

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун, В.Б. Лушанець

Крайове поглинання тонких плівок β -Ga₂O₃

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Методом оптичної спектроскопії досліджено область фундаментального поглинання тонких плівок β -Ga₂O₃, отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення. Встановлено, що оптична ширина забороненої зони E_g зростає від 4.60 eV для плівок, відпалених в кисні до 4.65 eV для плівок, відпалених у аргоні і до 5.20 eV після відновлення відпалених плівок у атмосфері водню. Оцінено зведену ефективну масу вільних носіїв заряду у плівках β -Ga₂O₃ після відпалу плівок та після відновлення у водні. Встановлено, що концентрація носіїв заряду після відпалу в аргоні становить $7.30 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, та після відновлення у водні $-2.62 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, що характерне для вироджених напівпровідників. Показано, що зсув краю фундаментального поглинання в тонких плівках β -Ga₂O₃ після відпалу в аргоні та після відновлення у водні зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

Ключові слова: оксид галію, тонкі плівки, край фундаментального поглинання.

Стаття постуила до редакції 13.04.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

При виготовленні оптичних світлофільтрів і просвітлених оптичних деталей використовуються одно- і багаточарові плівки. В останні роки широке застосування на практиці знаходять плівки на основі β -фази Ga₂O₃. Чисті або леговані плівки β -Ga₂O₃ використовуються як прозорі провідні електроди при розробці газових сенсорів [1, 2], фотолюмінофорів [3–5], катодолімінофорів або електролюмінофорів [6–8] залежно від способу одержання і легуючої домішки. Оптичні властивості плівок β -Ga₂O₃ сильно залежать як від методу, так і умов одержання плівок. Для одержання плівок β -Ga₂O₃ використовується цілий набір методів – від термічного випаровування до низькотемпературних методів, наприклад анодування пластин арсеніду галію n -типу провідності чи ультразвукового піролітичного розпилення [9–13]. В результаті плівки відрізняються за оптичними властивостями внаслідок різної їх досконалості. У зв'язку з цим у даній роботі досліджується край оптичного поглинання тонких плівок β -Ga₂O₃, отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який є оптимальним для одержання напівпровідникових та діелектричних плівок.

І. Методика експерименту

Тонкі плівки Ga₂O₃ товщиною 0.2–0.8 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу ν -SiO₂. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка у кисні або в аргоні при 1000–1100°C, також відновлення у водні при 600–650°C. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури, яка дещо відрізняється залежно від способу термообробки плівок. Характерні дифрактограми одержаних плівок наведені на рис. 1. Отримані результати свідчать, що при відпалі у кисні переважна орієнтація плівок спостерігається у площинах (400), (002), (111) і (512). При відпалі в аргоні також переважає орієнтація плівок у площинах (400), (002), (111) і (512), однак спостерігається відносно зменшення рефлексу від орієнтації у площині (400) та збільшення рефлексу від орієнтації у площині (111) і ріст рефлексу від площини (113). Для плівок Ga₂O₃ відпалених у водні, спостерігається слабозвинута структура дифракційного спектру, у якому також переважають рефлекси від площин (400), (002) і (512). На дифрактограмах не виявлені рефлекси, які не відповідали б Ga₂O₃, тобто не виявлено наявності інших фаз. При цьому всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової

