

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСИС»**

*На правах рукописи*

**Кочкова Анастасия Ильинична**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И  
СПЕКТРОВ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ И  
ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Специальность  
1.3.11 Физика полупроводников

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Кандидат технических наук,  
профессор  
Поляков Александр Яковлевич

Москва, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1 Мотивация исследования Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
1.2 Кристаллическая структура Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
1.3 Зонная структура β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
1.4 Рост Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
1.4.1 Объемные кристаллы .....	19
1.4.2 Эпитаксиальный рост.....	21
1.5 Типы мелких и глубоких центров в β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
1.5.1 Донорные примеси .....	25
1.5.2 Акцепторные примеси .....	26
1.5.3 Собственные дефекты .....	27
1.5.3 Водород и комплексы с водородом .....	30
Глава II. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	33
2.1 Подготовка образцов .....	33
2.1.1 Описание образцов .....	33
2.1.2 Обработка образцов.....	34
2.2 Методы характеристики .....	35
2.2.1 Вольт-фарадное профилирование.....	35
2.2.2 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней.....	37
2.2.2.1 Генерационно-рекомбинационные процессы в полупроводнике с глубокими центрами .....	37
2.2.2.2 Принцип работы РСГУ .....	39
2.2.3 Оптическая релаксационная спектроскопия глубоких уровней.....	42
2.2.4 Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия глубоких уровней.....	43
2.2.5 Адмиттанс спектроскопия .....	44
2.3 Измерительная установка .....	45
Глава III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	48
3.1 Спектры глубоких центров в эпитаксиальных пленках β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , облученных протонами, нейтронами и альфа-частицами.....	48
3.2 Изучение центров E1, E2 и E3.....	62

3.3 Спектры глубоких центров в эпитаксиальных пленках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при обработке водородной плазмой.....	70
3.4 Спектры глубоких центров в объемных кристаллах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ разных ориентаций (010) и (201) .....	78
3.4.1 Проявление анизотропии свойств при обработке водородной плазмой монокристаллов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .....	78
3.4.2 Зависимость уровней глубоких центров от ориентации кристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при облучении протонами 20 МэВ.....	86
3.5 Спектры глубоких центров в эпитаксиальных пленках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при обработке аргоновой плазмой .....	96
3.6 Полуизолирующие кристаллы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированные Fe и Mg .....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	128

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ

- HVPE – Halide Vapor Phase Epitaxy / галоидная парофазная эпитаксия
- EFG – Edge-defined Film-fed Growth / методом Степанова / методом профилированного выращивания
- ВАХ – вольт-амперная характеристика
- ВФХ – вольт-фарадная характеристика
- РСГУ – релаксационная спектроскопия глубоких уровней
- АС – адмиттанс спектроскопия
- ОРСГУ – оптическая релаксационная спектроскопия глубоких уровней
- ФЭРС ГУ – Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия глубоких уровней
- ИСП – индуктивно-связанная плазма
- SRIM – Stopping and Range of Ions in Matter
- CZ – метод Чохральского
- FZ – Float Zone/ метод зонной плавки
- НВ и VB – Horizontal Bridgman и Vertical Bridgman / горизонтальный и вертикальный методы Бриджмена
- UID – unintentionally doped – непреднамеренно легированный
- MOCVD – Metal Organic Chemical Vapor Deposition / химическое осаждение из паровой фазы металлоорганического соединения
- PLD – Pulsed-Laser Deposition / импульсное лазерное осаждение
- MIST-CVD – ультразвуковая паровая химическая эпитаксия
- ALD – Atomic Layer Deposition / атомно-слоевое осаждение
- MBE – Molecular Beam Epitaxy / молекулярно-лучевая эпитаксия
- ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия
- ОПЗ – область пространственного заряда

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В последние 10 лет заметно возрос интерес научного и технологического сообщества к оксиду галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), имеющему сверхширокую запрещенную зону 4,5-5,2 эВ [1] и критическое поле пробоя 7-9 МВ/см [2]. Это подтверждает заметный всплеск публикационной активности по исследованию методов роста оксида галлия, изучению глубоких центров в материале и перспектив изготовления приборов на его основе [3]. Такое внимание обусловлено возможностью применения  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в силовой электронике (полевые транзисторы, диоды с барьером Шоттки) [4], оптоэлектронике (солнечно-слепые фотодетекторы) [5] и сенсорных системах (газовые сенсоры, детекторы ядерного излучения) [6].

Первые работы с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  проводились ещё в середине XX века [1], затем о нем забыли на долгое время, пока сложности роста уже известных широкозонных полупроводников, GaN, InGaN, SiC, алмаза, невозможность изготавливать собственные подложки большого диаметра и получать пленки высокого структурного качества, исчерпание ресурсов по дальнейшему увеличению пробивных напряжений и мощности силовых приборов, не подтолкнули к поиску новых решений и развитию других полупроводниковых материалов. Полиморф  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  вышел на передний план исследований после демонстрации возможности роста объемных кристаллов диаметром 4 дюйма методом Степанова [7] и Чохральского [8], которые могут позволить в перспективе повысить структурное совершенство кристаллов и пленок и снизить производственные затраты в сравнении с другими широкозонными материалами, для которых получение объемного материала из расплава является нерешённой проблемой. Учитывая возможность гомоэпитаксиального роста на собственных подложках [7], деградация, вызываемая дислокациями, может быть в значительной степени подавлена в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Из исследований GaN известно, что дислокации могут оказывать негативное влияние на электрические, оптические и транспортные свойства эпитаксиальных пленок, что приводит к ухудшению рабочих характеристик прибора, вызывая нестабильность параметров. К этим эффектам относятся безызлучательная рекомбинация, рассеяние носителей заряда, образование комплексов дефектов, захватывающих носители заряда, возникновение точечных дефектов в результате взаимодействия дислокаций и формирование каналов утечки тока [8, 9]. При этом также может быть значительным влияние точечных дефектов. Дефекты решетки могут оказывать большое влияние на производительность устройств, приводя к сдвигу порогового напряжения, возрастанию сопротивления во включенном состоянии и т.д. [9]. Все это активизировало исследование

электрических, оптических, термических и механических свойств  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Как при примерах развития других полупроводниковых материалов, интеграция  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в производство в значительной степени будет зависеть от новых решений при разработке устройств, а также от наличия высококачественного материала с низкой плотностью дефектов.

Контроль и устранение электрически активных дефектов, образующих глубокие центры по всей ширине запрещенной зоны, имеют решающее значение для будущих силовых устройств на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  по нескольким причинам. Во-первых, для многокиловольтных устройств требуется очень точный контроль концентрации доноров в различных областях прибора, возможность создания гетеропереходов с высокой концентрацией двумерного электронного газа, управления вертикальной проводимостью в полевых транзисторах, с низкими концентрациями компенсирующих дефектов, непреднамеренных фоновых легирующих примесей и любых других заряженных дефектов, поскольку любые неконтролируемые изменения этих концентраций приведут к невозможности управлять уровнем легирования [11]. Во-вторых, даже относительно низкие концентрации ловушек в транзисторах могут стать причиной динамических изменений сопротивления в открытом состоянии, нестабильности порогового напряжения и т.д. [12]. Это связано с тем, что переключение напряжения перемещает квазиуровни Ферми внутри запрещенной зоны, что приводит к изменению занятости ловушек, что затем является причиной эмиссии или захвата носителей заряда центром, что влияет на изменение локальной плотности заряда, приводящей к изменениям переходных характеристик транзисторов. Третья причина, по которой контроль и устранение дефектов имеют решающее значение, заключается в том, что дефектные состояния могут привести к токам утечки или снижению подвижности, если концентрации достигают умеренных уровней или рабочие температуры достаточны для изменения степени ионизации примесей и дефектов [13,14]. Поэтому очень важно изучить и охарактеризовать глубокие центры, определить расположение их уровней в запрещенной зоне, концентрации, физические источники, физическое расположение в устройстве, связать с условиями выращивания материалов, обработкой и конструкцией устройства, а также для разработки стратегии устранения или смягчения влияния глубоких центров. Более того, из-за предполагаемых условий применения  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (высокие напряжения, радиочастоты, жесткие радиационные условия) становится важным понять, как условия окружающей среды влияют на работу устройств.

По сравнению с большинством современных полупроводников, изучение дефектов в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  находится на ранней стадии. Количественная характеристика глубоких центров

по всей запрещенной зоне в полупроводниках со сверхширокой запрещенной зонной и низкой симметрией непростая задача, но сочетание методов электрической и оптической релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ), адмиттанс спектроскопии, спектральных зависимостей фотоемкости и фототока позволяет полностью просканировать ширину запрещенной зоны. Метод РСГУ даёт исключительную чувствительность определения концентрации различных центров (на 5 порядков меньше, чем уровень легирования), позволяя оценить концентрацию каждого дефекта. Это позволит разрабатывать экспериментально обоснованные модели, которые затем можно будет использовать для оптимизации устройств с точки зрения производительности, стабильности и надежности. Также проводится облучение с целью выяснения свойств и поведения глубоких центров в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  для понимания механизмов деградации. Такие исследования также позволяют выяснить физическую природу глубоких центров, поскольку собственные дефекты чувствительны к облучению частицами высоких энергий. Все это может помочь при оптимизации условий роста.

В связи с вышесказанным проведение комплексных исследований для идентификации центров в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  является актуальной темой.

Исследования были проведены в лаборатории широкозонных полупроводников на кафедре полупроводниковой электроники и физики полупроводников на базе НИТУ МИСИС в рамках выполнения следующих грантов:

- грант НИТУ МИСИС № K2A-2018-051 «Исследование электрических характеристик и спектров глубоких центров в кристаллах и эпитаксиальных пленках  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , влияющих на характеристики приборных структур» (2018-2020 гг.);
- грант РФФИ № 19-19-00409 «Исследование электрически активных точечных и протяженных дефектов в новом широкозонном полупроводнике  $\alpha$ - и  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , гетероструктурах и мембранах на их основе» (2019-2021 гг.);
- грант НИТУ МИСИС № K2-2020-011 «Исследование дефектных состояний, влияющих на характеристики приборов в оксиде галлия, нитриде галлия и перовскитах» (2020 г.);
- грант Министерства науки и высшего образования № 075-15-2022-1113 «Новые радиационные явления в оксиде галлия и их применение в радиационных приборах» (2022 г.).

**Цель диссертационной работы** заключалась в проведении экспериментального исследования для комплексного изучения и систематизации знаний об электрически

активных дефектах, образующих глубокие центры в объемных кристаллах и эпитаксиальных пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  различных ориентаций.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.

1. Изучить основные глубокие центры в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , определить природу их возникновения, расположение уровней в запрещенной зоне.

2. Исследовать возможность компенсации электронной проводимости акцепторными вакансиями галлия при облучении частицами больших энергий, определить центры, ответственные за данное явление.

3. Изучить природу центров в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  по полевой зависимости энергии активации эмиссии электронов от величины электрического поля.

4. Исследовать влияние обработки в плазмах, используемых в технологических процессах полупроводниковой электроники, на электрические свойства и спектры глубоких центров пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

5. Изучить анизотропию свойств  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , определить, как ориентация влияет на введение точечных дефектов.

6. Изучить основные акцепторные примеси Fe и Mg, применяемые для получения буферных слоев в полевых транзисторах, определить расположение данных центров в запрещенной зоне и их роль в коллапсе тока полевых транзисторов.

### **Научная новизна полученных автором результатов**

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые выполнено комплексное исследование влияния облучения протонами энергий 10-20 МэВ и 1 ГэВ, альфа-частицами, нейтронами на формирование спектров глубоких центров, что помогло идентифицировать дефекты и выдвинуть предложения по уменьшению концентраций глубоких центров в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

2. Впервые проведено качественное и количественное исследование влияния ориентации на введение точечных дефектов по сравнению результатов для ориентаций (010) и ( $\bar{2}$ 01), выявлено, что для приборных структур наиболее предпочтительна ориентация ( $\bar{2}$ 01).

3. Изучено влияние режимов обработки в водородной плазме на формирование комплексов водорода с собственными дефектами, показано, что обработка приводит к пассивации или увеличению концентрации доноров у поверхности образца в зависимости от концентрации вакансий галлия и ионов водорода.

4. Впервые определена природа основных центров E1 в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по полевой зависимости скорости эмиссии.

5. Экспериментальные исследования полуизолирующих слоев, легированных Fe и Mg, показали, что использование Fe будет вносить меньший вклад в коллапс тока в результате захвата электронов из канала транзистора, также не все Fe в буферном слое ионизовано.

### **Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследования были использованы коммерчески доступные образцы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> компании Tamura/Novel Crystal Technology (Япония)[7]:

- пленки, выращенные методом галоидной парофазной эпитаксии (HVPE) ориентаций (001) и (010), были изучены до и после обработки водородной плазмой, облучения протонами, альфа-частицами и нейтронами [15–21];

- объемные кристаллы n-типа, выращенные методом Степанова (методом профилированного выращивания, EFG) с ориентациями (010) и ( $\bar{2}$ 01), были подвергнуты обработке в водородной плазме и облучению протонами энергий 20 МэВ для изучения анизотропии свойств  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22,23];

- объемные полуизолирующие кристаллы EFG (010), легированные Fe [24,25].

Также в данной работе был исследован объемный образец  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенный методом Чохральского в Лейпцигском институте роста кристаллов, ориентацией (100) с уровнем легирования Mg  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> [26,27].

Для проведения электрических измерений обратный омический контакт к образцу был изготовлен электронно-лучевым напылением Ti/Au (20 нм/80 нм) и последующим быстрым термическим отжигом в N<sub>2</sub> при 500 °C в течение 1 мин. Контакты Шоттки диаметром 1 мм были приготовлены электронно-лучевым напылением Ni толщиной 200 Å через теньевую маску без дальнейшего отжига. Контакты были полупрозрачными для видимого и УФ света.

Для изучения электрических свойств были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ), зависимости емкости от частоты в диапазоне от 20 Гц до 2 МГц, зависимость тока от температуры, вольт-фарадные характеристики (ВФХ) в темноте и при освещении набором светодиодов с длинами волн 365-940 нм оптической мощностью 250 мВт/см<sup>2</sup> и ультрафиолетовым светодиодом с длиной волны 259,4 нм мощностью 1,2 мВт/см<sup>2</sup>. Для изучения глубоких центров была использована релаксационная спектроскопия глубоких уровней (РСГУ) с электрическим и оптическим возбуждениями,

в последнем случае использовался набор светодиодов упомянутый выше, адмиттанс спектроскопия (АС), также были измерены спектры фотоэлектрической релаксационной спектроскопии глубоких уровней (ФЭРС ГУ) для полупроводниковых образцов [28]. Все эксперименты проводили на специально изготовленной установке [29], включающей измеритель LCR E4980 (KeySight Technologies, США), источник/измеритель напряжения/тока B2902A (KeySight Technologies, США), внешний генератор импульсов 33500B (KeySight Technologies, США). Измерения были проведены в интервале температур 80-500 К с использованием азотных криостатов компаний Криотрейд и Oxford Instruments.

Облучение протонами с энергией 20 МэВ проводили на линейном ускорителе И-2 в Центре коллективного пользования «Камикс» ИТЭФ (Россия) [15,18]. Облучение протонами высоких энергий 1 ГэВ проводили на синхроциклотроне СЦ-100024-26 ускорительного отдела ПИЯФ (Россия) [15].

Нейтронное облучение образцов было выполнено при флюенсах  $5,4 \cdot 10^{13}$ ,  $10^{14}$ ,  $3,6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> в двухзонном импульсном самозатухающем реакторе на быстрых нейтронах БАРС-6, входящем в состав реакторно-лазерной установки «Стенд Б» в ГНЦ-РФ ФЭИ.

Облучение альфа-частицами энергией 18 МэВ при флюенсе  $10^{13}$  см<sup>-2</sup> было выполнено в Университете Корё, г. Сеул.

Обработка в плазме Ar была проведена в реакторе индуктивно связанной плазмы (ИСП) при 300 °С в течение 2 мин до осаждения Ni [19]. Обработка в плазме водорода также была выполнена в реакторе ИСП (PlasmaLab 100 dual, Oxford Instruments Technology, Великобритания) при 330 °С в течение 0,5-1,0 часа при давлении 36 мТорр и частоте электромагнитного поля 13,56 МГц [20,22].

