОВ, И.А. ПРУДАЕВ, О.П. ТОЛБАНОВ, А.В. ТЯЖЕВ***СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ГАЛЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЧ-МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ***

Представлены результаты анализа структуры и фазового состава пленок оксида галлия, полученных ВЧ-магнетронным напылением. Показано, что в интервале 290–350 К рост проводимости пленок с повышением температуры обусловлен возбуждением электронов с локального уровня E_i , расположенного на 0.95 эВ ниже дна зоны проводимости.

Ключевые слова: оксид галлия, фазовый состав, морфология поверхности, вольт-амперная характеристика.

Исследования последних десяти лет обнаружили ряд интересных свойств α - и β -фаз пленок Ga_2O_3 , полученных различными способами. Пленки Ga_2O_3 α -фазы не растворяются в воде, взаимодействуют с кислотами и щелочами, их плотность равна 6.48 г/см^3 , температура плавления выше 660°C , удельное сопротивление $\rho \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

В зависимости от условий получения пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ могут быть изоляторами или полупроводниками. Тонкие слои $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенные в окислительной атмосфере, обнаруживают диэлектрические свойства. Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре $E_g = 4.8 \text{ эВ}$, относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 10.2\text{--}14.2$. Если пленки выращивать в восстановительной среде, то они обладают полупроводниковыми свойствами (n -тип проводимости). Чистые или легированные пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ используются в качестве газовых сенсоров, способных работать при высоких температурах, люминесцентных конденсаторов с разнообразным цветом свечения, обнаруживающих фото-, катодо- и электролюминесценцию. Кроме того, оксид галлия можно использовать в качестве диэлектрических пленок в микроэлектронике и прозрачных отражающих покрытий в авиационных системах. Оптические и электрические свойства кристаллов и тонких пленок оксида галлия помимо легирования определяются способами получения и последующими технологическими обработками.

В данной работе представлены результаты исследований структуры и морфологии поверхности пленок оксида галлия, полученных ВЧ-магнетронным распылением мишени Ga_2O_3 (99.999 %) на ненагретые сапфировые подложки. Пленки оксида галлия толщиной 150–200 нм напыляли на установке AUTO-500 (производитель «Edwards») в газовой смеси Ar/O_2 . Концентрация кислорода в смеси поддерживалась равной $(56.1 \pm 0.5) \text{ об. } \%$. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 70 мм. Давление в камере во время напыления равнялось $7 \cdot 10^{-3} \text{ мбар}$.

После нанесения оксида галлия подложку делили на несколько частей. Одну часть оставляли без обработки, другую помещали в установку Plasmalab 80 Plus Oxford Instruments и обрабатывали в кислородной плазме в течение 20 мин при 50°C (мощность 300 Вт, напряжение 200 В, давление 3 Па). Оставшуюся часть подложки с пленкой Ga_2O_3 отжигали в аргоне при температуре 900°C в течение 30 мин.

Структуру и фазовый состав пленок оксида галлия определяли методом рентгеновского дифракционного анализа (РДА) с использованием установки Shimadzu XRD-600.

Аналогично [1], согласно данным РДА, пленки, полученные при описанных выше условиях, оказываются поликристаллическими, содержат α - и β -фазы Ga_2O_3 (рис. 1, а). В отличие от пленок, выращенных фотостимулированным анодированием эпитаксиальных слоев GaAs [2], в данном случае воздействие кислородной плазмой не приводило к появлению кристаллитов с новой ориентацией (рис. 1, б). Наблюдалось лишь увеличение в 1.5 раза рефлексов от кристаллитов, сформировавшихся при напылении.

* Работа выполнена при поддержке гранта № 8.2.01.2017 Научного фонда им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета.