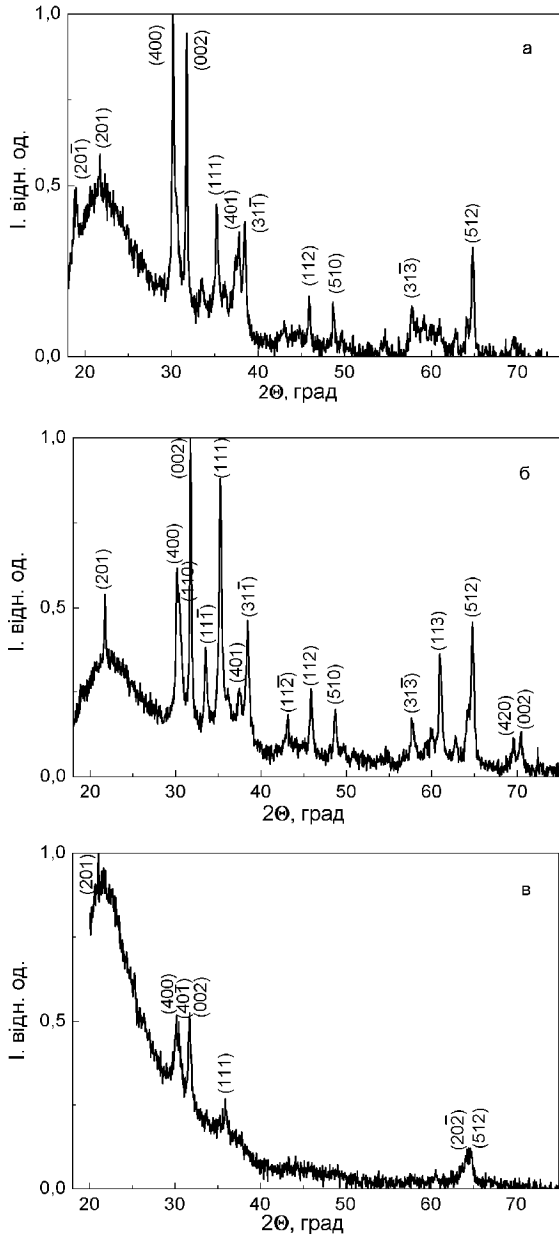


Рис. 1. Дифрактограма (при $\text{Cu K}\alpha$ – випромінюванні) тонких плівок Ga_2O_3 , отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням після термообробки в атмосфері кисню(а), аргону(б) і відновлення у водні (в).

групи $C2/m$ (C_{2h}^3), що свідчить про моноклінну структуру отриманих плівок, тобто наявність плівок Ga_2O_3 β -фази.

Спектри оптичного пропускання досліджуваних плівок вимірювались на спектрофлуориметрі CM 2203 з вимірювальною головкою Hamamatsu R928.

II. Результати і обговорення

Характерні спектри пропускання $T(\lambda)$ для тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ відпалених у атмосфері кисню, аргону та плівок відновлених у водневій

атмосфері, наведені на рис. 2. Ці спектри в області довжин хвиль, співмірних з товщиною плівок, внаслідок ефекту інтерференції мають осцилюючий характер. Враховуючи, що в області сильного (міжзонного) поглинання, при $T(\lambda) < 0.3$, інтерференція практично відсутня, для визначення коефіцієнта поглинання плівок $\alpha(h\nu)$ використовуємо співвідношення [14]:

$$a(h\nu) = -\frac{1}{d} \cdot \ln \left[\frac{(n(h\nu)+1)^3 (n(h\nu)+n_n^2) \cdot T}{16n_n \cdot (n(h\nu))^2} \right], \quad (1)$$

де d – товщина плівки; T – відносна величина пропускання; n і n_n – показники заломлення плівки і підкладки. Необхідні для розрахунку $\alpha(h\nu)$ величини $n(h\nu)$ в області сильного поглинання визначались екстраполяцією залежності $n(h\nu)$, знайденої для області прозорості і слабого поглинання, в цю область частот. Визначення такої залежності і спосіб знаходження товщини плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ базувались на інтерференційній методиці Валеєва [15].

У результаті проведених досліджень встановлено, що незалежно від атмосфери термообробки коефіцієнт поглинання $\alpha(h\nu)$ тонких плівок в області краю фундаментального поглинання описується степеневу залежністю

$$a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (2)$$

з якої можна визначити ширину забороненої зони E_g (рис. 3). Такий хід краю поглинання характерний для дозволених прямих фотопереходів [16].