Профили проникновения высокоэнергетических частиц были получены из моделирования с использованием кода Stopping-and-Range-of-Ions-in Matter (SRIM) [30].

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методами РСГУ и ОРСГУ проведены детальные исследования спектров глубоких центров в пленках и объемных кристаллах  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, облученных протонами, нейтронами, альфа-частицами. Показано, что связанные поляронные состояния дырок, хотя действительно образуются, но распадаются, превращаясь в свободные дырки при температурах выше примерно 150 К, что очень важно для оценки перспектив создания биполярных приборов. Установлено, что имеется система основных глубоких центров, появляющихся при всех видах облучений и вызывающих компенсацию электронной

проводимости. На основании исследований установлено, что основными акцепторами, возникающими в результате облучения, являются  $V_{Ga}$  (оптический порог ионизации 3,1 эВ) и расщепленные вакансии галлия  $V_{Ga}^i$  (2,3 эВ).

2. Установлено, что на поверхностях  $(\bar{2}01)$  и  $(010)$  при плазменной обработке водородом образуется разное количество вакансий Ga и в эти разноориентированные образцы внедряются разные концентрации ионов H. В случае кристаллов ориентацией  $(\bar{2}01)$  можно получить преимущественно донорные комплексы  $(V_{Ga}-4H)^+$ , а в кристаллах с ориентацией  $(010)$  образуются преимущественно акцепторные комплексы  $(V_{Ga}-2H)^-$ , компенсирующие электронную проводимость. Предполагается, что при предварительной обработке поверхности, увеличивающей концентрацию вакансий галлия, этот процесс может позволить получать на поверхности проводимость p-типа.

3. На основании сопоставления спектров глубоких центров при облучении высокоэнергетическими протонами образцов с ориентациями  $(010)$  и  $(\bar{2}01)$  выявлена серьёзная анизотропия дефектообразования у поверхности образцов, связанная с присутствием каналов с низкой атомной плотностью, нормальных к поверхности кристаллов  $(010)$ . Результатом является образование у поверхности таких кристаллов очень высоких концентраций акцепторов с уровнем  $E_c-0,27$  эВ, приводящих к серьёзной метастабильности вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик, отсутствующей для кристаллов с ориентацией  $(\bar{2}01)$ .

4. Показано, что в транзисторах  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с полуизолирующим буферным слоем использование для компенсации проводимости в буфере легирования Fe целесообразней, чем Mg с точки зрения уменьшения влияния коллапса тока.

### **Практическое значение полученных результатов**

1. Определены главные дефекты, контролирующие концентрацию доноров и определяющие время жизни носителей заряда. Понимание формирования и роли дефектов в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  различных ориентаций оказывает положительное влияние на процесс разработки новых устройств.

2. Исследования показали, что, хотя дырки в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  действительно образуют связанные малоподвижные поляронные состояния, эти состояния распадаются с образованием свободных дырок при температурах выше примерно 150 К, что очень важно для оценки перспектив создания биполярных приборов в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

3. Проведённые исследования указывают на принципиальную возможность получения проводимости р-типа при обработке слоёв  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в водородной плазме за счет создания комплексов дефектов с вакансиями галлия.

4. Изучены спектры глубоких центров в высокоомных кристаллах  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных железом и магнием, используемых в качестве буфера в полевом транзисторе. Показано, что для получения высокоомного буферного слоя предпочтительно использовать Fe, а не Mg в качестве компенсирующего акцептора. Предлагается также использовать эпитаксиальный высокоомный  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\text{Fe})$ , выращенный методом HVPE, снижая тем самым уровень легирования Fe, необходимый для устойчивого получения высокого удельного сопротивления буфера. Эти экспериментальные данные имеют практическое значение для прогнозирования и оптимизации работы полевых транзисторов.

5 Результаты данной работы могут быть использованы для оптимизации технологических процессов роста и обработки проводящих и полуизолирующих пленок и кристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

#### **Личный вклад автора**

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных автором на кафедре полупроводниковой электроники и физики полупроводников, а также в лаборатории ультраширокозонных полупроводников НИТУ «МИСИС». Часть исследований была проведена в центре материаловедения и нанотехнологий Университета Осло.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в анализе литературных данных, определении и постановке целей и задач, описании и реализации основных экспериментальных подходов, анализе и обобщении полученных результатов, формировании основных положений и выводов, участие в написании и подготовке к публикации статей, описывающих результаты исследований, представлении результатов на конференциях.

**Публикации по теме диссертации.** По теме диссертационной работы опубликовано 12 статей (Приложение 1) в рецензируемых научных изданиях базы данных Scopus и Web of Science.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на международных конференциях.

1. Устный доклад. А.У. Polyakov, In-Hwan Lee, N.B. Smirnov, E.B. Yakimov, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, A.I. Kochkova, A.A. Vasilev, F. Ren, P. Carey, S.J. Pearton. Effects of different plasma treatments on deep traps spectra and leakage current of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals and films. 4<sup>th</sup> International Workshop on UV Materials and Devices (IWUMD4). 9-13 сентября, 2019, г. Санкт-Петербург, Россия.

2. Устный доклад. А.У. Polyakov, In-Hwan Lee, N.B. Smirnov, E.B. Yakimov, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, A.I. Kochkova, A.A. Vasilev, F. Ren, P. Carey, S.J. Pearton. Effects of hydrogen plasma treatment on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by HVPE. Effects of hydrogen plasma treatment on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by HVPE. 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE2019). 5-8 ноября, 2019, г. Чеджу, Республика Корея.

3. Устный доклад. А.У. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasilev, A.I. Kochkova, A.V. Chernykh, P.B. Lagov, In-Hwan Lee, S.J. Pearton. Differences in deep levels spectra of proton irradiated bulk Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals as affected by orientation changing from (010) to ( $\bar{2}01$ ). 31<sup>th</sup> International Conferences on defects in Semiconductors (ICDS31). 26-30 июля, 2021, г. Осло, Норвегия.

4. Постерный доклад. E.B. Yakimov, A.У. Polyakov, I.V. Shchemerov, N.B. Smirnov, A.A. Vasilev, A.I. Kochkova, P.S. Vergeles, E.E. Yakimov, A.V. Chernykh, Minghan Xian, F. 31<sup>th</sup> International Conferences on defects in Semiconductors (ICDS31). 26-30 июля, 2021, г. Осло, Норвегия.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка используемых источников из 117 наименований. Работа изложена на 129 страницах, содержит 85 рисунков, 6 таблиц и 2 приложения.

# ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Мотивация исследования Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в последнее время вызывает большой интерес в качестве полупроводникового материала для следующего поколения силовых устройств из-за своих превосходных параметров и доступности подложек хорошего качества, выращиваемых масштабируемыми методами. Стимулом для развития Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является увеличение количества электромобилей, ожидается, что к 2024 году рынок силовых устройств достигнет 22 миллиардов долларов [31]. Хотя силовая электроника может быть не столь привлекательной для общественности, как солнечные элементы или аккумуляторные технологии, она также играет важную роль в повышении эффективности энергосистем и, таким образом, в смягчении глобальных климатических проблем. Устройства на основе полупроводников с большой шириной запрещенной зоны могут обеспечить меньшие потери мощности при переключении, чем Si, что может привести к значительному снижению электропотребления, позволит уменьшить размеры силовых приборов и стоимости производства. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – это новейшая разработка в области широкозонных материалов, которые включают в себя более известные материалы, такие как SiC, GaN, алмаз, AlN и c-BN. В таблице 1 сравниваются свойства β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со свойствами других материалов.

Если рассматривать только свойства материалов, выбор алмаза казался бы наиболее очевидным благодаря большой ширине запрещенной зоны, высокой теплопроводности и высокой подвижности электронов и дырок. Тем не менее, имеется ряд серьёзных проблем, которые нужно решить, прежде чем алмаз будет рассматриваться для практического применения. К таким проблемам относятся недоступность бездислакационных подложек большого диаметра и высокие энергии ионизации примеси n-типа (579 мэВ для фосфора) и p-типа (380 мэВ для бора).

Оксид галлия единственный широкозонный материал, который может быть выращен из расплава. Как видно из таблицы 1, β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрирует превосходные показатели переключения мощности (BFOM) и лучшие возможности переключения питания (JFOM). Для расчета технологичности производства используют показатель качества производства чипов (HSAFOM), затраты для β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пока выше, однако фактическая стоимость производства подложек лишь незначительно сопоставима с SiC и GaN и будет снижаться по мере проведения дополнительных исследований [32].

Таблица 1 – Параметры материала и показатели качества полупроводников нормированные на Si [33]

Параметры материала	Si	GaAs	4H-Si	GaN	Азмаз	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ширина запрещенной зоны, E <sub>g</sub> (эВ)	1,1	1,43	3,25	3,4	5,5	4,85
Диэлектрическая постоянная, $\epsilon$	11,8	12,9	9,7	9	5,5	10
Пробивное поле, E <sub>c</sub> (МВ·см <sup>-1</sup> )	0,3	0,4	2,5	3,3	10	8
Подвижность электронов, $\mu$ (см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )	1480	8400	1000	1250	2000	200
Скорость насыщения, v <sub>s</sub> (10 <sup>7</sup> см·с <sup>-1</sup> )	1	1,2	2	2,5	1	1,8-2
Теплопроводность, $\lambda$ (Вт·см <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	1,5	0,5	4,9	2,3	20	0,1-0,3
<b>Показатели качества нормированные на Si</b>						
Показатель Johnson (JFOM)= $E_c^2 \cdot V_s^2 / 4\pi^2$ (переключение питания)	1	1,8	278	1089	1110	2844
Показатель Valiga (BFOM)= $\epsilon \cdot \mu \cdot E_c^3$ (R <sub>ON</sub> в области дрейфа)	1	14,7	317	846	24660	3214
Комбинированный показатель = $\lambda \cdot \epsilon \cdot \mu \cdot V_s \cdot E_c^2$ (мощность/частота/напряжение)	1	3,7	248,6	353,8	9331	37
Показатель Valiga при высоких частотах= $\mu \cdot E_c^2$ (для измерений потерь при переключении)	1	10,1	46,3	100,8	1500	142,2
Показатель Keyes= $\lambda \cdot [(c \cdot V_s) / (4 \pi \cdot \epsilon)]^{1/2}$ (теплоемкость для силовых устройств)	1	0,3	3,6	1,8	41,5	0,2
Показатель Huang (HSAFOM)= $\epsilon \cdot \mu^{0,5} \cdot E_c^2$ (производство чипов)	1	5	48	85	619	279

Однако есть некоторые важные препятствия, которые необходимо преодолеть, прежде чем приборы на основе Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> станут технически и экономически жизнеспособными. Очевидным из таблицы 1 недостатком является чрезвычайно низкая теплопроводность, что может стать большой проблемой при работе высокомоощных устройств.

В дополнение к силовым приборам  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассматривается для применения в солнечно-слепых детекторах с краем поглощения 250-280 нм, применяемые в различных областях, включая обнаружение пламени, биомедицине и тд. [2, 4, 16].

## 1.2 Кристаллическая структура Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может кристаллизоваться в виде пяти различных полиморфов, известных как  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon(\kappa)$ , как показано в таблице 2 [35]. К настоящему времени исследования сосредоточены на метастабильном полиморфе  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с самой большой шириной запрещенной зоны, на наиболее стабильном  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являющимся предметом изучения данной диссертации, и метастабильном  $\epsilon(\kappa)$ - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающим ферроэлектрическими

свойствами [36, 37]. Полиморфы отличаются не только пространственной кристаллической группой, но и координационным числом ионов Ga.

$\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является гексагональным и имеет структуру корунда (Рисунок 1). Полиморф  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет большую ширину запрещенной зоны, симметрия структуры выше и меньше эффект анизотропии свойств, однако при температурах выше 400 °С переходит в  $\beta$ -фазу (Рисунок 2). Также преимуществом  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является возможность роста на сапфировых подложках, управление шириной запрещенной зоны в широком диапазоне для растворов с другими разновидностями оксидных материалов со структурой корунда (Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Японской группой для данного полиморфа была продемонстрирована возможность создания р-п-перехода при выращивании тонкого эпитаксиального слоя  $\alpha$ -(In, Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с р-типом проводимости [38].

Таблица 2 – Параметры полиморфов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Полиморф	Сингония	Пространственная группа	Параметры решетки	E <sub>g</sub> , эВ	Стабильность	Ссылки
$\alpha$	Гексагональная	R $\bar{3}c$	a=b=4,98 Å c=13,43 Å $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	5,3	метастабилен переходит в $\beta$ при температурах выше 600 °С	[39]
$\beta$	Моноклинная	C2/m	a=12,23 Å b=3,04 Å c=5,80 Å $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=103,8^\circ$	4,8	стабилен	[40]
$\gamma$	Кубическая	Fd $\bar{3}m$	a=b=c=8,24 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	-	метастабилен до 550 °С	[41]
$\delta$	Кубическая	Ia $\bar{3}$	a=b=c=9,25 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	-	нестабилен	[42]
$\epsilon$ ( $\kappa$ )	Орторомбическая	Pna2 <sub>1</sub>	a=5,05 Å b=8,70 Å c=9,28 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4,6	метастабилен	[36,37]

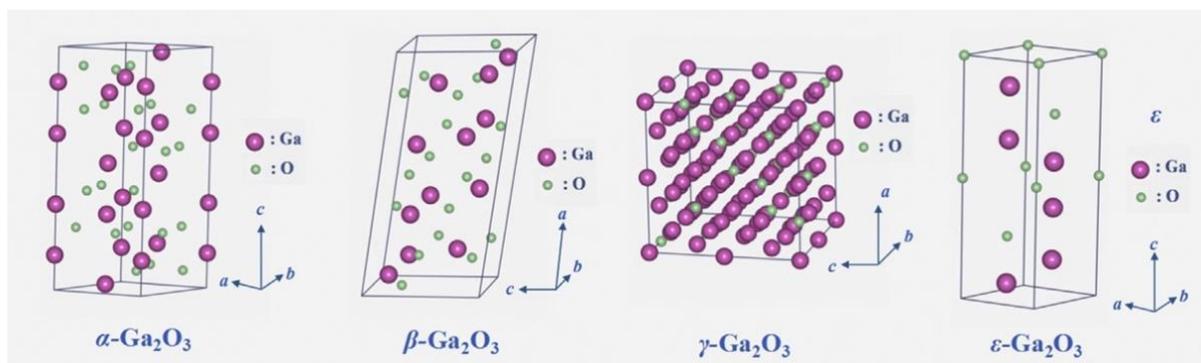


Рисунок 1 – Кристаллическая структура полиморфов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Вторым по стабильности полиморфом является  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рисунок 1). Данный полиморф совместим с обычными гексагональными широкозонными полупроводниками GaN и SiC [43]. Также для  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прогнозируется наличие большой спонтанной поляризации, что, следовательно, можно использовать в гетероструктурных полевых транзисторах с высокой плотностью двумерного электронного газа, поэтому данный полиморф может представлять не меньший интерес для изучения.