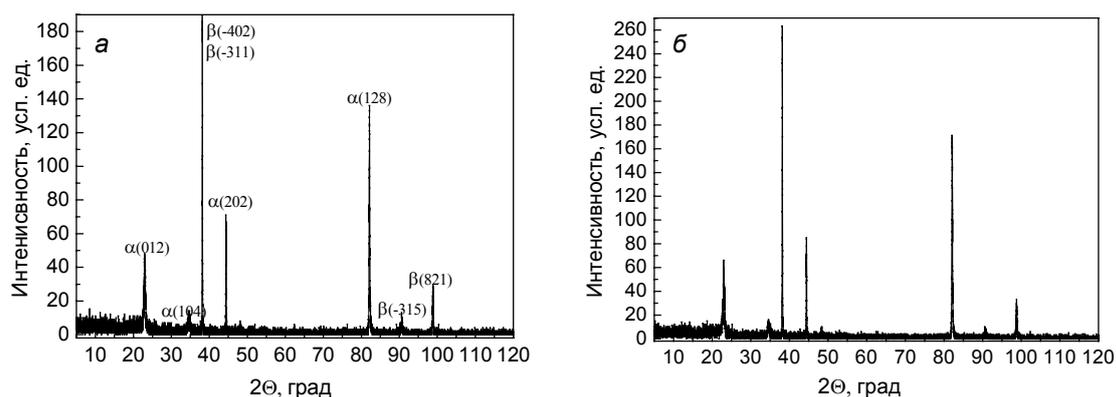


Рис. 1. Результаты рентгеновского дифракционного анализа пленки оксида галлия без (а) и после (б) обработки в кислородной плазме

Изменение морфологии поверхности пленок в результате обработок отслеживали с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) «Solver HV». Поликристаллическая структура пленок Ga_2O_3 , не подвергнутых каким-либо обработкам, подтверждается данными АСМ (рис. 2).

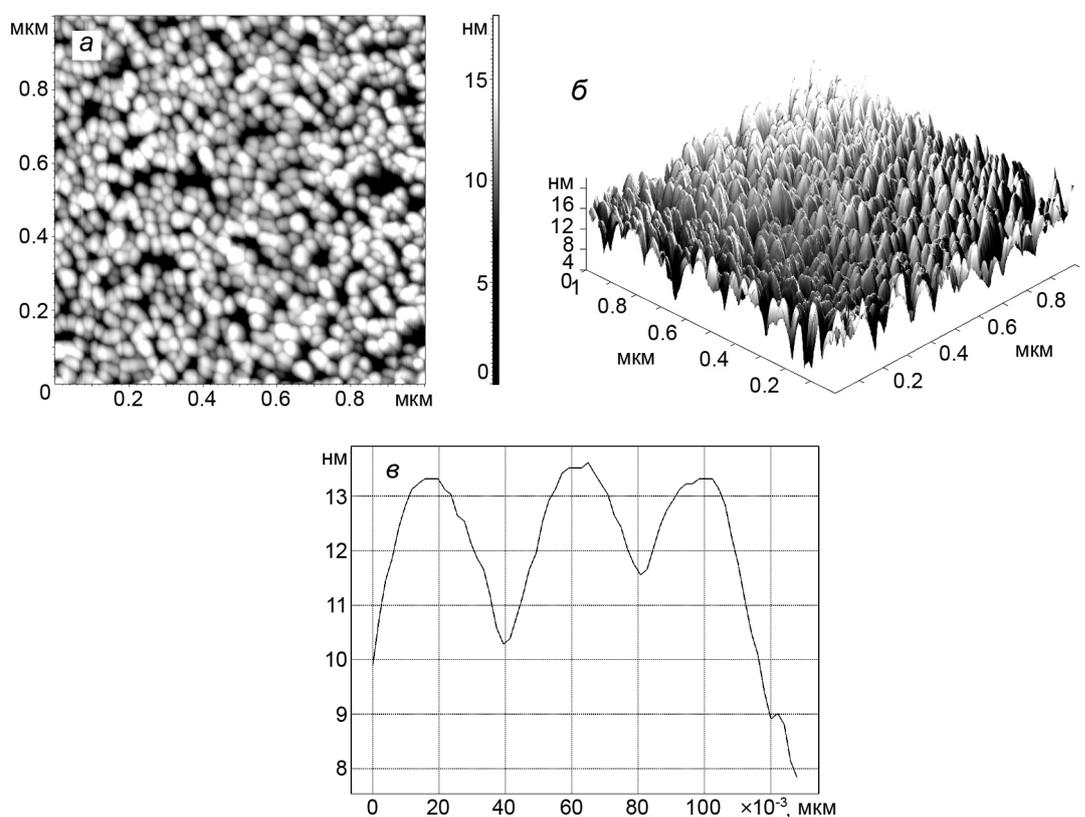


Рис. 2. Изображение поверхности оксидной пленки, не подвергнутой высокотемпературному отжигу и воздействию кислородной плазмы: а – $2d$; б – $3d$; в – размер кристаллитов

Средний размер зерен составляет 40 нм. В результате обработки в кислородной плазме мелкие кристаллиты объединяются в крупные зерна, размеры которых достигают 200 нм (рис. 3).