Аналіз краю фундаментального поглинання з допомогою співвідношення (2) показує, що оптична ширина забороненої зони тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, відпалених у атмосфері кисню становить 4.60 еВ, у атмосфері аргону 4.65 еВ. Разом з тим, у плівках, попередньо відпалених в атмосфері кисню чи аргону, після повторного відпалу в атмосфері водню спостерігається зростання E_g і коефіцієнта A у співвідношенні (2). Зокрема для плівок величина E_g зростає від 4.60 еВ після відпалу у кисні чи 4.65 еВ після відпалу в аргоні до 5.20 еВ і коефіцієнта A від $1.35 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \times \text{eV}^{-1/2}$ після відпалу у кисні чи аргоні до $1.38 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \times \text{eV}^{-1/2}$.

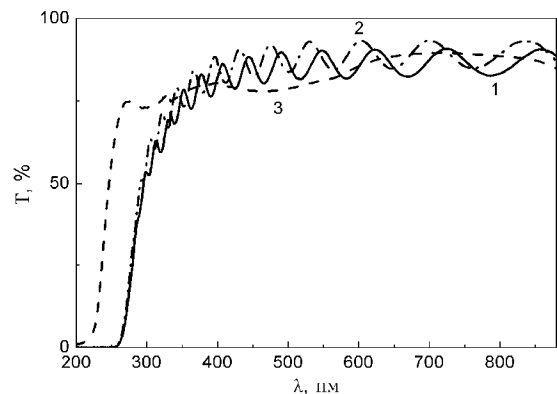


Рис. 2. Спектри пропускання тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, відпалених у атмосфері кисню(1), аргону (2) і відновлених у водні (3).

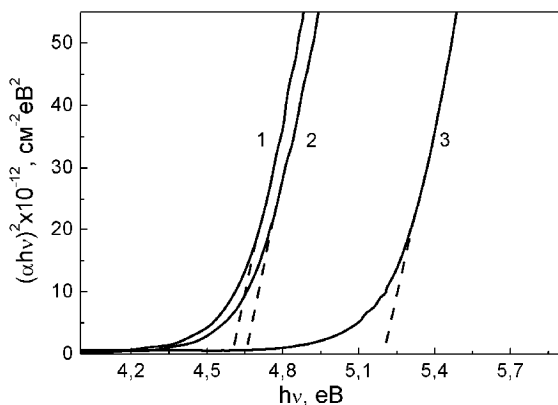


Рис. 3. Спектр фундаментального поглинання в координатах $(\alpha \times hv)^2 = f(hv)$ для тонких плівок β - Ga_2O_3 , відпалених у атмосфері кисню(1), аргону (2) і відновлених у водні (3).

Якщо врахувати, що після повторного відпалу плівок, попередньо відпалених у кисні чи аргоні, в атмосфері водню при температурі 600–650°C елементний склад плівок практично не змінюється (крім водню), то можна вважати, що зміна оптичної ширини забороненої зони при відпалі не пов'язана із зміною стехіометрії плівок. Імовірно, одним із факторів, визначаючих E_g при відпалі, є зміна кількості і характеру водневих зв'язків внаслідок створення структурних дефектів.

Зростання енергії ширини забороненої зони при зміні концентрації носіїв струму може бути пояснене на основі ефекту Бурштейна-Мосса [17]. Згідно цього ефекту, спектр поглинання сильно легованих або сильно дефектних (вироджених) напівпровідників подібний до спектру поглинання у невиродженому напівпровіднику, але його край зміщений в область більших енергій. Така ситуація, як видно з рис. 3 і реалізується у плівках β - Ga_2O_3 після відпалу в аргоні чи відновлення у водні.

