

## ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ И МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

О. М. Бордун \*, Б. О. Бордун, И. И. Кухарский, И. И. Медвидь

УДК 539.216.2

Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
79005, Львов, Украина; e-mail: oleh.bordun@lnu.edu.ua

(Поступила 2 июля 2020)

Исследован длинноволновый край полосы фундаментального поглощения тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом высокочастотного ионно-плазменного распыления. Показано, что при отжиге пленок в кислороде, аргоне и водороде край межзонного поглощения хорошо аппроксимируется эмпирическим правилом Урбаха. Для анализа экспериментальных результатов использована модель сильнолегированного или дефектного полупроводника в квазиклассическом приближении. Использование данной модели позволило определить радиус основного электронного состояния  $a$ , радиус экранирования  $r_s$  и среднеквадратичный потенциал  $\Delta$ .

**Ключевые слова:** окись галлия, тонкая пленка, край фундаментального поглощения.

*The long-wave edge of the fundamental absorption band of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by the method of radio-frequency ion-plasma sputtering is studied. It is shown that during annealing of films in oxygen, argon, and hydrogen, the edge of the interzone absorption is well approximated by the Urbach empirical rule. To analyze the experimental results, the model of a heavily doped or defective semiconductor in the quasi-classical approximation was used. The use of this model allowed determining the radius of the basic electronic state  $a$ , the shielding radius  $r_s$ , and the root-mean-square potential  $\Delta$ .*

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

**Введение.** Среди материалов для оптоэлектроники особое место занимают люминесцентные материалы, которые используются при создании дисплеев, сканиторов, средств для записи и визуализации информации. В этом плане широкое применение приобретают тонкие пленки на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые перспективны для полевых транзисторов (FET) [1], газовых сенсоров [2] и электродов, прозрачных в УФ-области [3, 4]. В зависимости от способа получения и легирующей примеси такие тонкие пленки используются как фотолуминофоры [5, 6], катодолуминофоры или электролюминофоры [7, 8]. В общем случае оптические и электрические характеристики пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяются методами получения, режимами нанесения и последующими технологическими приемами, которые создают различную степень совершенства полученных образцов.

В настоящей работе исследуется длинноволновый край полосы фундаментального поглощения тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и проводится его анализ с использованием модели сильнолегированного или дефектного полупроводника в квазиклассическом приближении. Исследуемые пленки получены методом высокочастотного (ВЧ) ионно-плазменного распыления, применение которого приводит к осаждению наиболее однородных полупроводниковых и диэлектрических пленок [9].

**Методика эксперимента.** Тонкие пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 0.2—0.8 мкм получены ВЧ ионно-плазменным распылением на подложках из плавленого кварца  $\nu$ -SiO<sub>2</sub>. После нанесения пленок проводилась их термообработка в атмосфере кислорода или аргона при 1000—1100 °С, а также восстановление в водороде при 600—650 °С. Рентгенодифракционные исследования показали наличие поликристаллической структуры пленок с преимущественной ориентацией в плоскостях (400), (002),

---

## DENSITY OF STATES AND INTERZONE LIGHT ABSORPTION IN THIN $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FILMS

О. М. Бордун \*, Б. О. Бордун, И. Ю. Кухарский, И. И. Медвидь (Ivan Franko L'viv National University, L'viv, 79005, Ukraine; e-mail: oleh.bordun@lnu.edu.ua)

(111) и (512). Более детально дифрактограммы и их анализ для пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  описаны в [10]. Спектры оптического пропускания измерены на спектрофлуориметре СМ 2203 (Беларусь) с измерительной головкой Hamamatsu R928 при 295 К.