После отжига в аргоне при 900°C оксидная пленка содержит кристаллиты только β -фазы Ga_2O_3 , средний размер которых не превосходит 90–100 нм (рис. 4).

Измерения электрических характеристик проводили с помощью источника-измерителя Keithley 2410 на образцах планарной конструкции. Изготовление образцов включало несколько операций: формирование на сапфировой подложке платиновых электродов и п-образного нагревателя с помощью фотолитографии; напыление пленки Ga_2O_3 с последующим отжигом в аргоне

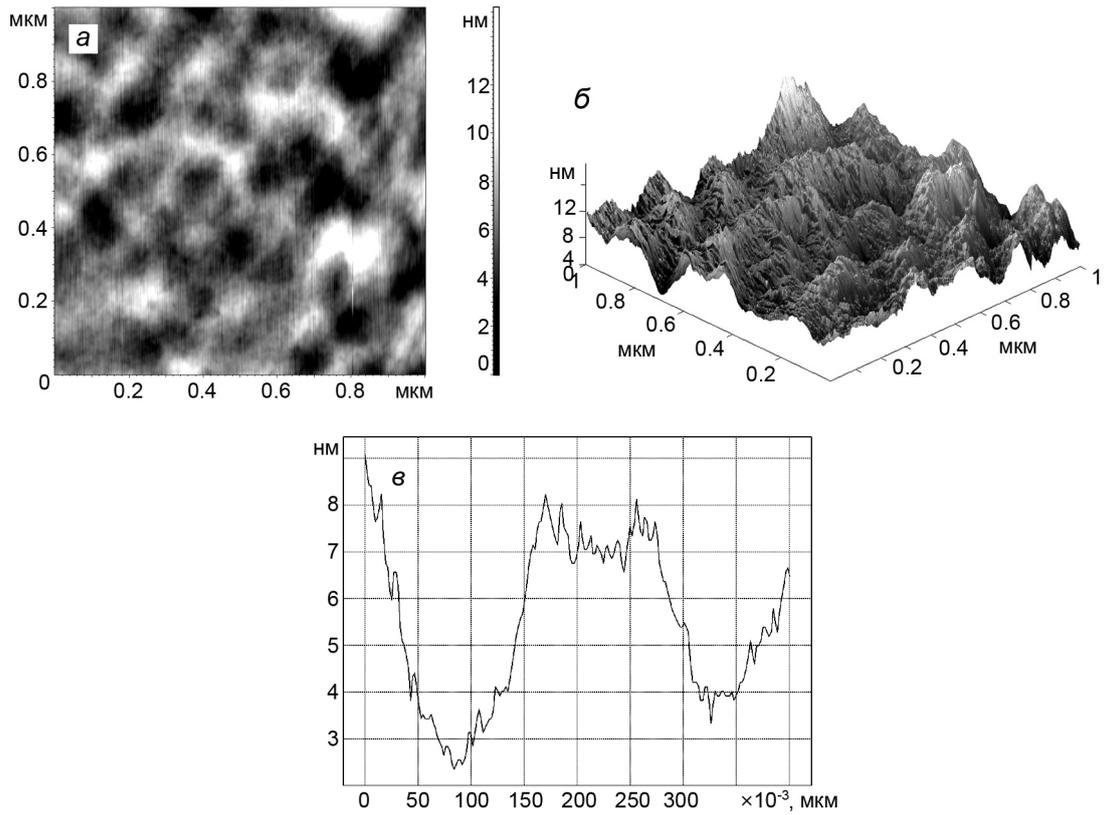


Рис. 3. Изображение поверхности оксидной пленки после воздействия кислородной плазмы; обозначения аналогичны рис. 2