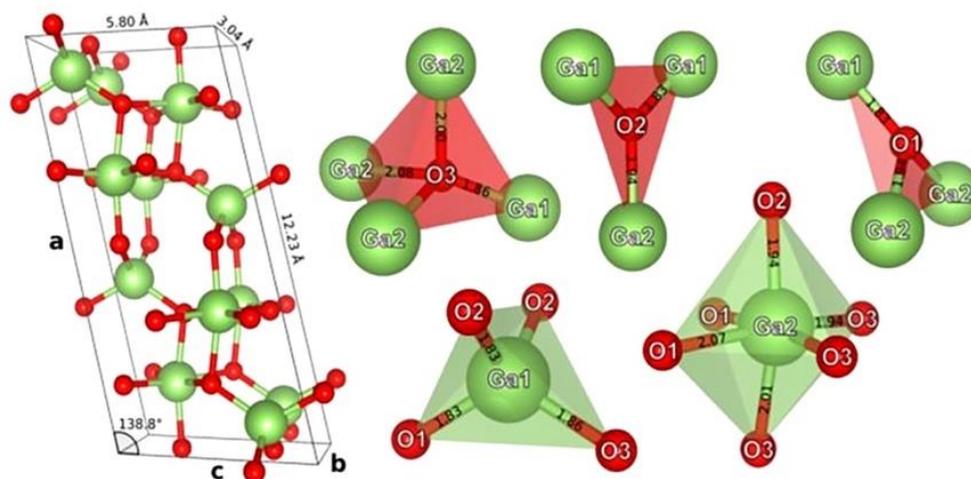


Рисунок 2– Изображение элементарной ячейки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где атомы Ga представлены зелеными шариками, атомы O – красными. Показаны параметры и углы решетки. Справа: многогранники демонстрируют локальную симметрию пяти различных узлов решетки с указанием длин связи [33]

$\beta$ -полиморф имеет моноклинную структуру и наиболее стабилен термически и химически, остальные полиморфы переходят в эту фазу при высокой температуре и давлении. Температура плавления  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1720 °С и ширина запрещенной зоны 4,6-4,9 эВ [6]. Элементарная ячейка состоит из двух различных катионов Ga и трех анионов O [44]. Половина катионов Ga находится в искаженной тетраэдральной координации (Ga1), а вторая половина – в октаэдральной координации (Ga2). Анионы упакованы в искаженную кубическую структуру с двумя трехкратно координированными (O1 и O2) и одним четырехкратно координированным (O3) (Рисунок 2). Таким образом, в оксиде галлия могут присутствовать различные условия связывания ионов: тетраэдрально координированный G1 связан с одним ионом O1 с длиной связи 1,835 Å, с одним ионом O3 с длиной связи 1,833 Å и с двумя ионами O2 с длиной связи 1,863 Å. Октаэдрически координированные ионы Ga2 связаны с двумя ионами O1 с длиной связи 1,937 Å, с одним ионом O2 (1,937 Å) и тремя ионами O3 (один с длиной связи 2,005 Å и два с длиной связи в плоскости bc 2,074 Å) [44]. На рисунке 2 показана элементарная ячейка и неэквивалентные положения атомов Ga и O. Низкая кристаллографическая симметрия

моноклинной фазы является причиной анизотропии физических, оптических, электрических свойств. Также наличие неэквивалентных положений атомов в структуре дают большую вариацию дефектов (вакансии галлия, смещенные вакансии галлия, вакансии кислорода, междоузельные атомы и дивакансии).

### 1.3 Зонная структура $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На Рисунок 3 показана зонная структура, рассчитанная методами теории функциональной плотности [45]. Зона проводимости в основном состоит из делокализованных производных состояний Ga 4s, что приводит к появлению дисперсионной зоны с малой эффективной массой электронов. Валентная зона в основном состоит из заполненных производных состояний O 2p<sup>6</sup> с незначительной гибридизацией орбиталей Ga 3d, 4p и 4s, демонстрирующих очень низкую дисперсию. Это приводит к большой эффективной массе дырок, что согласуется с другими расчетами для Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и характерно для других оксидов. Расчеты, проведенные группой Варлея [46], указывают на наличие самозахваченных дырок. Даже если каким-то образом добиться высокой концентрации дырок в оксиде галлия, большая эффективная масса этих носителей заряда вместе с их склонностью к образованию самозахваченных дырок делает практически невозможным достижение проводимости p-типа. Как только мы получаем дырки в материале, они имеют тенденцию образовывать поляроны на локальных искажениях решетки [46]. Эта склонность к образованию поляронов (а иногда и связанных экситонов с электронами из состояний дефектных уровней) возрастает с увеличением плотности дефектов материала.

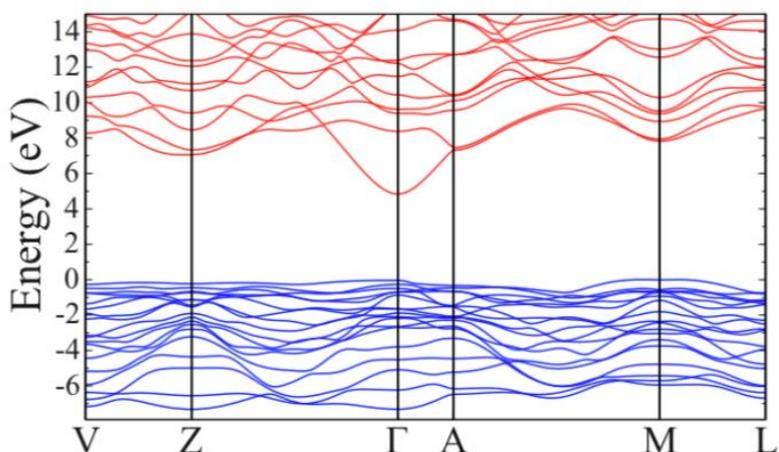


Рисунок 3 – Зонная структура  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45]

## 1.4 Рост Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1.4.1 Объемные кристаллы

Наличие высококачественных собственных подложек с малой концентрацией дислокаций является решающим фактором при выращивании высококачественных эпитаксиальных слоев, необходимых для изготовления полупроводниковых приборов. Большинство широкозонных полупроводников, таких как GaN и SiC, не могут быть выращены из расплава, поэтому на ранней стадии развития они были выращены гетероэпитаксиально на инородных подложках с большим рассогласованием по параметру решетки, в отличие от широко используемых полупроводников Si и GaAs. Однако, создание объемных подложек методом выращивания из паровой фазы позволило получить высококачественные гомоэпитаксиальные слои и проложило путь к коммерциализации устройств на основе GaN и SiC. Напротив, объемные монокристаллы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно выращивать различными методами роста из расплава, такими как метод Чохральского (CZ) [47, 48], профилированное выращивание из пленки (метод Степанова, EFG) [49], метод зонной плавки (FZ) [50], вертикальным методом Бриджмена (HB и VB) [51]. Результаты сравнения методов приведены в таблице 3.

В настоящее время наиболее успешным методом объемного выращивания  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является метод EFG. В данном методе кристалл  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в форме пластины вытягивается из иридиевой головки с узкими щелями, через которые капиллярно подается расплав Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Площадь расплава может быть намного меньше, чем в других методах, и, следовательно, можно минимизировать диссоциацию и испарение расплава. Форма кристалла определяется формой головки (Рисунок 4(а)). Атмосферу выращивания необходимо контролировать соответствующим образом (например, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 98 %/2 %), чтобы свести к минимуму потери иридия при окислении. Скорость роста составляет 15 мм/ч. Направление вытягивания обычно [010]. Плотность дислокаций в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенном с помощью EFG, составляет 10<sup>3</sup> см<sup>-2</sup>, что намного ниже, чем плотность дислокаций в подложках GaN, выращенных методом газовой эпитаксии (HVPE) [49]. Также помимо дислокаций в таких пластинах существуют стержнеобразные пустоты с плотностью 10<sup>2</sup> см<sup>-2</sup>, диаметром около 100 нм, длиной – 15 мкм [48]. Предполагается, что эти пустоты образуются в результате испарения металлических примесей в кристалле. Влияние этих пустот на работу устройства пока не выяснено, но внутренняя поверхность такой пустоты может быть причиной утечки тока. Основными непреднамеренно введенными примесями в кристаллах являются Si и Ir, содержащиеся в исходном

материале. Эта фоновая проводимость может быть скомпенсирована добавлением глубоких акцепторов, таких как Mg и Fe. Электрическая активность Ir не определена, но, вероятно, она имеет низкую растворимость. На данный момент коммерчески доступны пластины японской компании Novel Crystal Technologies/ Tamura с ориентацией (010) размером до 25×25 мм<sup>2</sup>, ( $\bar{2}01$ ) пластины до 2 дюймов и (001) пластины до 4 дюймов, как проводящие n-типа, легированные Sn и Si, так и полуизолирующие, легированные Fe [7].

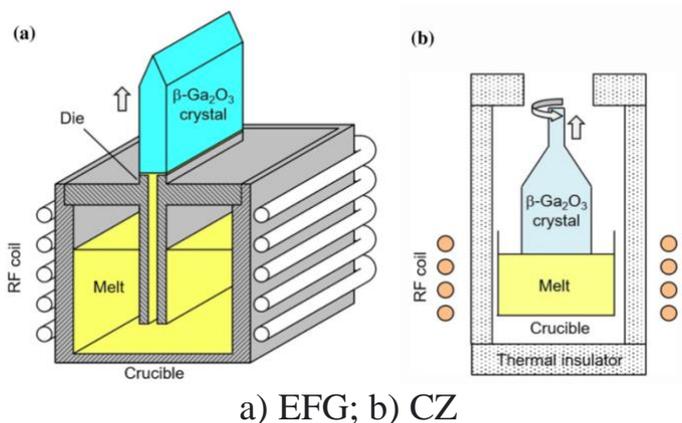


Рисунок 4 – Схематичное изображение методов выращивания объемных кристаллов [31]

В методе CZ площадь поверхности расплава значительно больше, чем у EFG, поэтому испарение и диссоциация расплава Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более значительны (Рисунок 4(б)). Количество металлического Ga, образующегося при диссоциации, увеличивается с увеличением диаметра тигля и является достаточным для повреждения иридиевого тигля за счет образования эвтектических или интерметаллических фаз GaIr [8]. Диссоциация подавляется увеличением парциального давления кислорода в ростовой атмосфере; однако это дополнительно усиливает окисление иридиевого тигля. Таким образом, изнашивание дорогостоящего тигля является большой проблемой при выращивании кристаллов данным методом. Следует отметить, что при росте кристаллов n-типа с высоким содержанием Sn методом CZ существует неустойчивый рост, который может привести к возникновению спиральной дислокации, поэтому необходимо использовать градиентное замораживание для получения высококачественных проводящих кристаллов. В монокристаллах также присутствует фоновый Si (порядка 10<sup>17</sup>см<sup>-3</sup>) [47]. При росте из расплава давление паров оксидов Si при температуре плавления β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1800 °C) сравнимо с системой Ga-O, что позволяет Si оставаться в жидком расплаве. Данным методом нельзя легировать германием из-за высокого давления паров оксидов Ge, которые испаряют его из расплава [47]. Сообщалось о наличии пластин диаметром

2 дюйма ориентаций (100), (010) и (001) [8], коммерчески доступны полуизолирующие подложки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) диаметром 25 мм, изготавливаемые компанией Kuma Technologies [52].

Таблица 3 – Сравнение методов объемного выращивания Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Метод	Диаметр, мм	Ориентация	Легирование	Научная группа/ компания	Задачи	Ссылки
EFG	100 50 50 25×25 10×15	(001) (010) (001) ( $\bar{2}$ 01)	Sn Fe UID	Novel Crystal Technologies/ Tamura, Япония	-масштабирование пластин (010) диаметром более 25 мм -производительность и себестоимость -устранение дефектов	[7,49]
CZ	25 50	(010) (100) (001)	Sn Fe UID	Лейпцигский университет и Kuma Technologies, Германия	-управление атмосферой роста и разложения расплава -стоимость иридиевого тигля -масштабирование до 100 мм и более -устранение дефектов -увеличение выхода годных пластин	[8,47, 52]
FZ	25 50	(100)	Sn Fe	Токийский технологический институт, Национальный институт материаловедения, Институт молекулярных наук, Япония	-масштабирование ограничено галогеновыми лампами -легирование -устранение дефектов	[50]
VB	25 50	(100) (001)	Sn	Университет Шинсу, Корпорация Fujikoshi Machine, Япония	-масштабировать рост -легирование для компенсации остаточной проводимости -устранение дефектов	[51]

#### 1.4.2 Эпитаксиальный рост

Эпитаксиальные пленки растут методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганического соединения (MOCVD) [53–56], импульсным лазерным осаждением (PLD), MIST-CVD, атомно-слоевым осаждением (ALD), молекулярно-лучевой эпитаксией (MBE) [57–61] и галоидной эпитаксией из паровой фазы (HVPE) [62–65]. Из них два последних коммерчески доступны на объемных подложках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [66].

Для получения толстых пленок MBE не самый подходящий, так как показывает небольшую скорость роста (126 нм/час при 700 °C [59]) и высокую себестоимость пластин, тем не менее, позволяет выращивать Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слои высокого качества с подвижностью электронов при комнатной температуре около 143 см<sup>2</sup>/В [60].

Исследования скоростей роста на разных плоскостях показали, что скорость значительно выше (более чем на порядок) на плоскости (010) [59], скорость подавляется и становится даже отрицательной в условиях роста с высоким содержанием галлия из-за образования субоксида  $Ga_2O$  [57]. Остаточная концентрация носителей заряда в эпитаксиальных слоях МВЕ с непреднамеренным легированием (UID) составляет менее  $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что на 2 порядка меньше, чем для объемных кристаллов [61]. Для получения n-типа в основном используют легирование Sn и Ge [58]. Можно сделать вывод, что самый большой недостаток МВЕ для коммерческих применений заключается в том, что скорость роста очень низкая и, следовательно, не подходит для выращивания толстых дрейфовых слоев вертикальных силовых устройств, но может быть полезен для горизонтальных приборов.

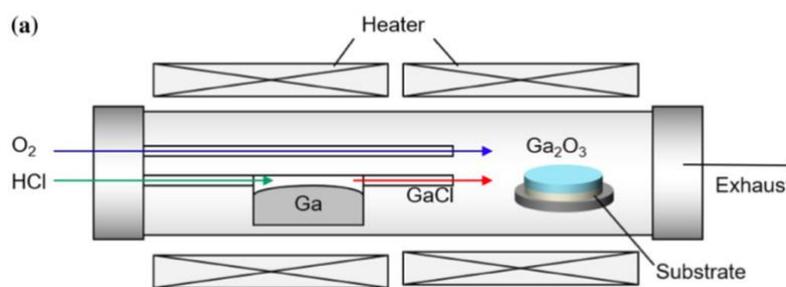


Рисунок 5 – Схема роста методом HVPE [31]

Галоидная эпитаксия из паровой фазы (HVPE) относительно недорогой метод с чрезвычайно высокой скоростью осаждения, порядка 250 мкм/ч при атмосферном давлении [62]. Кроме того, позволяет снизить влияние примеси С за счет использования прекурсоров без содержания углерода. Рисунок 5 показывает принцип HVPE. В этом методе в качестве прекурсора Ga используется  $GaCl_x$ .  $GaCl_x$  производится химической реакцией между металлическим Ga и газом HCl вверх по течению в реакторе. В качестве исходного материала для кислорода используют  $O_2$  или  $H_2O$  [63]. Гомоэпитаксиальный рост  $\beta-Ga_2O_3$  производится в основном на подложках с ориентациями (001) и (010) [63]. Пленки, выращенные с помощью HVPE, имеют тенденцию к относительно высокому включению примесей Si из-за контактирования при высоких температурах газа с кварцевым реактором. С другой стороны, остаточная концентрация Si должна быть достаточно низкой для точного контроля проводимости, в некоторых случаях остаточная концентрация носителей может быть снижена до уровня менее  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  [64]. Помимо Si, также наблюдается введение Cl концентрацией  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  [63]. Экспериментально сообщалось, что Cl электрически неактивен в  $\beta-Ga_2O_3$ . Однако необходимо продолжить тщательное исследование, чтобы проверить, может ли Cl влиять на электрические

свойства в определенных условиях. В данном методе используют  $\text{SiCl}_4$  в качестве источника легирующей примеси Si, что позволяет контролируемо получать концентрацию носителей в широком диапазоне  $10^{15}$ - $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  [65]. Основным недостатком данного метода является шероховатая морфология поверхности, требующая дополнительной химико-механической полировки с удалением верхнего слоя толщиной 10 мкм, что весьма неэкономно. На данный момент коммерчески доступны подложки HVPE компании Tamura [7].