**Результаты и их обсуждение.** На основе измеренных спектров поглощения тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , отожженных в атмосфере кислорода, аргона или водорода, ранее [11] было установлено, что межзонное поглощение света в данных пленках описывается степенной зависимостью  $\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ , из которой определена оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$ . В частности, установлено, что в тонких пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , отожженных в кислороде,  $E_g = 4.60$  эВ, отожженных в атмосфере аргона —  $E_g = 4.65$  эВ, в атмосфере водорода —  $E_g = 5.20$  эВ. В [11] оценена концентрация свободных носителей заряда в полученных пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и показана связь сдвига ширины запрещенной зоны при изменении атмосферы термообработки с эффектом Бурштейна—Мосса.

Исследования спектральной зависимости  $\alpha(h\nu)$  в области  $E_g$  и более низких значений показывают, что спектральный ход коэффициента поглощения  $\alpha$  в этой области описывается эмпирическим правилом Урбаха [12] (рис. 1):

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{\sigma}{kT} (h\nu_0 - h\nu) \right], \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{h\nu_\phi} \operatorname{th} \frac{h\nu_\phi}{2kT}, \quad (2)$$

где  $\alpha_0$ ,  $h\nu_0$  и  $\sigma_0$  — параметры аппроксимации;  $\sigma$  характеризует наклон зависимости  $\ln \alpha = f(h\nu)$  при соответствующей температуре;  $h\nu_\phi$  — средняя энергия фононов, которые взаимодействуют с экситонами и вносят основной вклад в формирование края фундаментального поглощения.

Экспоненциальная форма края наблюдается и при сильном легировании или дефектности полупроводников. В общем случае рассматривается экранированное кулоновское взаимодействие [13], которое возникает вследствие дефектности кристаллической структуры, включая в разряд дефектов и фононы. Поскольку исследуемые пленки имеют поликристаллическую структуру, необходимо учитывать наличие структурных дефектов. В этом случае область края поглощения аппроксимируется зависимостью

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{1}{\gamma} (h\nu_0 - h\nu) \right], \quad (3)$$

где  $\gamma$  характеризует разупорядочение кристаллической решетки [13]:

$$\frac{1}{\gamma} = \begin{cases} \sigma/kT, & \alpha \geq \alpha', \\ 1/\gamma, & \alpha < \alpha', \end{cases} \quad (4)$$

здесь верхнее выражение описывает “фононное” разупорядочение, нижнее — “дефектное” за счет структурных дефектов (вакансий, дислокаций, примесей). Поскольку измерения для всех типов пленок проводились при одинаковой температуре  $T = 295$  К (рис. 1), различие коэффициентов поглощения для пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в зависимости от атмосферы термообработки в основном определяется нижним выражением в (4), которое обусловлено особенностями структурных дефектов. Определив из рис. 1 параметр разупорядочения кристаллической решетки  $\gamma$ , можно сделать вывод, что при переходе от пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , отожженных в кислороде и аргоне, к пленкам, восстановленным в водороде, возрастает степень разупорядоченности структуры пленок. Так, найденный по наклону зависимости  $\ln \alpha = f(h\nu)$  при 295 К для пленок, отожженных в кислороде и аргоне, параметр  $\gamma = 0.27$  эВ, а для отожженных в водороде  $\gamma = 0.34$  эВ. Характерные значения  $\gamma$  для тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  приведены в табл. 1.

Исходя из модели сильнолегированного или дефектного полупроводника в квазиклассическом приближении [14], плотность состояний, связанная с флуктуациями концентрации заряженных анионных вакансий, убывает вглубь запрещенной зоны по экспоненциальному закону:

$$\rho(E) = \frac{m^{*3/2} \Delta^{1/2}}{4\pi^2 \hbar^3} (\Delta/E)^{3/2} \exp(-E^2/\Delta^2), \quad (5)$$

где  $\Delta$  — среднеквадратичный потенциал, определяющий размытие зон из-за неупорядоченного расположения вакансий:

$$\Delta = \left( \frac{4\pi N r_S e^4}{\epsilon^2} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$r_S = \frac{a}{2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/6} \frac{1}{(N a^3)^{1/6}}, \quad (7)$$

$$a = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m^* e^2}, \quad (8)$$

где  $N$  — концентрация вакансий;  $r_S$  — радиус экранирования;  $a$  — радиус основного состояния;  $m^*$  — эффективная масса носителей заряда;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость образца.