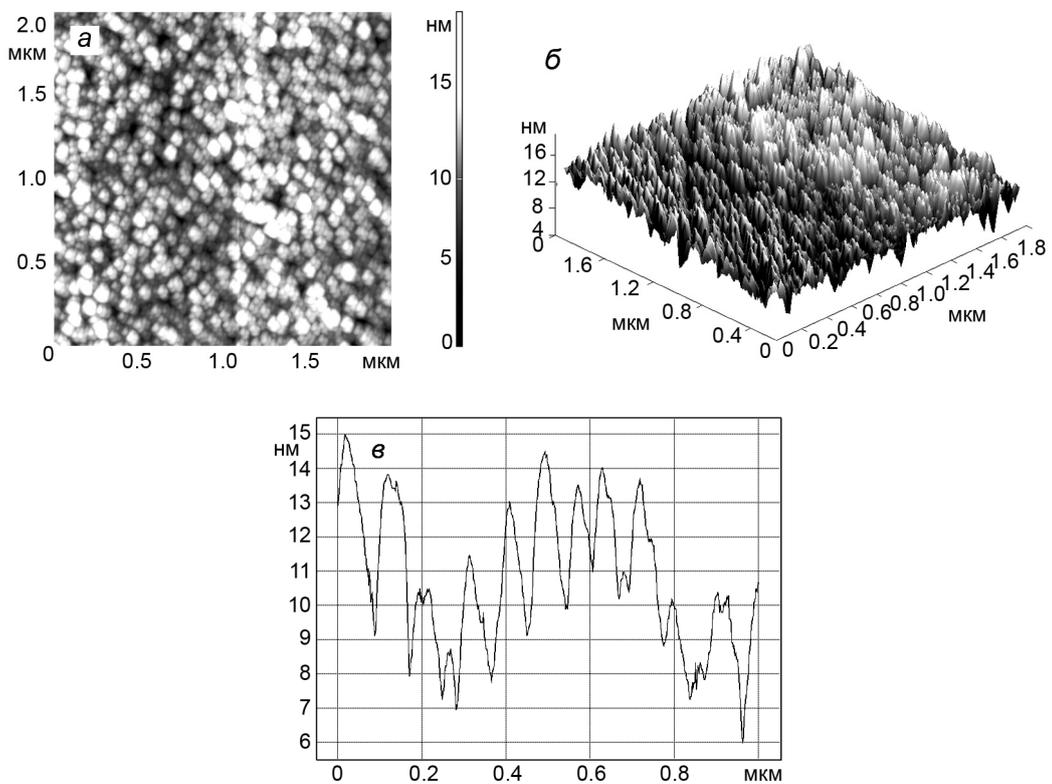


Рис. 4. Изображение поверхности оксидной пленки после отжига в аргоне при 900 °С; обозначения аналогичны рис. 2

при 900 °С; формирование оксидной пленки методом взрывной фотолитографии; резка подложки на отдельные чипы размером 1.4×1.4 мм; распайка образцов на кристаллодержатель. Схематическое изображение образца показано на рис. 5. Расстояние между электродами составляло $2.5 \cdot 10^{-2}$ см, площадь пленки между электродами – $1.56 \cdot 10^{-3}$ см².

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) описываются линейной зависимостью тока от напряжения в интервале 10^3 – 10^4 В/см (рис. 6). С повышением температуры проводимость пленок растет по экспоненциальному закону с энергией активации $\Delta E_t = (0.98 \pm 0.02)$ эВ (рис. 7). Для пленок толщиной 150–200 нм удельное сопротивление $\rho = 5.0$ – 6.5 Ом·см.

С учетом ширины запрещенной зоны Ga_2O_3 ($E_g = 4.8$ эВ) и данных рис. 7 следует предположить, что рост проводимости пленок с повышением температуры обусловлен ионизацией глубоких донорных центров, расположенных на 0.98 эВ ниже дна зоны проводимости. Роль донорных центров могут играть вакансии кислорода [3].