Таблица 4 – Сравнение методов эпитаксиального роста  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Метод роста	Преимущества	Недостатки	Заметки	Научная группа/ компания
МВЕ	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Большие размеры подложек</li> <li>-Высокая подвижность электронов</li> <li>- В установках часто имеется установка отражательной дифракции быстрых электронов, что позволяет контролировать структуру и морфологию поверхности в режиме реального времени во время роста</li> <li>-Основной метод при модуляционном легировании гетероперехода</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Требуется сверхвысокий вакуум</li> <li>-Дорогое оборудование</li> <li>-Медленные темпы роста (о 12 нм/мин).</li> </ul>	-Гомоэпитаксия и гетероэпитаксия	Компания Tamura, Япония
HVPE	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Очень быстрый рост (250 мкм/ч)</li> <li>-Высокочистые слои</li> <li>-Подходит для слоев <math>\alpha</math>-<math>\text{Ga}_2\text{O}_3</math> и <math>\beta</math>-<math>\text{Ga}_2\text{O}_3</math></li> <li>-Относительно недорогой</li> <li>-Контроль темпов роста</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Высокая температура роста</li> <li>-Неравномерная толщина слоя</li> <li>-Небольшие размеры пластины</li> <li>- Поверхность шероховатая и состоит из высокой плотности дефектов и ямок даже при росте на собственной подложке</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Система атмосферного давления</li> <li>-Неорганические прекурсоры</li> <li>-Массовый транспорт ограничен ростом</li> <li>-Горизонтальная система</li> </ul>	Компания Tamura, Япония
МОСVD	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Однородный слой легирования и толщины</li> <li>-Большие размеры пластин</li> <li>-Масштабируемость</li> <li>-Вертикальная система с несколькими пластинами</li> <li>-Получение изолирующих слоев оксида галлия, легированных Fe</li> <li>-Можно растить гетеропереход с большим содержанием Al (<math>x &gt; 0,4</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Плохие электрические параметры</li> <li>-Предельно стабильные параметры роста</li> <li>-Относительно дорогой метод</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Вакуумная система</li> <li>-Органические прекурсоры для Ga</li> <li>-Вода подходит лучше, чем чистый кислород, в качестве прекурсора</li> </ul>	Шаньдунский Университет, Китай Лейпцигский Университет, Германия Национальный Университет Чунг Син, Тайвань

МOCVD является наиболее широко используемым методом эпитаксиального роста для массового производства полупроводниковых пластин соединений АшВv. Скорость роста в данном методе составляет 10 мкм/ч [56]. Как правило, эпитаксиальные слои, выращенные с помощью МOCVD, имеют тенденцию включать углеродные примеси, содержащиеся в прекурсорах. Предполагается, что углерод является мелким донором в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [55], и его концентрация должна быть уменьшена для точного контроля уровней легирования в дрейфовых слоях. Положительным фактом является содержание углерода в выращенной методом МOCVD UID-пленке меньше предела обнаружения ВИМС ( $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) [54]. Преднамеренное легирование Si для получения слоев n-типа позволяет получать концентрации в диапазоне  $10^{15}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup> с подвижностью 184 см<sup>2</sup>/В·с при комнатной температуре только при скорости роста 1 мкм/ч [54]. Также данный метод позволяет выращивать гетеропереходы с  $\beta$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с мольной долей Al больше 40 % при температурах выше 800 °С [53]. Как описано выше, сочетание высоких скоростей роста (намного выше возможных при МBE) и возможности выращивания резких гетерограниц (что затруднено при методе HVPE) делает МOCVD весьма перспективным для массового производства эпитаксиальных слоев  $\beta$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, хотя в настоящее время концентрация остаточных примесей в данных пленках выше, чем в HVPE. У МOCVD есть большой потенциал для того, чтоб играть ведущую роль в массовом производстве эпитаксиальных слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

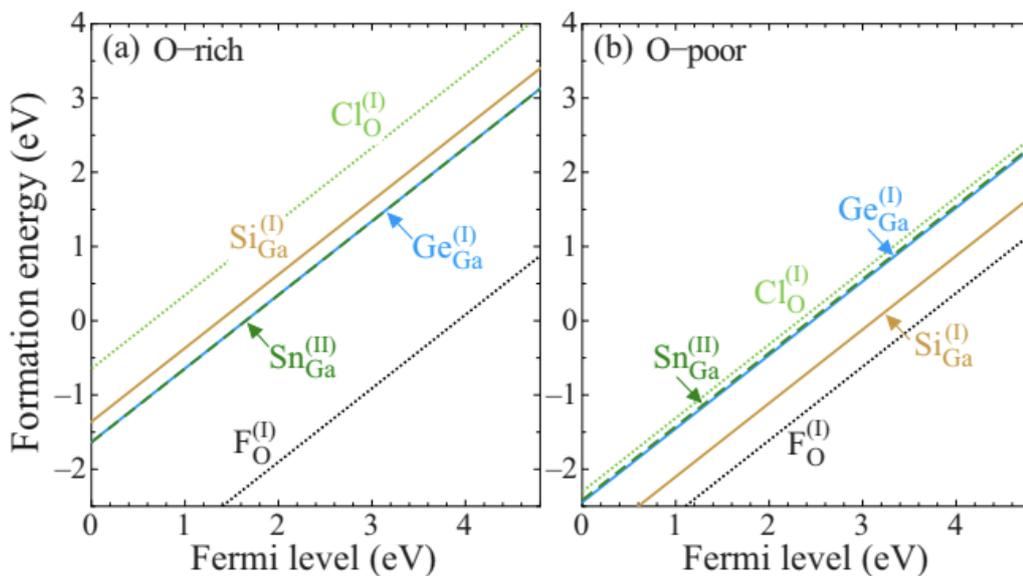
### 1.5 Типы мелких и глубоких центров в $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Все полупроводники содержат дефекты, это могут быть инородные атомы замещения (примеси) или собственные точечные дефекты (вакансии, междоузлия, комплексы собственных дефектов, расщепленные вакансии и т.д.). Часто такие собственные дефекты образуют глубокие центры с энергиями активации больше, чем 1 эВ. Определение физической природы глубоких центров в таких материалах как  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обычно гораздо сложнее, чем в элементарных полупроводниках, из-за моноклинной структуры материала, остаточных примесей, нестехиометрии и образования различных вариаций комплексов. Поэтому в данном разделе уделим внимание изучению теоретических литературных данных, предсказывающих энергии образования мелких и глубоких центров в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.5.1 Донорные примеси

Контроль концентрации носителей заряда очень важен практически для всех полупроводниковых приборов. Для контролируемого легирования требуется внедрение примеси с достаточно малой энергией ионизации и одновременное подавление образования компенсирующих дефектов. В оксиде галлия  $\beta$ -полиморфа, как уже известно из раздела 1.4 данной диссертационной работы, для легирования используют элементы IV группы, Si, Sn и Ge, которые являются водородоподобными мелкими донорами [67]. Sn предпочтительнее занимает октаэдрическое положение  $\text{Ga}_{\text{II}}$ , тогда как другие легирующие примеси, Si и Ge, занимают тетраэдрическую позицию  $\text{Ga}_{\text{I}}$ . Также в качестве мелких доноров могут быть использованы элементы VII группы, Cl и F, замещающие O(I). На рисунке Рисунок 6 показаны энергии образования донорных примесей в положениях замещения.

В случае легирующих примесей большего размера Ge и Sn, положение вне узла существует только как метастабильный локальный минимум, и отрицательно заряженные дефекты замещают  $\text{Ga}_{\text{II}}$ . Несмотря на замещение,  $\text{Ge}_{\text{Ga}^{2-}}$  и  $\text{Sn}_{\text{Ga}^{2-}}$  также образуют локализованные дефекты внутри запрещенной зоны, и только Si демонстрирует делокализованный характер, ожидаемый для действительно мелкого донора.



а) при избытке кислорода; б) при недостатке кислорода

Рисунок 6 – Зависимость энергии образования от расположения уровня Ферми в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  для некоторых мелких доноров [68]

## 1.5.2 Акцепторные примеси

Теоретические расчеты при использовании гибридной теории функционала плотности показали, что все акцепторные примеси амфотерны (N, Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd) и имеют глубокий переходный уровень (0/-), больше 1,3 эВ от потолка валентной зоны [69]. Такие примеси будут компенсированы мелкими донорами или будут присутствовать в нейтральном зарядовом состоянии. Одними из легко вводимых акцепторных примесей являются Mg, замещающий Ga ( $Mg_{Ga}$ ), и N, замещающий O ( $N_O$ ). При «неправильном» замещении (Mg в позиции O и N на месте Ga) образуются глубокие донорные состояния, как показано на Рисунок 7(а). Теоретические расчеты показывают, что легирование Mg и N будет смещать уровень Ферми к центру ширины запрещенной зоны. Среди примеси, замещающей Ga в условиях избытка O (Рисунок 7(б)), Mg имеет наименьшую энергию образования для обеих позиций Ga.

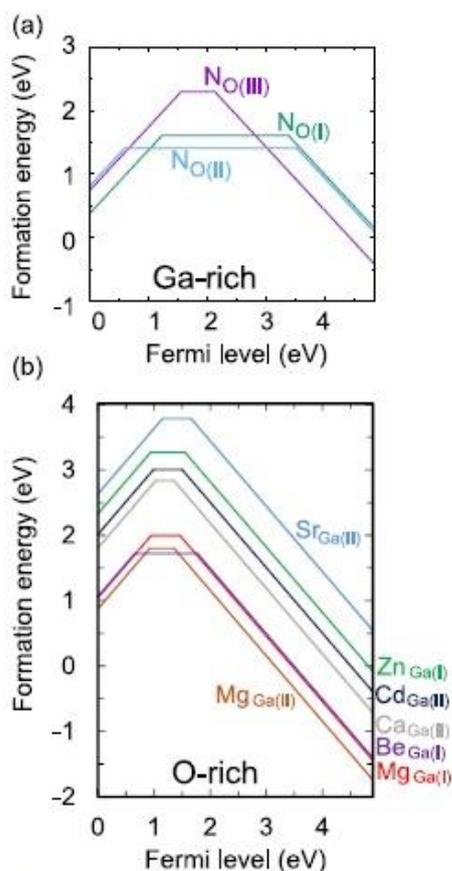


Рисунок 7 – Расчётные энергии образования в зависимости от уровня Ферми для (а) N на трех неэквивалентных позициях O и (б) Be, Mg, Ca, Sr, Zn и Cd на позиции Ga; результаты только для замещения на позиции Ga с самой низкой энергией, за исключением Mg, наклоны указывают на зарядовое состояние, а изломы на кривых соответствуют уровням перехода зарядового состояния [70]

Введение Fe используется для контроля электрической проводимости, так как эта примесь слишком глубока, чтобы образовать свободные дырки. Из-за малой энергии образования  $Fe_{Ga}$ , эти дефекты легко образуются особенно в условиях избытка кислорода и формируют глубокий акцепторный уровень 0,8 эВ ниже зоны проводимости, соответствующий переходу  $Fe^{3+/2+}$ , компенсирующий непреднамеренно введенные мелкие доноры Si, Ge и Sn. Донорный уровень  $Fe^{4+/3+}$  или (+/0) располагаются в нижней половине запрещенной зоны с энергией активации 0,51 эВ от валентной зоны [71].

### 1.5.3 Собственные дефекты

В выращенных кристаллах  $\beta$ - $Ga_2O_3$  присутствуют собственные дефекты в виде вакансий и междоузлий, которые могут быть дополнительно введены в результате облучения. К таким точечным дефектам в  $\beta$ - $Ga_2O_3$  относятся вакансии ( $V_{Ga}$ ,  $V_O$ ), междоузлия ( $Ga_i$ ,  $O_i$ ), комплексы с водородом ( $V_{Ga-H}$ ) или легирующими примесями.

В ранних экспериментальных работах остаточную проводимость n-типа в  $\beta$ - $Ga_2O_3$  связывали с вакансиями галлия ( $V_O$ ) из-за сильной корреляции между проводимостью кристалла и парциальным давлением кислорода при росте или отжиге. Теоретические расчеты показали, что вакансии кислорода глубокие доноры и не могут быть ответственны за фоновую проводимость n-типа (Рисунок 8) [68]. Как видно на Рисунок 8,  $V_O$  стабильны в нейтральном зарядовом состоянии для уровней Ферми, расположенных в верхней части запрещенной зоны. Разные положения кислорода обладают разной энергией образования и переходным уровнем:  $\epsilon(+2/0)=3,31$  эВ для  $O_I$ , 2,7 эВ для  $O_{II}$  и 3,57 эВ для  $O_{III}$ . В дополнение, энергия образования  $V_O$  очень велика для большинства значений уровня Ферми, что говорит нам о том, что концентрация вакансий будет не велика.

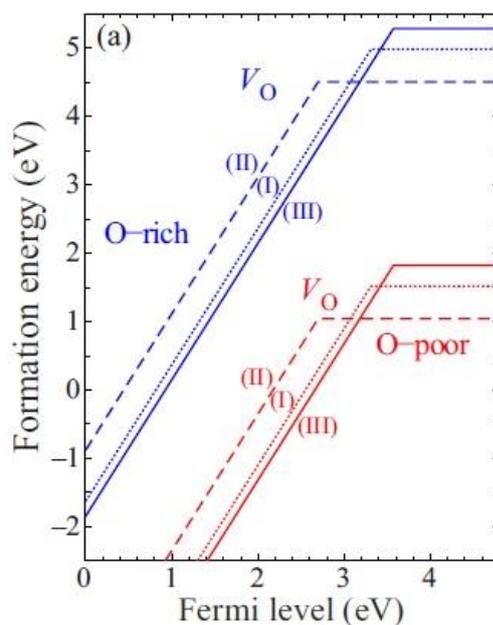


Рисунок 8– Зависимость энергии образования от расположения уровня Ферми в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  для вакансий кислорода [68]

Вакансия галлия – это глубокий акцептор с переходным зарядовым уровнем (-2/-3) значительно ниже дна зоны проводимости для обоих положений катиона. Эти уровни находятся на 1,62 эВ ниже дна зоны проводимости для  $V_{\text{GaI}}$  и на 1,83 эВ для  $V_{\text{GaII}}$  (Рисунок 9). Такие глубокие переходные уровни предполагают, что все  $V_{\text{Ga}}$  будут находиться в зарядовом состоянии -3 не только в материале n-типа, даже когда уровень Ферми будет находиться значительно ниже дна зоны проводимости. Также из Рисунок 9 видно, что энергия образования  $V_{\text{Ga}}$  достаточно мала, чтоб они могли легко образовываться в больших концентрациях во время роста кристаллов, особенно в условиях избытка кислорода. Атомная структура вакансий галлия не может быть просто описана удалением атома Ga из кристаллической решетки, так как  $V_{\text{Ga}}$  образуют пять различных конфигураций, среди которых две моновакансии  $V_{\text{GaI}}$  и  $V_{\text{GaII}}$  и три расщепленных (сдвинутых) вакансии  $V_{\text{Ga}}^{\text{Ia}}$ ,  $V_{\text{Ga}}^{\text{Ib}}$ ,  $V_{\text{Ga}}^{\text{Ic}}$  [72]. Конфигурации вакансий галлия показаны на Рисунок 10.

Так же расщепленные вакансии образуют комплекс с легирующим атомом Sn и Si в междоузельном положении ( $V_{\text{Ga-Sn}}$ ,  $V_{\text{Ga-Si}}$ ) [73]. Введение примеси больше критических параметров может приводить к пассивации за счет формирования комплексов с вакансиями Ga и соответствующего снижения уровня легирования [74].