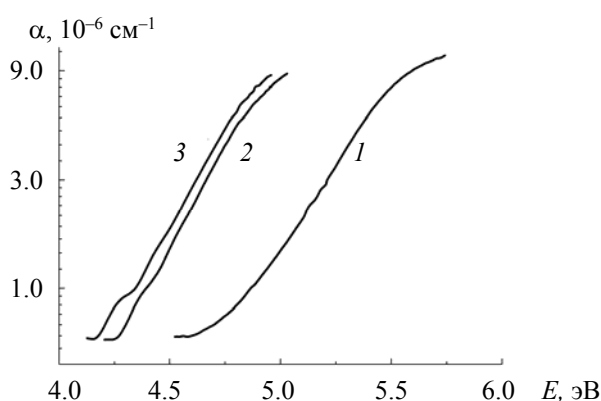


Рис. 1. Спектр краевого поглощения в тонких пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отожженных в атмосфере водорода (1), аргона (2) и кислорода (3);  $T = 295$  К

Физический смысл среднеквадратичного потенциала  $\Delta$  определяется тем, что среднеквадратичная флуктуация числа примесей или дефектов в объеме  $r_S^3 \sim (N r_S^3)^{1/2}$ , а потенциальная энергия электрона в поле такой флуктуации  $\Delta \approx (e^2/\epsilon r_S)(N r_S^3)^{1/2}$ . Как показано в [14], главный вклад в среднеквадратичный потенциал  $\Delta$  дают флуктуации масштаба  $r_S$ . Энергия основного состояния в яме выше дна ямы на  $E_S = \hbar^2/m r_S^2$ .

Для нахождения величин, входящих в выражения (5)–(8), воспользуемся экспериментальными измерениями и результатами [10, 11]. В частности, необходимые для определения диэлектрической проницаемости  $\epsilon = n^2$  показатели преломления  $n$  определялись экстраполяцией зависимости  $n(h\nu)$ , найденной для области прозрачности и слабого поглощения [10], в исследуемую область энергий 4.3–5.2 эВ. Эффективная масса свободных носителей заряда  $m^*$  в тонких пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взята из [11]. Установлено, что радиус основного состояния для тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от условий термообработки изменяется от 0.6 нм для пленок, отожженных в водороде, до 0.8 нм для пленок, отожженных в аргоне и кислороде. Характерные значения  $a$  приведены в табл. 1. Отметим, что боровский радиус  $a$  в полупроводниках может быть довольно большим. Так, по данным [14] в  $n$ -InSb  $a \approx 60$  нм, хотя, согласно [15], в фианите  $0.9\text{ZrO}_2 - 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$   $a = 0.4$  нм. Полученное нами значение  $a$  близко к результатам [15] и характерно для оксидных соединений. Радиус экранирования в тонких пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при отжиге в аргоне  $r_S = 1.9$  нм, а при отжиге в водороде  $r_S = 0.7$  нм. В обоих случаях  $r_S > a$ , хотя для пленок, отожженных в аргоне, данная разница существенно больше и превышает 2.

Т а б л и ц а 1. Параметры квазиклассического приближения для описания краевого поглощения в тонких пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Атмосфера отжига | $\gamma$ , эВ | $m^*/m$ [11] | $N$ , см <sup>-3</sup> [11] | $a$ , нм | $r_S$ , нм | $\Delta$ , эВ         |
|------------------|---------------|--------------|-----------------------------|----------|------------|-----------------------|
| Кислород         | 0.27          | 0.281        |                             | 0.8      |            |                       |
| Аргон            | 0.27          | 0.277        | $7.30 \cdot 10^{17}$        | 0.8      | 1.9        | $4.78 \cdot 10^{-2}$  |
| Водород          | 0.34          | 0.255        | $2.62 \cdot 10^{19}$        | 0.6      | 0.7        | $23.30 \cdot 10^{-2}$ |