Для параболічних зони провідності і валентної зони при прямозонних переходах можна записати:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{B-M}, \quad (3)$$

де E_{g0} – власна ширина забороненої зони, а ΔE_g^{B-M} – зсув Бурштейна-Мосса у зв'язку із заповненням нижніх енергетичних рівнів у зоні провідності [18]. Величина цього зсуву виражається наступним чином:

$$\Delta E_g^{B-M} = (h^2 / 8p^2 m) (3p^2 N)^{2/3}, \quad (4)$$

де N – концентрація вільних носіїв заряду, а μ – їх зведена ефективна маса. Дане співвідношення показує, що величина зсуву Бурштейна-Мосса є пропорційною до концентрації вільних носіїв заряду. Оцінимо величину концентрації вільних носіїв заряду в плівках β - Ga_2O_3 , визначивши попередньо величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду на основі спектрів крайового поглинання.

Як відомо [19], у прямозонних сполуках у випадку електронного переходу між валентною зоною і зоною провідності спектральний хід

коефіцієнта поглинання, який описує однофотонний край поглинання, задається у вигляді:

$$a(h\nu) = \frac{2e^2(2m)^{3/2}}{m^2 c h^2 n} |P_m|^2 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (5)$$

де μ – зведена ефективна маса; $|P_m|^2$ – квадрат матричного елемента дипольного переходу; n – показник заломлення в області краю поглинання.

Виражаючи $|P_m|^2$ через силу осцилятора f_μ міжзонного переходу:

$$|P_m|^2 = \frac{m h n}{2} f_m \quad (6)$$

і прийнявши для дозволених переходів $f_\mu \approx 1$, отримуємо:

$$a \approx \frac{(2m)^{3/2} e^2}{m c h^2 n} (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (7)$$

Підставляючи чисельні значення з використанням прямолінійної ділянки $(\alpha \times hv)^2 = f(hv)$ (рис. 3), оцінюємо зведену ефективну масу вільних носіїв заряду в тонких плівках β - Ga_2O_3 . У результаті для плівок відпалених у кисні маємо $\mu \approx 0.281 m$, для плівок, відпалених у аргоні $\mu \approx 0.277 m$ і для плівок, відновлених у водні $\mu \approx 0.255 m$. Деяке зменшення величини зведеної ефективної маси після відпалу в аргоні і особливо після відновлення у водні є характерним для напівпровідників, у яких при великих концентраціях домішок чи дефектів носії заряду не можуть локалізуватись на якому-небудь центрі внаслідок того, що вони весь час перебувають на співмірних віддальх відразу від декількох домішкових чи дефектних центрів.

Визначивши величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду в тонких плівках β - Ga_2O_3 та маючи величину зсуву згідно ефекту Бурштейна-Мосса ΔE_g^{B-M} на основі співвідношення (4) оцінюємо концентрацію вільних носіїв заряду N . На основі проведених розрахунків отримуємо для плівок відпалених у аргоні $N \approx 7.30 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ і для плівок, відновлених у водні $N \approx 2.62 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Відомо [20], що в сильно легованих, вироджених напівпровідниках концентрація носіїв заряду становить від 10^{16} до 10^{18} см^{-3} . Іноді спостерігаються концентрації до 10^{20} см^{-3} . Зазначимо також, що наявність ефекту Бурштейна-Мосса була виявлена в монокристалах β - Ga_2O_3 [21] та дещо споріднених плівках GaInZnO [22]. При цьому, на основі дослідження електропровідності в монокристалах β - Ga_2O_3 було встановлено, що концентрація носіїв заряду $N \approx 5.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Залежно від різної кількості структурних дефектів концентрація вільних носіїв заряду у тонких плівках GaInZnO змінювалась від 2×10^{19} до $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [22]. Отримані нами значення N свідчать, що відпал у аргоні, і особливо у водні приводить до появи такої концентрації носіїв

заряду, яка характерна для вироджених напівпровідників і для яких є властивим ефект Бурштейна-Мосса. Це підтверджує наявність даного ефекту і в тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ після відпалу в аргоні і відновлення у водні, коли край фундаментального поглинання зсувається у високоенергетичну область.