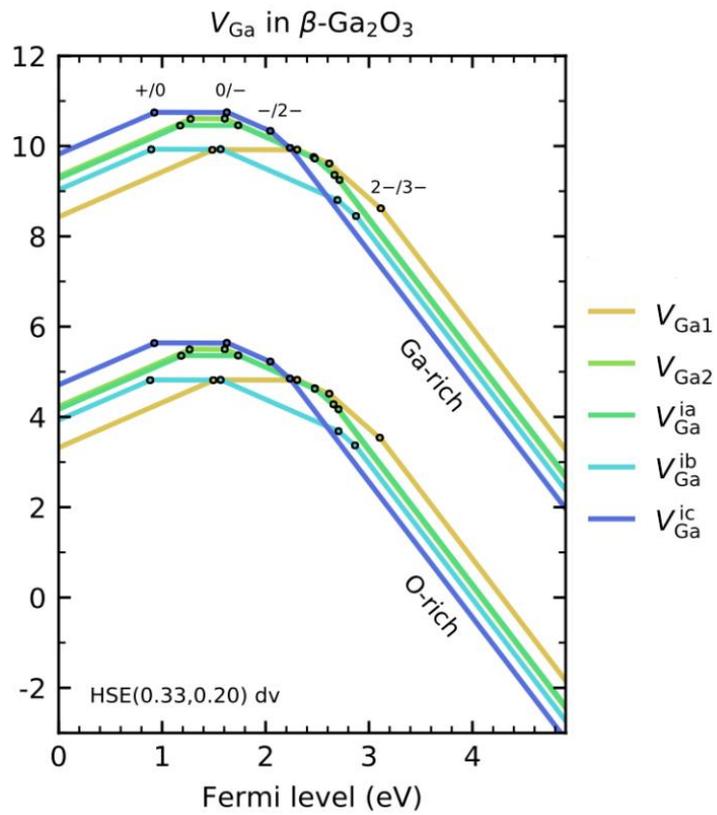


Рисунок 9– Энергетическая диаграмма образования пяти различных вакансий галлия в условиях избытка кислорода и галлия [73]

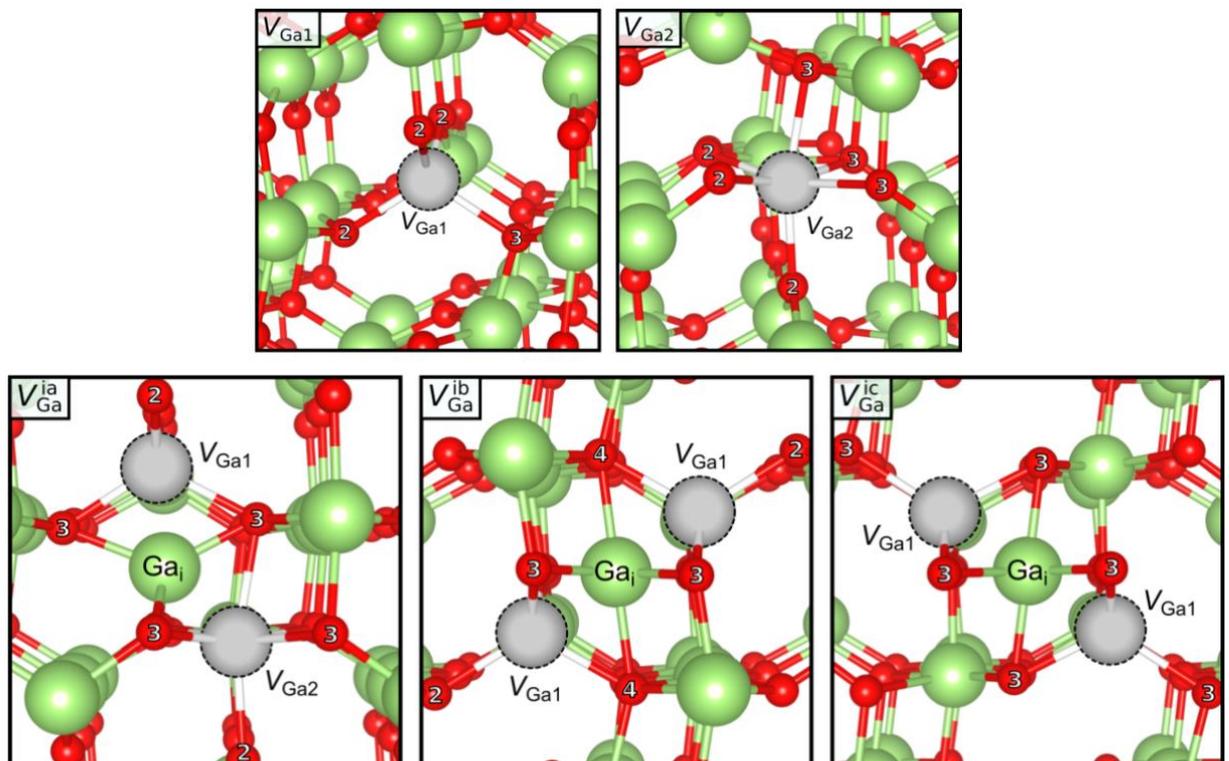


Рисунок 10 – Структуры вакансий галлия в зарядовом состоянии 3- [73]

### 1.5.3 Водород и комплексы с водородом

В обычных полупроводниках водород пассивирует примесь, а в оксидах образует комплексы с глубокими ловушками или ведет себя как мелкий донор [72]. Гидрированные вакансии галлия имеют более низкую энергию образования, чем изолированные вакансии галлия как видно из Рисунок 11. Комплексы с водородом также являются глубокими акцепторами с максимальным зарядовым состоянием -2 для уровней Ферми на 1,93 эВ ниже дна зоны проводимости для  $V_{\text{GaI-H}}$  и 2,33 эВ для  $V_{\text{GaII-H}}$ . Вакансионные комплексы в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , как и в других оксидах  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , очень стабильны, комплекс будет диссоциировать при температурах выше 740 °С.

Энергия образования междуузельного водорода  $\text{H}_i^+$  зависит от условий роста (избыток О или избыток Ga), хотя в меньшей степени, чем образование  $V_{\text{Ga}}$  (Рисунок 11). Таким образом, изменение проводимости при различных условиях роста может быть частично обусловлено не изменением содержания  $V_{\text{O}}$ , а различной степенью введения  $\text{H}_i^+$ . Другие типы водородных центров в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , такие как молекулы  $\text{H}_2$ , обладают гораздо большей энергией образования, чем  $\text{H}_i^+$ .

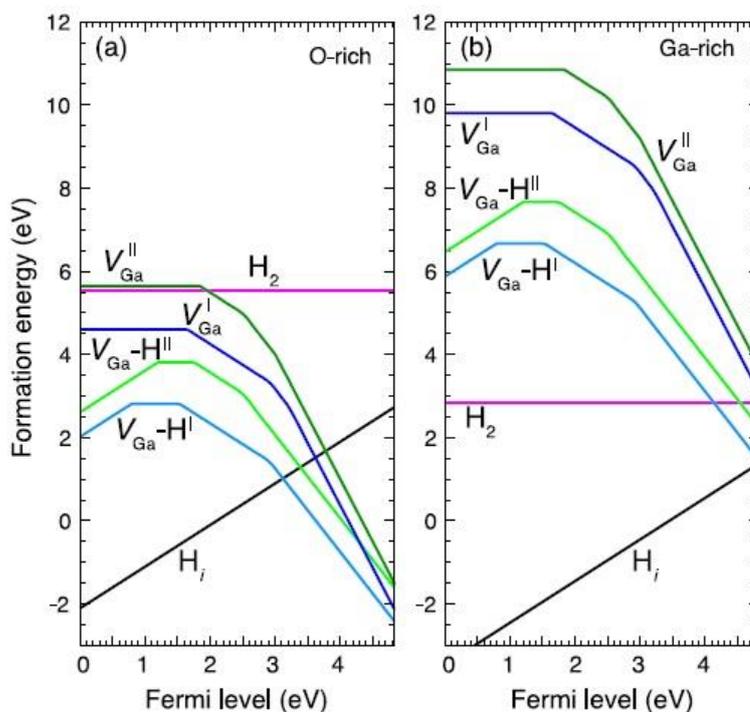


Рисунок 11 – Энергии образования  $V_{\text{Ga}}$  и их комплексов с водородом в условиях а) избытка О и б) избытка Ga. Показаны только дефекты с наименьшей энергией образования [72]

Было продемонстрировано, что проводимости р-типа и и n-типа в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно получить за счет контроля внедрения водорода. Комплексы  $(V_{Ga}-4H)^+$  являются донорами с энергией ионизации 20 мэВ, а акцепторные комплексы  $(V_{Ga}-2H)^-$  42 мэВ (Рисунок 12). Получение привоимости р-типа таким способом зависит от числа  $V_{Ga}$ , доступных для образования комплекса с водородом, и способа внедрения водорода в решетку. Авторы [75] за счет контроля внедрения водорода без дополнительного легирования получили плотность носителей слоя  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> с подвижностью электронов  $100$  см<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>c<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Требуется провести дополнительные исследования, чтобы определить общеприменимость такого процесса и роль компенсирующих дефектов.

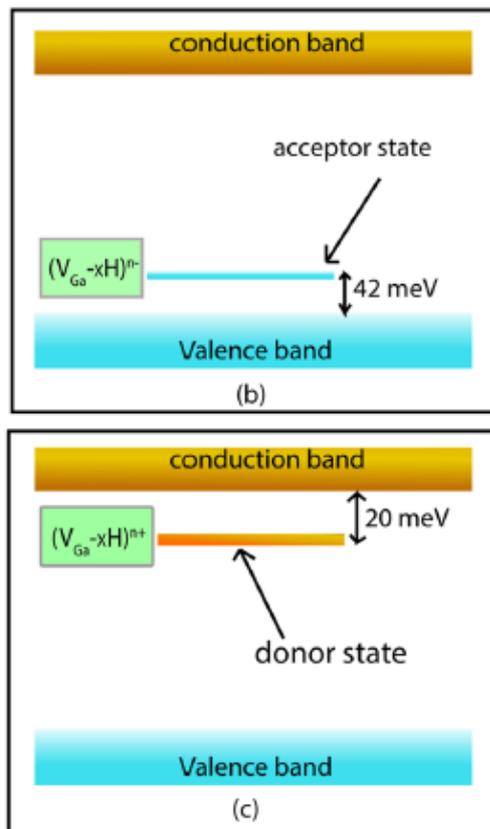


Рисунок 12-Плоские зонные диаграммы, показывающие донорное и акцепторное состояния для комплексов  $(V_{Ga}-2H)^-$  и  $(V_{Ga}-4H)^+$  [75]

Расщепленные вакансии галлия ( $V_{Ga}^{ib}$ ) также образуют комплексы с атомами водорода ( $V_{Ga}^{ib}-2H$ ), как показано на Рисунок 13 [76].

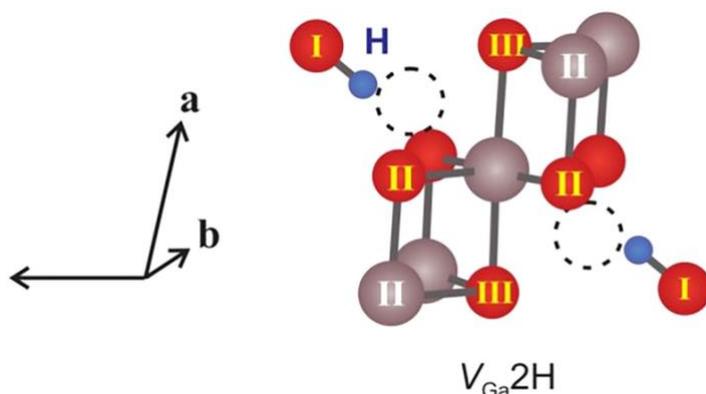


Рисунок 13 –  $V_{Ga}^{ib}$ -2H, отсутствующие атомы GaI показаны пунктирными кружками [76]

### Выводы

На основании проведенного литературного обзора была поставлена цель всесторонне изучить электрически активные дефекты, образующие глубокие центры в объемных кристаллах и эпитаксиальных пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи.

1. Исследовать электрические свойства и спектры глубоких центров в эпитаксиальных пленках HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, облученных высокоэнергетическими частицами, для определения глубоких центров, связанных с собственными точечными дефектами.

2. Исследовать возможность компенсации электронной проводимости акцепторными вакансиями галлия при облучении частицами больших энергий, определить центры, ответственные за данное явление.

3. Изучить природу центров в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по полевой зависимости энергии активации эмиссии электронов от величины электрического поля.

4. Исследовать влияние обработки в плазмах, используемых в технологических процессах полупроводниковой электроники, на электрические свойства и спектры глубоких центров пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5. Изучить анизотропию свойств  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определить, как ориентация влияет на введение точечных дефектов.

6. Изучить основные акцепторные примеси Fe и Mg, применяемые для получения буферных слоев в полевых транзисторах, определить расположение данных центров в запрещенной зоне и их роль в коллапсе тока полевых транзисторов.

## Глава II. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Подготовка образцов

#### 2.1.1 Описание образцов

В качестве объектов исследования были использованы коммерчески доступные образцы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изготавливаемые компанией Tamura/Novel Crystal Technology (Япония) [7]:

- эпитаксиальные пленки ориентаций (001) и (010), выращенные методом галогидной паровозной эпитаксии (Halide Vapor Phase Epitaxy - HVPE) на собственных подложках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом Степанова. Данные пленки были изучены до и после обработки водородной плазмой, облучения протонами, альфа-частицами и нейтронами. На Рисунок 14 представлена структура таких образцов [15–21];

- объемные кристаллы n-типа, выращенные методом Степанова (методом профилированного выращивания / Edge-defined Film-fed Growth - EFG), ориентаций (010) и ( $\bar{2}$ 01) были подвергнуты обработке в водородной плазме и облучению протонами энергий 20 МэВ [22, 23];

- объемные полуизолирующие кристаллы EFG (010), легированные Fe [24, 25].

Также в данной работе был рассмотрен объемный образец  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ориентацией (100), выращенный методом Чохральского в Лейпцигском институте роста кристаллов, легированный Mg [26, 27].

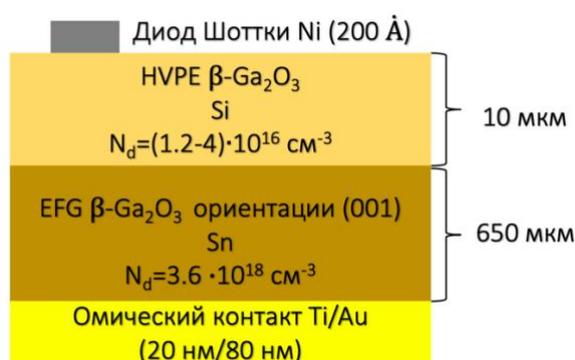


Рисунок 14- Структура исследуемых образцов с эпитаксиальной пленкой

Для проведения электрических измерений для всех типов образцов были подготовлены контакты. На проводящих образцах омические контакты наносились с тыльной стороны электронно-лучевым напылением Ti/Au (20 нм/80 нм) с последующим

быстрым термическим отжигом в  $N_2$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 мин. Контакты Шоттки диаметром 1 мм наносили электронно-лучевым напылением Ni толщиной  $200\text{ \AA}$  через теньевую маску без дальнейшего отжига. Контакты Шоттки были полупрозрачными для видимого и УФ света.

### 2.1.2 Обработка образцов

Обработка образцов заключалась в контролируемом введении собственных дефектов, образующих глубокие центры внутри ширины запрещенной зоны полупроводника.

Для этого были проведены следующие процессы:

- облучение протонами энергией 10 МэВ (флюенс  $10^{14}\text{ см}^{-2}$ ) на линейном ускорителе протонов в Университете Корё [18];

- облучение протонами с энергией 20 МэВ (флюенс  $5\cdot 10^{13}$  и  $10^{14}\text{ см}^{-2}$ ) на линейном ускорителе И-2 в Центре коллективного пользования «Камикс» ИТЭФ [18,23];

- облучение альфа-частицами энергией 18 МэВ (флюенс  $10^{13}\text{ см}^{-2}$ ) в Университете Корё, Сеул [18];

- облучение протонами высоких энергий 1 ГэВ (флюенс  $4\cdot 10^{13}\text{ см}^{-2}$ ) проводили на синхроциклотроне СЦ-100024-26 ускорительного отдела ПИЯФ [15];

- облучение нейтронами со средней энергией 1,25 МэВ флюенсом  $5,4\cdot 10^{13}$  и  $10^{14}\text{ см}^{-3}$  в двухзонном импульсном самозатухающем реакторе быстрых нейтронов БАРС-6, входящем в состав реакторно-лазерной установки «Стенд Б» (АО ГНЦ РФ – ФЭИ) [16];

- обработка в водородной плазме в реакторе с индуктивно-связанной плазмой (PlasmaLab 100 dual, Oxford Instruments Technology, Великобритания) при  $330\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30-90 минут [20–22];

- обработка в плазме Ar при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 минут с энергией падающих ионов Ar 305 эВ [19];

- отжиг при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в запаянных ампулах, заполненных  $N_2$  под давлением 0,5 бар (Университет Осло, Норвегия) [77].

## 2.2 Методы характеристики

Для изучения электрических свойств и спектров глубоких центров в данной работе широко использовались емкостные методы, охватывающие набор измерений, которые отражают отклик величины и профиля распределения заряда в полупроводнике на различные экспериментальные переменные, такие как температура, свет, частота и величина прикладываемого напряжения, время заполняющего импульса. В работе были измерены частотные зависимости емкости в диапазоне 20 Гц до 2 МГц, вольт-амперные характеристики (ВАХ), зависимость тока от температуры, вольт-фарадные характеристики (ВФХ) в темноте и при освещении набором светодиодов с длинами волн 365-940 нм и мощностью 250 мВт/см<sup>2</sup>, ультрафиолетовым светодиодом с длиной волны 259,4 нм и мощностью 1,2 мВт/см<sup>2</sup>. Для изучения глубоких центров была использована релаксационная спектроскопия глубоких уровней с электрическим возбуждением (РСГУ) и оптическим возбуждением (ОРСГУ), в последнем случае использовался набор светодиодов упомянутый выше, также были измерены спектры фотоиндуцированной токовой релаксационной спектроскопии (ФИТРС) для высокоомных образцов.