Для нахождения среднеквадратичного потенциала  $\Delta$  воспользуемся значениями  $N$  [11] для пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Учитывая, что для пленок, отожженных в аргоне,  $N = 7.30 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , для отожженных в водороде  $N = 2.62 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , получаем для пленок, отожженных в аргоне,  $\Delta = 4.78 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$  и для отожженных в водороде  $\Delta = 23.30 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$ . В полупроводнике GaAs  $n$ -типа в зависимости от концентрации вакансий  $\Delta = (1.5\text{—}4.7) \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$  [14], в фианите  $\Delta = 7.22 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$  [15]. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований других соединений.

**Закключение.** Проведенные исследования показывают, что край межзонного поглощения света в тонких пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  после отжига в атмосфере кислорода, аргона и водорода хорошо описывается эмпирическим правилом Урбаха. Для объяснения экспериментальных данных использованы теоретические представления, базирующиеся на модели сильнолегированного или дефектного полупроводника в квазиклассическом приближении. Использование данной модели позволило определить радиус основного состояния  $a$ , радиус экранирования  $r_s$  и среднеквадратичный потенциал  $\Delta$ . Для пленок, отожженных в аргоне, величина  $a$ , и особенно  $r_s$ , выше, чем для пленок, восстановленных в атмосфере водорода. При этом при переходе от пленок, отожженных в аргоне, к отожженным в водороде  $\Delta$  возрастает от  $4.78 \cdot 10^{-2}$  до  $23.30 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$ .

- [1] K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono. Appl. Phys. Lett., **88**, N 9 (2006) 092106
- [2] N. D. Cuong, Y. W. Park, S. G. Yoon. Sens. and Actuat. B, Chem., **140**, N 1 (2009) 240—244
- [3] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono. Appl. Phys. Lett., **77**, N 6 (2000) 4166—4168
- [4] O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharsky, I. I. Medvid, I. S. Zvizlo, D. S. Leonov. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, **17**, N 3 (2019) 483—490
- [5] J.-G. Zhao, Zh.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie. Chin. Phys. Lett., **25**, N 10 (2008) 3787—3789
- [6] О. М. Бордун, Б. О. Бордун, И. И. Кухарский, И. И. Медвидь. Журн. прикл. спектр., **84**, № 1 (2017) 56—62 [O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharsky, I. I. Medvid. J. Appl. Spectr., **84**, N 1 (2017) 46—51]
- [7] P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, J. F. Muth. Mater. Sci. Eng. B, **146**, N 1-3 (2008) 252—255
- [8] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, T. Miyata. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, N 6A (2000) L524—L526
- [9] Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии, Москва, Техносфера (2010)
- [10] О. М. Бордун, И. И. Кухарский, Б. О. Бордун, В. Б. Лушчанец. Журн. прикл. спектр., **81**, № 5 (2014) 699—703 [O. M. Bordun, I. Yo. Kukharsky, B. O. Bordun, V. B. Lushchanets. J. Appl. Spectr., **81**, N 5 (2014) 771—775]
- [11] O. M. Bordun, I. I. Medvid, I. Y. Kukharsky, B. O. Bordun. Phys. Chem. Solid State, **17**, N 1 (2016) 53—59
- [12] M. V. Kurik. Phys. Status Solidi A, **8**, N 1 (1971) 9—45
- [13] Е. Джонсон. Оптические свойства полупроводников. Полупроводниковые соединения типа  $A_3B_5$ , под ред. Р. Уиллардсона, А. Бира, Москва, Мир (1970) 166—277
- [14] А. Л. Эфрос. Успехи физ. наук, **111** (1973) 451—482
- [15] Н. Д. Довга. Физ. электрон., № 33 (1986) 86—88