Висновки

Проведені дослідження показали, що в тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення, край фундаментального поглинання формується прямими дозволеними фотопереходами електронів незалежно від атмосфери термообробки. При цьому оптична ширина забороненої зони E_g зростає від 4.60 до 4.65 еВ після відпалу в аргоні і до 5.20 еВ після відновлення відпалених плівок у атмосфері водню. Оцінено концентрацію вільних носіїв

заряду та показано, що зсув краю фундаментального поглинання в тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ після відпалу в аргоні та після відновлення у водні зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

Бордун О.М. – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;
Кухарський І.Й. – канд. фіз.-мат. наук, асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;
Бордун Б.О. – студент факультету електроніки національного університету імені Івана Франка;
Луцанець В.Б. – інженер кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, Y. Li, *Sensors and Actuators B* 129 (2), 666 (2008).
- [2] J.-T. Yan, C.-T. Lee, *Sensors and Actuators B* 143 (1), 192 (2009).
- [3] M. Passlack, M. Hong, E. F. Schubert, J. R. Kwo, J. P. Mannaerts, S. N. G. Chu, N. Moriya, F. A. Thiel, *Appl. Phys. Lett.* 66 (5), 625 (1995)
- [4] J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.* 25 (10), 3787 (2008).
- [5] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* 92 (20), 201914 (2008).
- [6] P. Wellenius, A. Suresh, J.V. Foreman, H.O. Everitt, J.F. Muth, *Mater. Sci. Eng. B* 146, 252 (2008).
- [7] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (6A), L524 (2000).
- [8] T. Miyata, T. Nakatani, T. Minami, *Thin Sol. Films* 373 (1–2), 145 (2000).
- [9] A. Ortiz, J. C. Alonso, E. Andrade, C. Urbiola, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2), F26 (2001).
- [10] Z. Ji, J. Du, J. Fan, W. Wang, *Opt. Mater.* 28 (4), 415 (2006).
- [11] M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja, *Appl. Phys. Lett.* 83 (22), 4533 (2003).
- [12] H. W. Kim, N. H. Kim, *Appl. Surf. Sci.* 230 (1–4), 301 (2004).
- [13] 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).
- [14] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983).
- [15] А.С.Валеев, *Опт. и спектр.* 15 (4), 500 (1963).
- [16] И.М. Цидильковский, *Зонная структура полупроводников* (Наука, Москва, 1978).
- [17] Ж. Панков, *Оптические процессы в полупроводниках* (Мир, Москва, 1973).
- [18] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish. *Semiconducting Transparent Thin Films* (Bristol, Institute of Physics Publishing, 1995).
- [19] T. P. McLean, *Prog. Semicond.* 5, 53 (1960).
- [20] Б.Ф. Ормонт, *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (Высшая школа, Москва, 1973).
- [21] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 71 (4), 933 (1997).
- [22] M. J. Gadre, T. L. Alford, *Appl. Phys. Lett.* 99, 051901 (2011).

O.M. Bordun, I.Yo. Kukharskyu, B.O. Bordun, V.B. Lushchanets

Edge Absorption of thin Films β -Ga₂O₃

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

Fundamental absorption edge of β -Ga₂O₃ thin films, obtained by radio-frequency ion-plasmas sputtering, was investigated, using the method of optical spectroscopy. It was ascertained that the optical band gap E_g increases from 4.60 to 4.65 eV after the heat treatment films in argon atmosphere and to 5.20 eV after the reduction of annealed films in a hydrogen atmosphere. Consolidated effective mass of free charge carriers in β -Ga₂O₃ films after annealing and after reduction in hydrogen was estimated. It was found that the concentration of charge carriers after heat treatment in argon atmosphere is $7.30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and after reduction in hydrogen, is $2.62 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, which is typical for degenerated semiconductors. It was shown that the shift of fundamental absorption edge in thin films β -Ga₂O₃ after reduction in hydrogen is caused by Burstein-Moss effect.

Keywords: gallium oxide, thin films, fundamental absorption edge.