### 2.2.1 Вольт-фарадное профилирование

Метод ВФХ представляет собой измерение емкости в зависимости от прикладываемого постоянного обратного смещения  $V_{DC}$ , что позволяет получить распределение плотности носителей заряда, которая обычно определяется концентрацией мелких примесей на краю ОПЗ, по глубине полупроводника. Этот подход хорошо работает, пока изменение емкости, измеренное в соответствующих диапазонах смещений, частот и температур, связано с изменением толщины ОПЗ, то есть в случае полупроводников, в которых все мелкие примесные уровни ионизированы и нет глубоких центров внутри запрещенной зоны. В случае полупроводников с неидеальной кристаллической структурой, в которых могут быть большие концентрации глубоких центров, заряд, захваченный такими центрами внутри ОПЗ, может вносить значительный вклад в емкость.

Измерение емкости при смещении в режиме обеднения довольно прямолинейно, если предположить, что а) изменение заряда происходит на краю ОПЗ, только неглубокие центры меняют свой заряд, б) ОПЗ четко определена, резко обрывается и полностью обеднена носителями заряда. Тогда толщина ОПЗ для диода Шоттки будет определяться по формуле (1):

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_a(V_{bi} + V_{dc} - 2kT/e)}{qN_d}}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon$  – абсолютная и относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника,

$\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость в вакууме ( $\varepsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м).

$N_d$  – плотность легирования полупроводника n-типа,

$q$  – элементарный заряд,

$V_{dc}$  – приложенное обратное смещение,

$V_{bi}$  – встроенный потенциал.

Выражение (1) применимо только в случаях, когда ширина ОПЗ больше длины экранирования Дебая ( $W > L_D$ ).

Такие данные обычно анализируются построением графика зависимости  $C^{-2}$  от  $V_{dc}$ , известного как график Мотта-Шоттки [28]:

$$C^{-2} = \frac{2(V_{bi} + V_{dc} - 2kT/e)}{\varepsilon_a q A^2 N_d}, \quad (2)$$

где  $A$  – площадь контакта Шоттки.

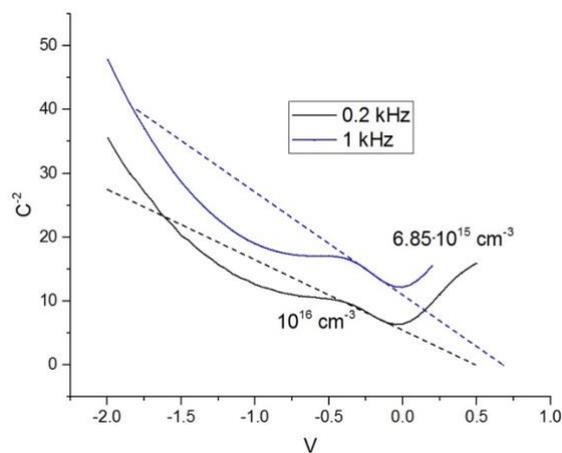


Рисунок 15 – ВФХ образца при двух разных частотах

Для образца с равномерным легированием такой график должен спрямляться в линейных координатах, где наклон кривой и точка пересечения с осью абсцисс дадут значения  $N_d$  и  $V_{bi}$ , соответственно. Концентрация  $N_d$  не обязательно должна быть одинаковой по всей глубине пленки. Малый сигнал емкости,  $C=dQ/dV$ , появляется на

краю ОПЗ из-за изменения ширины ОПЗ, поэтому относящийся к такому изменению наклон  $C^{-2}$  будет приблизительно давать  $N_d$  в конкретной глубине полупроводника  $W$ , соответствующей приложенному смещению  $V_{dc}$  (3) (Рисунок 15):

$$N_d = -\frac{2}{q\varepsilon_a A^2} \left[ \frac{d(C^{-2})}{dV_{dc}} \right]^{-1} \quad (3)$$

Точность вольт-фарадного профилирования определяется точностью определения края ОПЗ, который даже в идеальных полупроводниках не бывает резким и размыт в пределах длины Дебая (4):

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_a kT}{q^2 N_d}} \quad (4)$$

## 2.2.2 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней

Релаксационная спектроскопия глубоких уровней (РСГУ) – мощный инструмент, используемый для характеристики глубоких центров, этот метод был разработан в 1974 г. Лангом [78]. Измерения спектров РСГУ регистрирует изменяющийся во времени сигнал емкости в обедненной области диода Шоттки, после того как участок ОПЗ и находящиеся в этой области глубокие центры временно заполняются носителями заряда. Зависимость такой емкости от времени, обусловленная эмиссией носителей заряда из центров, содержит информацию о свойствах глубоких центров – энергию ионизации, концентрацию и сечение захвата.

### 2.2.2.1 Генерационно-рекомбинационные процессы в полупроводнике с глубокими центрами

Модель Шокли-Рида-Холла описывает четыре основных процесса, связанных с захватом и эмиссией носителей заряда, в результате которых изменяется заполненность глубоких центров в запрещенной зоне полупроводника, как это показано на Рисунок 16 [28]. 1) Первым процессом, приводящим к изменению заполнения электронами глубокого уровня, является захват электрона из зоны проводимости.

Скорость захвата равна  $c_n p$ , что пропорционально концентрации электронов ( $n$ ) в этом положении и коэффициенту захвата  $c_n$  (5):

$$c_n = \sigma_n v_{th}^n, \quad (5)$$

где  $\sigma_n$  – сечение захвата для электронов,

$v_{th}^n$  – тепловая скорость электронов.

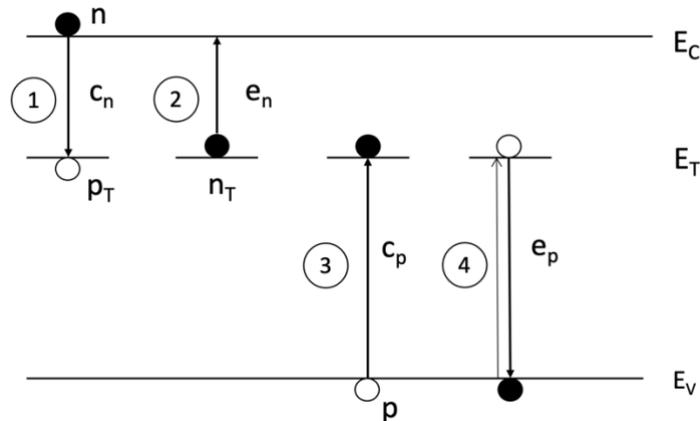


Рисунок 16 – Зонная диаграмма полупроводника с глубокими центрами, для которых процессы захвата и эмиссии описаны ниже

2) Эмиссия электронов из глубокого центра в зону проводимости  $e_n$ . Поскольку частичная занятость такого глубокого центра электронами описывается распределением Ферми-Дирака, то скорость эмиссии может быть записана следующим образом (6):

$$e_n = c_n N_C \exp\left\{-\frac{E_C - E_T}{kT}\right\}, \quad (6)$$

где  $E_C - E_T$  – энергия ионизации глубокого центра,

$N_C$  – плотность состояний в зоне проводимости.

3) Эмиссия дырок в валентную зону со скоростью  $e_p$  (7):

$$e_p = c_p N_V \exp\left\{-\frac{E_T - E_V}{kT}\right\}, \quad (7)$$

где  $N_V$  – плотность состояний в валентной зоне.

4) И, наконец, захвата дырок из валентной зоны со скоростью (8):

$$c_p = \sigma_p v_{th}^p, \quad (8)$$

где  $\sigma_p$  – сечение захвата для дырок,

$v_{th}^p$  – тепловая скорость дырок.

Иногда четвертый процесс рассматривают как эмиссию электрона из валентной зоны.

Процессы (1) и (3) считаются рекомбинационными, а (2) и (4) генерационными. Также существует третий процесс захвата носителя заряда глубоким центром (1) и последующего выброса электрона обратно в зону проводимости (2), или захвата дырки (3) и последующего выброса в валентную зону (4). Учитывая все 4 процесса, скорость изменения заполненности глубоких центров будет изменяться (9):

$$\frac{\partial n_T}{\partial t} = (c_n n p_T - e_n n_T) - (c_p p n_T - e_p p_T), \quad (8)$$

где первая и вторая скобки описывают заполнение зоны проводимости и валентной зоны, соответственно.

Выражение (8) является общим для описания заполнения глубокого центра в полупроводнике. РСГУ позволяет выделить сигнал от глубоких центров, изолируя эмиссию основных носителей заряда с глубоких уровней, поэтому если учитывать, что ловушки находятся в верхней половине запрещенной зоны, то выражение (8) преобразуется в (9) [28]:

$$n_T(t) = n_T(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) = N_T \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right), \quad (9)$$

где  $N_T$  – концентрация глубоких центров,

$$\tau_n = 1/e_n.$$

Учитывая выражения (5) и (6) :

$$e_n = \sigma_n v_{th} N_c \exp\left\{-\frac{E_c - E_T}{kT}\right\} = \sigma_n \gamma T^2 \exp\left\{-\frac{E_c - E_T}{kT}\right\}, \quad (10)$$

где  $\gamma = (v_{th} T^{-1/2})(N_c T^{-3/2})$ .

### 2.2.2.2 Принцип работы РСГУ

РСГУ является популярным методом исследования глубоких центров в полупроводниках и чувствителен к термически стимулированным релаксационным процессам с таких центров. Принцип работы классического метода РСГУ с электрическим возбуждением состоит в следующем: 1) на образец с диодом Шоттки

подается обратное смещение  $V_r$ ; в ОПЗ при данном напряжении глубокие центры, находящиеся выше уровня Ферми, опустошены; 2) затем на образец на определенное время  $t_p$  (в нашем случае 50 мс) подается заполняющий импульс  $V_p$ , во время которого центры захватывают электроны; 3) после отключения заполняющего импульса записывается релаксация емкости, возникающая за счет эмиссии электронов с центров, оказавшихся выше уровня Ферми (Рисунок 17).

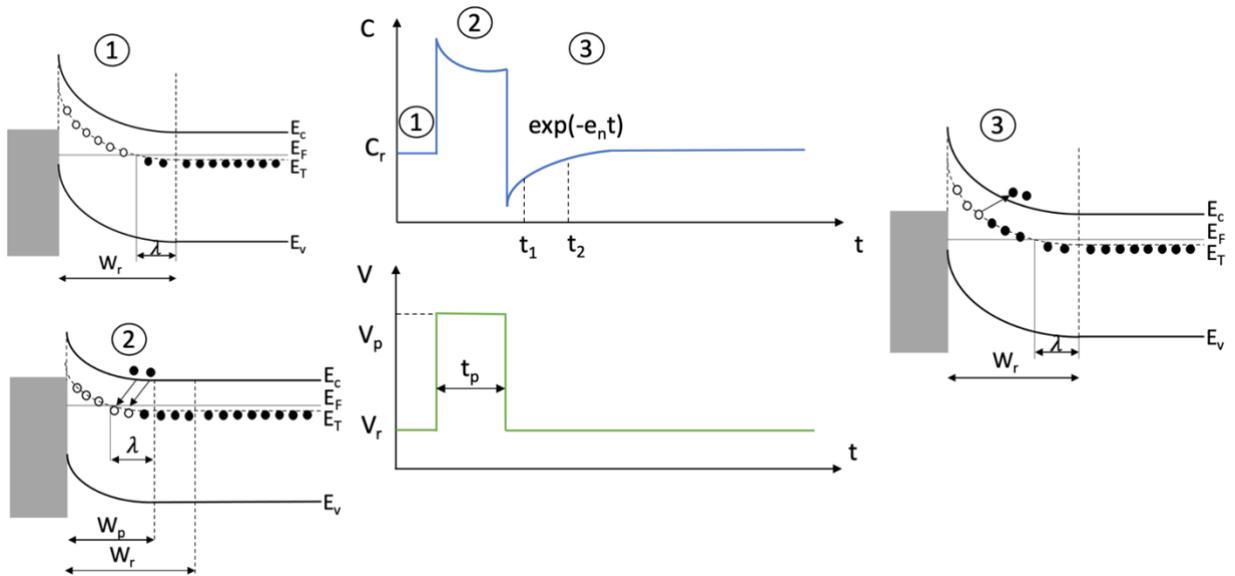


Рисунок 17 – Релаксация емкости из-за эмиссии электронов из глубоких центров. Небольшие вставки, обозначенные цифрами от 1 до 3, схематически показывают заполненность глубоких центров и ширину области пространственного заряда до, во время и после подачи заполняющего импульса

Релаксация емкости показывает экспоненциальную зависимость от времени (11):

$$C(t) = C(0) \left[ 1 - \frac{n_T(0)}{2N_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right], \quad (11)$$

где  $C(t)$  – нестационарная емкость в момент времени  $t$ ,

$C(0)$  – стационарная емкость до подачи заполняющего импульса ( $C(0)=C_r$ ),

$N_d$  – концентрация, полученная из ВФХ,

$n_T(0)$  – концентрация глубоких центров.

Для получения сигнала РСГУ  $\Delta C$  (выражение 12), релаксация емкости записывается при двух моментах времени  $t_1$  и  $t_2$ , задающих интервал или «окно» скорости эмиссии, которая зависит от температуры (10) [28, 78].

$$\Delta C = C(t_2) - C(t_1) = \frac{c(0)n_T(0)}{2N_d} \left[ \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_n}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_n}\right) \right]. \quad (12)$$

При высоких температурах постоянная времени намного меньше, чем времена выбранного окна, а при низких температурах постоянная времени намного больше, тогда пик наблюдается, когда скорость эмиссии попадает в окно  $t_1$  и  $t_2$  (Рисунок 18). Зафиксировав серию кривых  $\Delta C/C$  для разных временных окон  $t_1$  и  $t_2$ , получим серию пиков, максимум которых будет систематически сдвигаться.

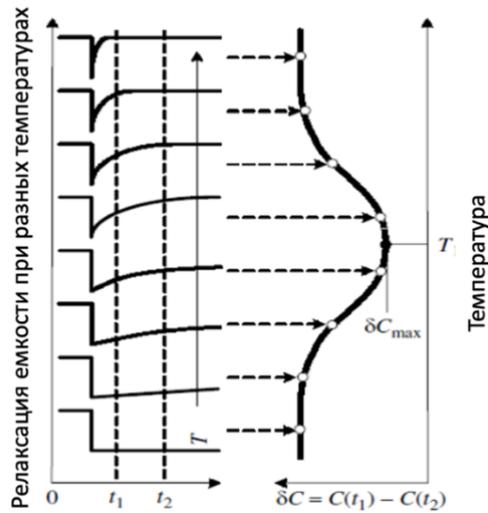


Рисунок 18 – Измерение релаксации емкости при разных температурах и соответствующий сигнал РСГУ, измеренный в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  [28]

Если ширина ОПЗ намного больше  $\lambda$  слоя (Рисунок 17), в котором глубокий уровень находится ниже уровня Ферми, то концентрацию глубоких центров  $N_T$  можно вычислить из амплитуды сигнала РСГУ:

$$N_T = 2N_d \frac{\Delta C}{C_r}. \quad (13)$$

Если учитывать  $\lambda$  поправку:

$$N_T = 2N_d \frac{\Delta C}{C_r} \frac{W_r^2}{(W_r - \lambda)^2 - (W_p - \lambda)^2}, \quad (14)$$

где  $\lambda$  равна:

$$\lambda = \frac{\sqrt{2\varepsilon_a(E_F - E_T)}}{q^2 N_d}. \quad (15)$$

При дифференцировании выражения (12) и приравнивания производной к нулю получается постоянная времени (16) [28,78]:

$$\tau_n = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)} = \frac{1}{e_n}. \quad (16)$$

Изменением  $t_1$  и  $t_2$  находятся другие окна скорости эмиссии и соответственно ловушки с другими постоянными времени.