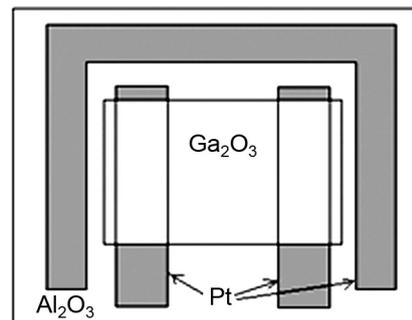


Рис. 5. Схематическое изображение образца

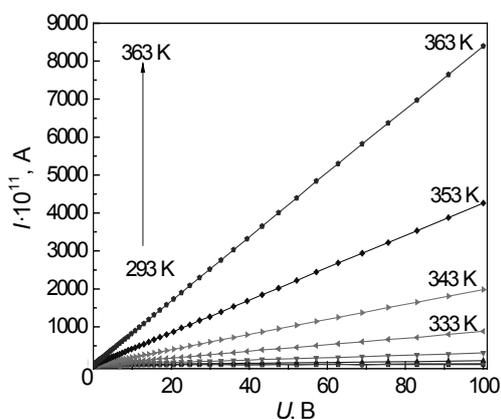


Рис. 6. Температурная зависимость ВАХ

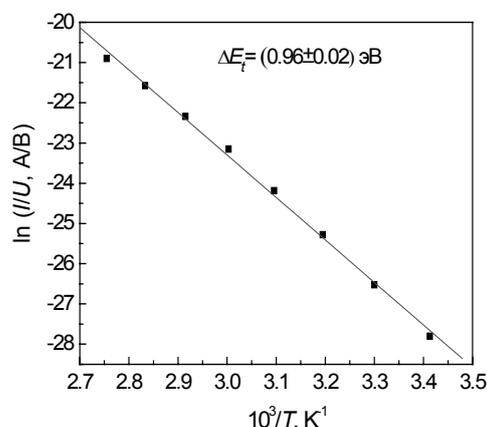


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости оксидной пленки

Отличительной особенностью пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ является высокая каталитическая активность. На рис. 8 показано изменение проводимости одного из образцов при воздействии молекулярного водорода в отсутствие какого-либо катализатора. Температура, при которой проводились измерения, поддерживалась равной 700 °С.

Рост проводимости образца во время водородного импульса объясняется реакцией взаимодействия атомарного водорода с химически адсорбированным кислородом на поверхности пленки. В свою очередь, появление атомов H_a в соответствии с реакцией



обусловлено каталитической активностью оксида галлия.

Каталитическая активность Ga_2O_3 связана с уникальными структурными характеристиками ненасыщенных поверхностных катионов Ga^{+3} , которые играют решающую роль для активации углеводородов в атмосфере CO_2 .

Каталитические свойства оксида галлия зависят от полиморфного состояния. Среди прочих полиморфных соединений $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ проявляет наибольшую каталитическую активность в реакциях дегидрогенизации пропана в пропилен и окислении углеводородов. В работе [4] предполагается, что связь каталитической активности с полиморфным состоянием оксида галлия обусловлена различной плот-

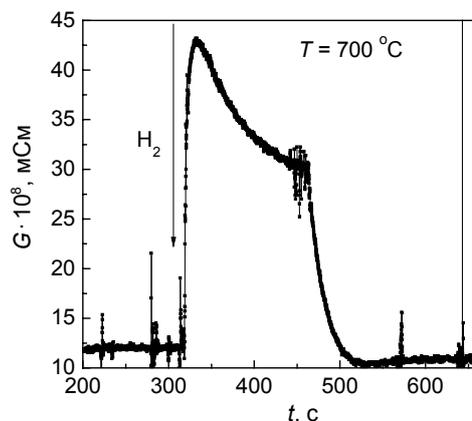


Рис. 8. Влияние водорода на проводимость пленок Ga_2O_3

ностью поверхностных кислотных состояний. Именно тетраэдрические ионы галлия, присутствующие в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, являются источником люис-кислотности.

С учетом высокой температуры, при которой проводили измерения, снижение проводимости пленки во время водородного импульса объясняется конкуренцией двух одновременно протекающих процессов: адсорбции и десорбции атомов водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калыгина В.М., Петрова Ю.С., Прудаев И.А., Толбанов О.П. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 6. – С. 3–6.
2. Калыгина В.М., Зарубин А.Н., Найден Е.П. и др. // ФТП. – 2011. – Т. 45. – № 8. – С. 1130.
3. Galazka Z., Imscher K., Uecker R., et al. // J. Cryst. Growth. – 2014. – V. 404. – P. 184.
4. Zheng B., Hua Y., Yue Y., and Gao Z. // J. Catal. – 2005. – V. 232. – P. 143.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 14.07.17.

Лыгденова Туяна Зоригтоевна, студентка, e-mail: tuyna-ligdenova@yandex.ru;
Калыгина Вера Михайловна, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: kalygina@ngs.ru;
Новиков Вадим Александрович, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: novikovva@mail.tsu.ru;
Прудаев Илья Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: funcelab@gmail.com;
Толбанов Олег Петрович, д.ф.-м.н., профессор, e-mail: top@mail.tsu.ru;
Тяжев Антон Владимирович, науч. сотр., e-mail: antontyazhev@mail.ru.