Уравнение (10) преобразуется к виду:

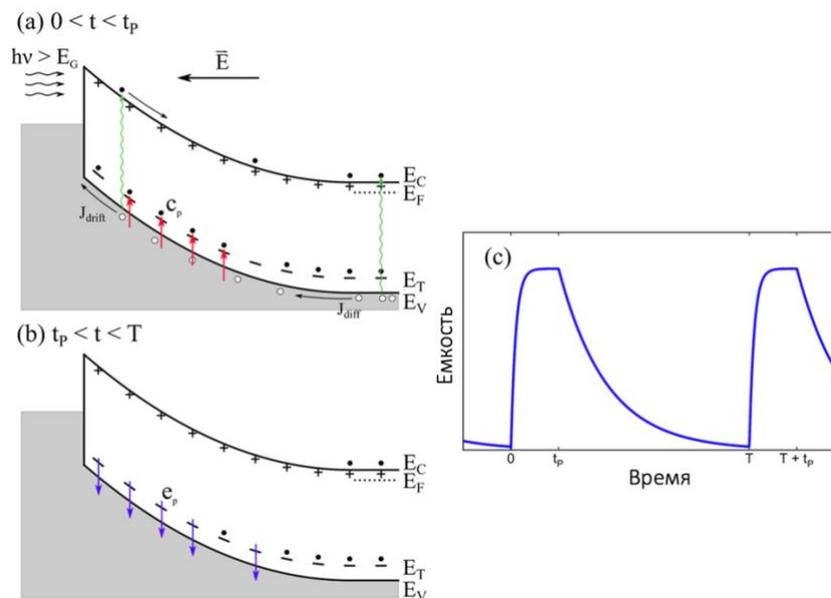
$$\ln(\tau_n T^2) = (E_C - E_T) \frac{1}{kT} - \ln(\sigma_n \gamma_n). \quad (17)$$

Уравнение (17) является основным в методе РСГУ. То есть, при измерении постоянной времени от температуры можно построить график в координатах Аррениуса  $\ln(\tau_n T^2)$  от  $1/kT$ , по наклону которого определяется  $(E_C - E_T)$ , а по пересечению с осью абсцисс - сечение захвата  $\sigma_n$ .

После облучения образцов частицами высоких энергий последовательное сопротивление образцов возрастает, что делает измерения РСГУ не достаточно точными. Наша установка позволяет проводить измерения при низких частотах (менее 10 кГц), при которых стационарная емкость сохраняется постоянной.

### 2.2.3 Оптическая релаксационная спектроскопия глубоких уровней

Метод РСГУ с электрическим возбуждением позволяет детектировать ловушки только в верхней половине запрещенной зоны, уровни не глубже 1-1,3 эВ от края зоны проводимости (зависит от высокотемпературного ограничения криостата), поэтому для определения глубоких центров в нижней половине запрещенной зоны используется вариант РСГУ с оптическим возбуждением собственным (энергия фотона больше ширины запрещенной зоны) или примесным светом. Также ОРСГУ может быть использована для других целей: 1) определения оптических свойств полупроводника, как оптическое сечение захвата; 2) создание электронно-дырочных пар (ЭДП) в полуизолирующих образцах [28]. В ОРСГУ инжекция носителей заряда в ОПЗ проводится генерацией неравновесных носителей заряда оптическим импульсом (Рисунок 19), далее релаксация емкости анализируется как в классическом РСГУ (описано в разделе 2.2.2.2).



- а) генерация ЭДП освещением, захват неосновных носителей заряда из валентной зоны на глубокие центры в нижней части запрещенной зоны; б) эмиссия носителей заряда с глубокого центра после отключения оптического заполняющего импульса;  
 в) измеряемая релаксация емкости

Рисунок 19 – Принцип работы ОРСГУ [79]

## 2.2.4 Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия глубоких уровней

Проводить электрические измерения на полуизолирующих слоях не всегда информативно из-за малого значения емкости, поэтому в таких случаях используют фотоэлектрическую релаксационную спектроскопию глубоких уровней (ФЭРС ГУ). Во время ФЭРС измерений подается оптический возбуждающий импульс с энергией фотона больше или меньше ширины запрещенной зоны, в течение этого импульса фототок нарастает, затем свет отключается, и релаксация тока обрабатывается как в классическом варианте РСГУ, показано на Рисунок 20. В нашей установке для ФЭРС ток может быть измерен с разрешением 100 фА при напряжениях до 100 В. При измерениях тока в ФЭРС вся кривая релаксации фототока записывается с наименьшим шагом между точками 0,1 мс [25].

$$I(t) = I_{ph}(0) \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_e} \right)^\beta \right], \quad (18)$$

где  $I_{ph}(0)$  – ток при освещении светодиода;

$I(t)$  – релаксация тока.

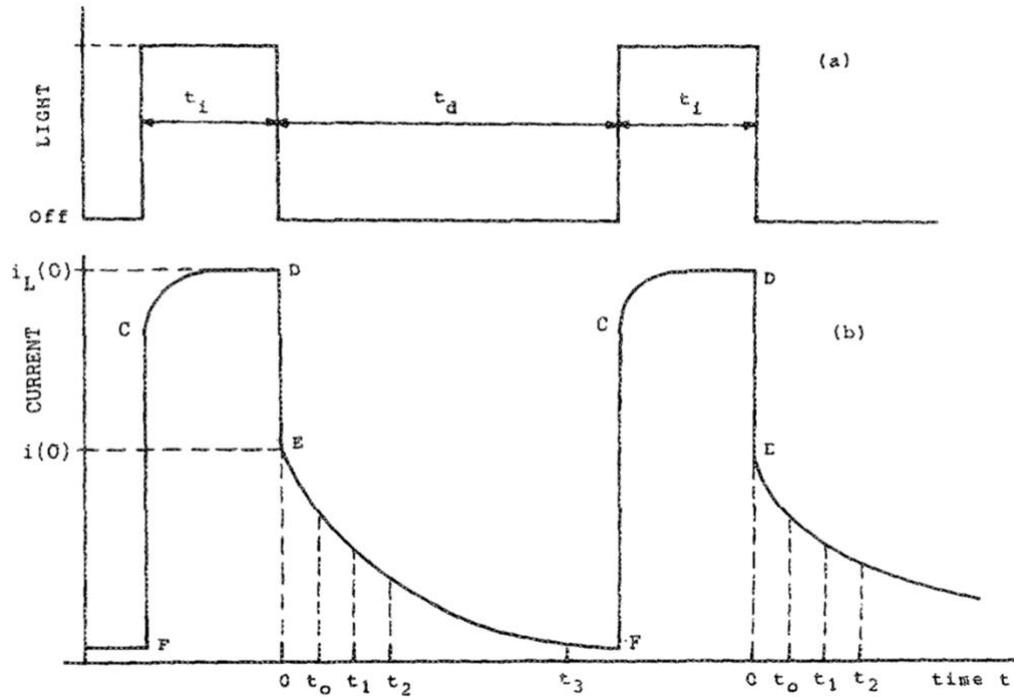


Рисунок 20– Схематическое представление фототока возбужденного световым импульсом, где FC – генерация носителей заряда светом, CD – захват носителей глубокими центрами, DE – падение фототока при отключении света за счет рекомбинации носителей заряда, EF – медленная эмиссия носителей заряда с глубоких центров, этот участок анализируется в ФЭРС [80]

## 2.2.5 Адмиттанс спектроскопия

В адмиттанс спектроскопии (АС) измерения проводят с изменением температуры и частоты. Если циклическая частота прикладываемого переменного сигнала напряжения меньше характеристической частоты глубокого центра, как показано в выражении 19, то центры будут успевать захватывать и испускать носители заряда, внося вклад в изменение емкости [81]. При более высоких частотах носители не будут успевать следовать переменному сигналу, и их вклад в изменение емкости будет равен нулю.

$$\omega_0 = 2\beta_n N_c e^{-\frac{E_c - E_T}{E_g}}, \quad (19)$$

где  $\omega_0$  – характеристическая частота;

$\beta_n$  – коэффициент захвата электронов.

Каждый раз при выполнении условия  $\omega\tau_e = 1$  в емкости будет появляться ступень, а в спектрах проводимости – пик, как показано на Рисунок 21. Далее сдвиги или пики, полученные для разных частот и температур, могут быть перенесены на график в

координатах Аррениуса  $\ln(\omega/T^2)$  и  $1000/T$ , где наклон даст энергию активации, а пересечение с ось абсцисс – сечение захвата, как в РСГУ.

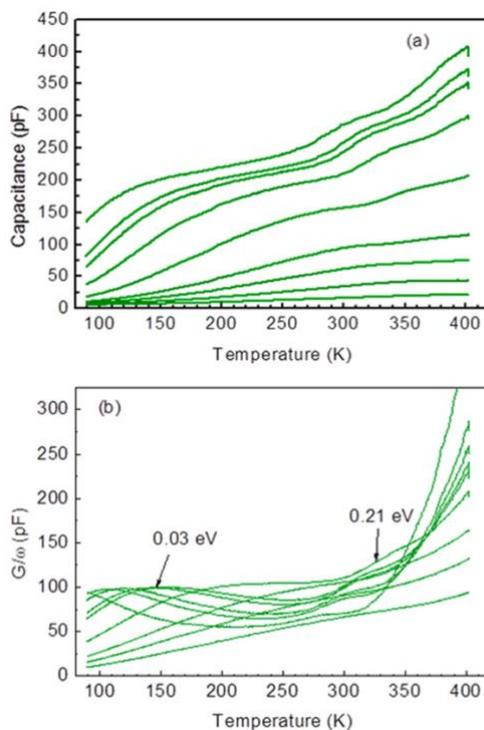


Рисунок 21 – Результаты измерения АС [82]

### 2.3 Измерительная установка

Все измерения РСГУ проводились на высокоточном измерителе LCR E4980 (KeySight Technologies, США), работающем в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц. Это же устройство использовалось для измерения частотной зависимости емкости (С-f) при приложении различных смещений и получения ВФХ при разных частотах. Для измерения температуры образец помещали в криостат с жидким азотом (Oxford ODN, Oxford Instruments, Великобритания). Держатель в криостате был оснащен тремя иглами для подключения к контактам образца и калиброванным платиновым резистором для измерения температуры в диапазоне 85-400 К. Скорость линейного изменения температуры составляла 1 К/мин с шагом по температуре 0,1 К. В каждой температурной точке снималось до трех кривых релаксации емкости с выбранным временным интервалом между точками измерения емкости. Для каждой кривой релаксации можно задавать количество точек измерения, стационарное смещение, а также высоту и длительность заполняющего импульса. Измерение релаксации емкости прибором E4980A запускалось при достижении следующей температурной точки после приложения

заполняющего импульса вторым каналом генератора импульсов 33500В (KeySight Technologies, США). Измерительная система изображена на Рисунок 22. Время задержки измерения емкости определяется параметрами LCR-метра и зависит от режимов работы и частоты. Температура измеряется в начале и в конце каждой кривой релаксации, и оцифрованная кривая релаксации сохраняется как относящаяся к полученной таким образом средней температуре. Сохраненные кривые релаксации затем можно обработать для получения спектров РСГУ с различными скоростями эмиссии. В нашей установке используется стандартная функция взвешивания с двумя временными окнами  $t_1$  и  $t_2$ , где  $t_2/t_1$  постоянно [28].

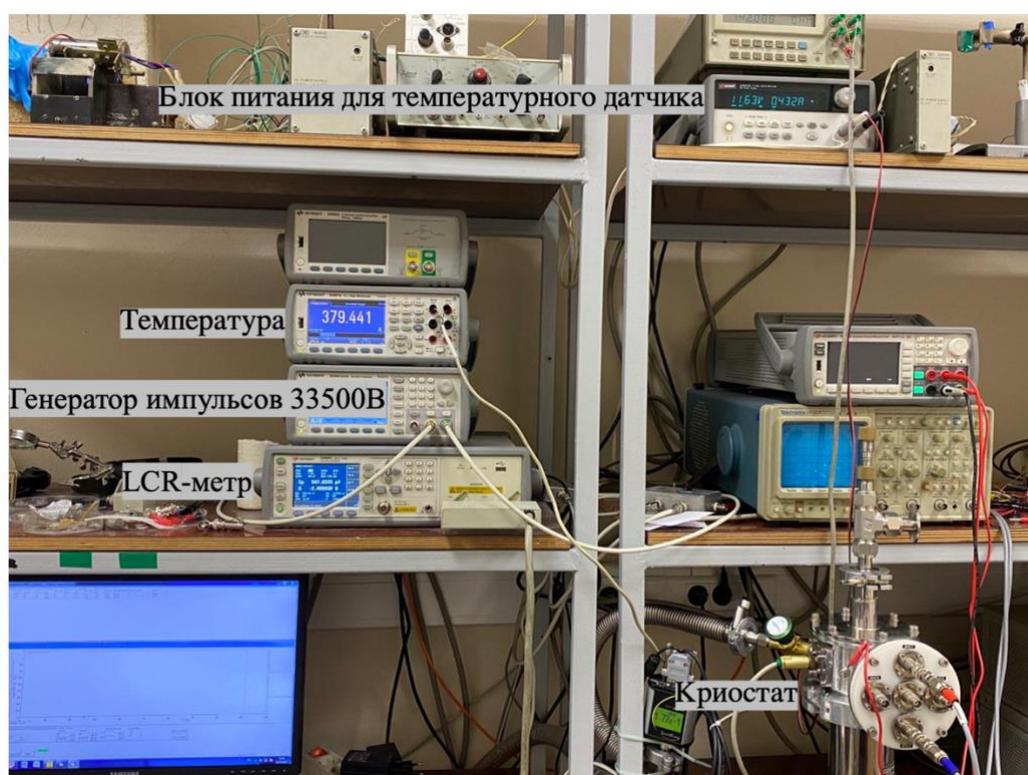


Рисунок 22 – Измерительная система

Для измерений ОРСГУ применялся аналогичный подход с той разницей, что второй канал генератора импульсов использовался для питания мощного светодиода, а напряжение на образце поддерживалось постоянным.

Основные недостатки собранной измерительной системы по сравнению с коммерческими системами связаны с ограниченной скоростью повторных измерений емкости LCR-метром E4980A и возрастающими шумами при уменьшении частоты. Последний фактор оказывает большое влияние при измерениях в быстром режиме, с наименьшим временем между измерениями. Время между измерениями ограничено

условием поддержания одной температуры при записи кривых релаксации, поэтому количество измеренных точек релаксации для коротких окон (15-35 мс) составляет 200, а для длинных – 50-100 [83]. Преимущества собранной в лаборатории Широкозонных полупроводников системы заключаются в том, что измерения можно выполнять на любой частоте в диапазоне от 1 кГц до 2 МГц для учета вымерзания емкости и влияния высокого последовательного сопротивления. Эта система позволяет устанавливать минимальное значение длительности электрического заполняющего импульса 50 мс. Чувствительность системы составляет  $\Delta C/C=10^{-4}$ . Недостаток системы состоит в том, что оцифровку кривых емкостной релаксации можно проводить с относительно большим временным шагом 15 мс для частот 1 МГц и 40 мс для 1 кГц. Это ограничивает максимальную скорость эмиссии носителей заряда, которую можно установить в наших экспериментах  $46,1 \text{ с}^{-1}$  на частоте 1 МГц [83].

## Глава III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 3.1 Спектры глубоких центров в эпитаксиальных пленках $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, облученных протонами, нейтронами и альфа-частицами

Оксид галлия относится к широкозонным полупроводникам, которые подходят для применений в экстремальных условиях окружающей среды: высокая температура, высокое давление и радиация. Потенциальные приборы на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> могут быть подвержены облучению протонами высоких энергий, альфа-частицами и электронами, если будут использованы на низкой околоземной орбите, так же могут быть подвержены облучению потоком нейтронов и гамма-лучей, если будут применяться в ядерных или военных системах. Каждый из этих типов облучения приводит к формированию различных типов повреждений кристаллической структуры. Могут быть образованы собственные точечные дефекты, комплексы точечных дефектов, комплексы с легирующими примесями и т.д. Изучение таких эффектов гораздо сложнее для низкосимметричной моноклинной структуры  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой атомы Ga находятся в двух кристаллографически неэквивалентных позициях, атомы кислорода могут занимать три неэквивалентных узла решётки, а многие точечные дефекты встречаются в большом разнообразии возможных конфигураций, как это обсуждалось в разделе 1.2 диссертационной работы. Поэтому было важно изучить и охарактеризовать глубокие центры, связанные с собственными точечными дефектами. Для этого было проведено комплексное исследование спектров глубоких центров в эпитаксиальных пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, облученных протонами, нейтронами и альфа-частицами.

Из опыта исследования других полупроводников известно, что при облучении нейтронами в полупроводниках преимущественно образуются разупорядоченные области, а при облучении другими типами высокоэнергетических частиц в основном образуются точечные дефекты. Во всех случаях в области, соответствующей глубине проникновения частиц, образуются компенсирующие центры, уменьшающие проводимость полупроводника, и при достаточной дозе такой эффект может являться причиной ухудшения рабочих характеристик прибора. Из исследований GaN известно, что образование вакансий галлия  $V_{Ga}$ , являющихся трёхзарядными акцепторами, приводит к серьезному увеличению количества акцепторов и компенсации донорной примеси ( $N_d - N_a$ ) [84]. Вакансия галлия также является доминирующим дефектом в выращенных кристаллах G<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [74,82].

Для всех типов облучений были измерены спектры глубоких центров до и после облучения, на основе их сравнений было получено распределение глубоких центров в эпитаксиальных пленках HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ориентации (001). В исходных образцах HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных Si, как видно на Рисунок 23 и Рисунок 24, в спектрах РСГУ доминирующими электронными ловушками являлись центры E<sub>c</sub>-0,75 эВ (обозначаемый в литературе как E2), E<sub>c</sub>-0,8 эВ (E2\*) и E<sub>c</sub>-1 эВ (E3\*), часто встречающиеся в выращенных пленках и кристаллах  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Облучения протонами энергий 10, 20 МэВ и 1 ГэВ, нейтронами (Рисунок 23) и альфа-частицами (Рисунок 24) давали качественно похожие спектры и приводили к возрастанию концентрации глубоких центров E2\* и E3\*, дополнительно появлялись центры с уровнем E<sub>c</sub>-0,28 эВ (E8), E<sub>c</sub>-(0,45-0,6) эВ (E1) и E<sub>c</sub>-(1,3-1,4) эВ (E4), свидетельствующие, что данные центры относятся к собственным точечным дефектами или комплексам с собственными точечными дефектами. На Рисунок 23 показана совокупность полученных пиков от глубоких центров в оксиде галлия до и после облучения на примере образца, облученного нейтронами. Также, забегаая вперед, центры идентифицированы на основе проводимых в данной работе исследований и сопоставления с литературными данными. Эти центры располагаются в верхней части запрещенной зоны, как уже обсуждалось в разделе 2.2.2, глубина сканирования в методе РСГУ зависит от верхнего предела по температуре, наша криостат не позволяет нагреваться выше 470 К. В таблице 6 приведены подробные данные о параметрах глубоких центров (энергии и концентрации) для всех типов проводимых в работе облучений [15, 16, 18, 85].

Спектры глубоких центров в нижней половине запрещенной зоны определяли из спектральной зависимости концентрации фотоиндуцированных носителей заряда, которую получали при измерении зависимости емкости от напряжения в темноте и при интенсивном монохроматическом освещении. На Рисунок 25 показан характерный спектр для  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на примере облучения нейтронами. В исходном образце в спектрах зависимости концентрации фотоиндуцированных носителей заряда присутствовали глубокие акцепторы с порогом оптической ионизации около 2,3 эВ, которые относятся к комплексу вакансий Ga с междоузлиями Ga (V<sub>GaI</sub>). Такие центры также наблюдались при измерении оптической спектроскопии глубоких уровней объемных образцов EFG  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и эпитаксиальных пленок МВЕ [86]. После облучения в спектре появлялась дополнительная ступень, относящаяся к центру с оптическим порогом ионизации 3,1 эВ. Этот центр был предварительно приписан акцепторным вакансиям Ga (V<sub>Ga</sub>) [87]. Результаты оптической спектроскопии глубоких уровней и гашения замороженной фотоемкости приложением импульса прямого смещения показали, что центры с

оптическим порогом ионизации 2,3 эВ имеют высокий барьер для захвата электронов, тогда как центры 3,1 эВ могут быть погашены подачей заполняющего импульса прямого смещения, так что эти ловушки не обладают барьером для захвата электронов. Соответствующие концентрации акцепторов 2,3 и 3,1 эВ для всех типов проводимых в работе облучений также показаны в таблице 5.

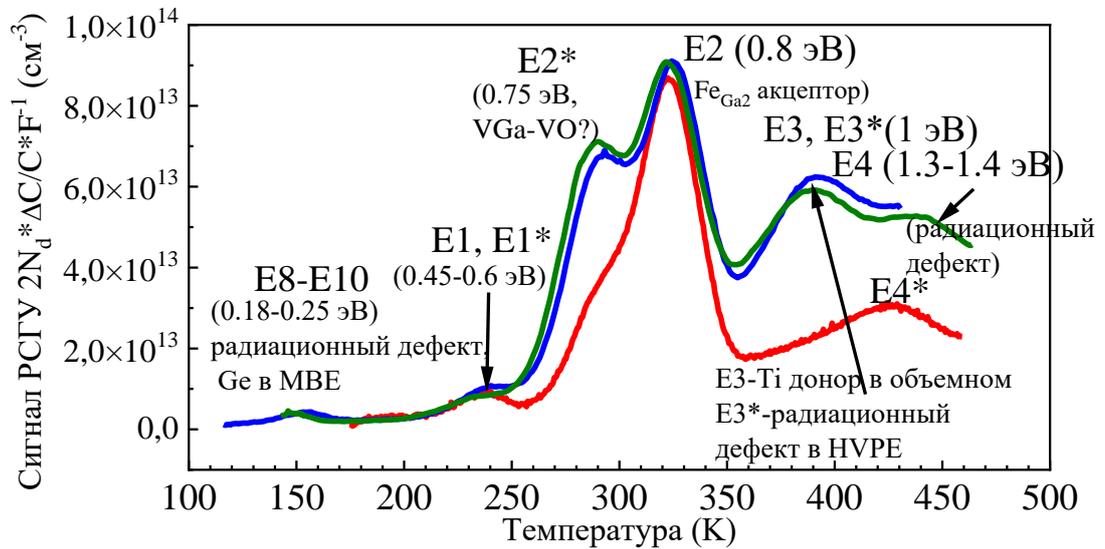


Рисунок 23 - Спектры РСГУ до облучения (красная линия), после облучения нейтронами флюенсом  $3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^2$ , спектр получен при обратном смещении -5 В, импульсе прямого смещения 1 В, с окнами  $t_1 = 1,5 \text{ с}$  и  $t_2 = 15 \text{ с}$

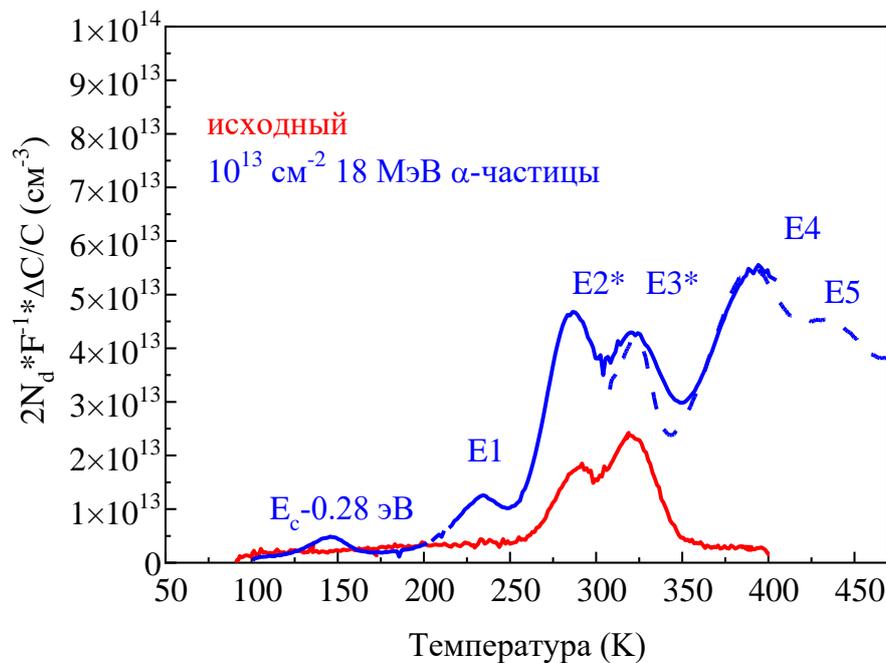


Рисунок 24 – Спектр РСГУ до облучения и после облучения альфа-частицами, спектр снят при обратном смещении -3В импульсе прямого смещения 0 В, длина импульса 3 с, окна  $t_1 = 1,75 \text{ с}$  и  $t_2 = 17,5 \text{ с}$

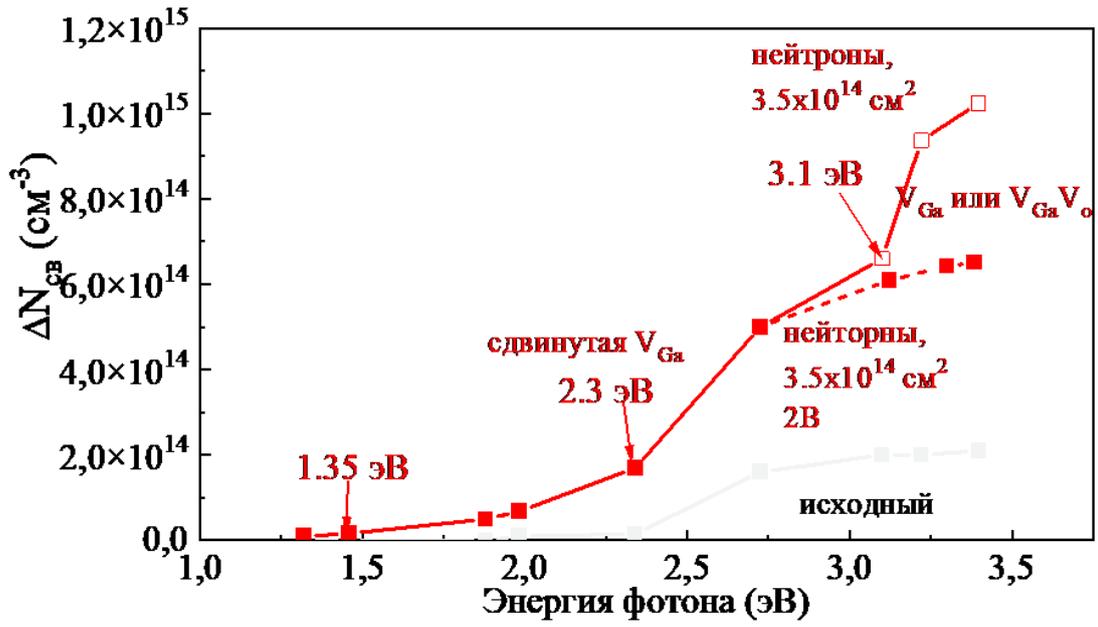


Рисунок 25 – Спектральная зависимость концентрации фотоиндуцированных носителей заряда, измеренная после облучения нейтронами флюенсом  $3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

[17]

Таблица 5 – Концентрации глубоких центров в исследуемых образцах HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после облучения

Образец	Исходные концентрации $N_d$ (см <sup>-3</sup> )	Концентрация глубоких уровней (см <sup>-3</sup> )								
		E8 (Ec-0,28 эВ) $\sigma_n=6 \cdot 10^{-18}$ см <sup>-2</sup>	E1 (Ec-0,6 эВ) $\sigma_n=5,6 \cdot 10^{-15}$ см <sup>-2</sup> )	E2* (Ec-0,75 эВ) $\sigma_n=6,5 \cdot 10^{-15}$ см <sup>-2</sup> )	E2 (Ec-0,8 эВ)	E3* (Ec-(0,95-1,05) эВ, $\sigma_n=3,5 \cdot 10^{-14}$ см <sup>-2</sup> )	E4 (Ec-1,2 эВ) $\sigma_n=5,4 \cdot 10^{-15}$ см <sup>-2</sup> )	E5 (Ec-1,35 эВ, $\sigma_n=3 \cdot 10^{-12}$ см <sup>-2</sup> )	2,3 эВ	3,1 эВ
Исходные образцы	$(1-4) \cdot 10^{16}$	-	$3,6 \cdot 10^{13}$	$4,6 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$		$2 \cdot 10^{14}$	-
1 Протоны 10 МэВ, $10^{14}$ см <sup>-2</sup>	$2,5 \cdot 10^{15}$			$3,2 \cdot 10^{14}$		$2,3 \cdot 10^{14}$	$4,5 \cdot 10^{14}$		$2,3 \cdot 10^{15}$	
2 Протоны 20 МэВ, $5 \cdot 10^{13}$ см <sup>-2</sup>	$1,6 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{14}$		$4 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{14}$		$3,5 \cdot 10^{15}$	
3 Протоны 20 МэВ $10^{14}$ см <sup>-2</sup>	$6 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{14}$		$9,5 \cdot 10^{14}$	$8,2 \cdot 10^{14}$		$1,2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{14}$
4 Альфа-частицы 18 МэВ $10^{13}$ см <sup>-2</sup>	$2,6 \cdot 10^{15}$	$9 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$		$4 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$	$4,7 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{14}$	
5 Нейтроны $3,6 \cdot 10^{14}$ см <sup>2</sup>	$3,1 \cdot 10^{15}$	$4,6 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{14}$		$7,9 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{14}$
6 Протоны 1 ГэВ $4 \cdot 10^{13}$ см <sup>2</sup>	$6 \cdot 10^{15}$	$10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{13}$	-		$7,5 \cdot 10^{14}$	$2,8 \cdot 10^{14}$

Измерения спектров ОРСГУ для образца, облученного протонами энергией 20 МэВ, показали, что дырочный пик, обозначенный как H1 (STH1), с энергией активации (0,2-0,25) эВ на спектрах ОРСГУ при возбуждении фотонами с энергией больше ширины запрещенной зоны  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Рисунок 26) обусловлен переходом дырок из состояния сильно связанных малоподвижных поляронных состояний в «нормальные» дырочные состояния в валентной зоне. Так как теория не предсказывает наличия дырок с такой малой энергией ионизации, предполагается, что пик в спектрах ОРСГУ, полученный из измерений, соответствует энергии активации процесса 0,2 эВ, намного ниже, чем предсказывает теория 0,5 эВ [46]. Также это может объяснить, показанную в предыдущих работах подвижность дырок при умеренных температурах [85].

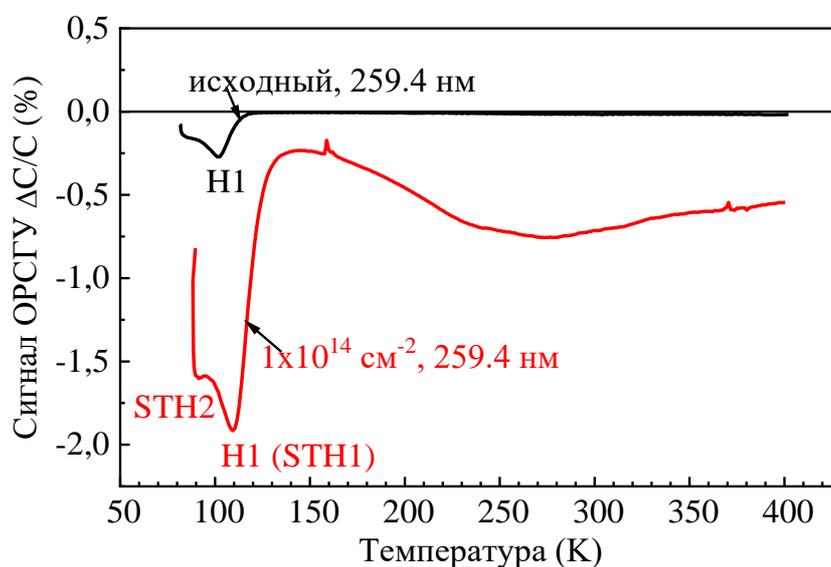


Рисунок 26 – Спектр ОРСГУ образца до и после облучения протонами 20 МэВ флюенсом  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  при смещении -1 В и длине возбуждающего импульса 5 с [17]

Облучение пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\text{Si})$  n-типа, выращенных на подложках n+- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , приводило к компенсации электронной проводимости, как это показано на Рисунок 27, поэтому в дальнейшем необходимо было выяснить, какие центры ответственны за такой процесс, является ли введение акцепторных вакансий галлия причиной компенсации, как это было показано для GaN [84].

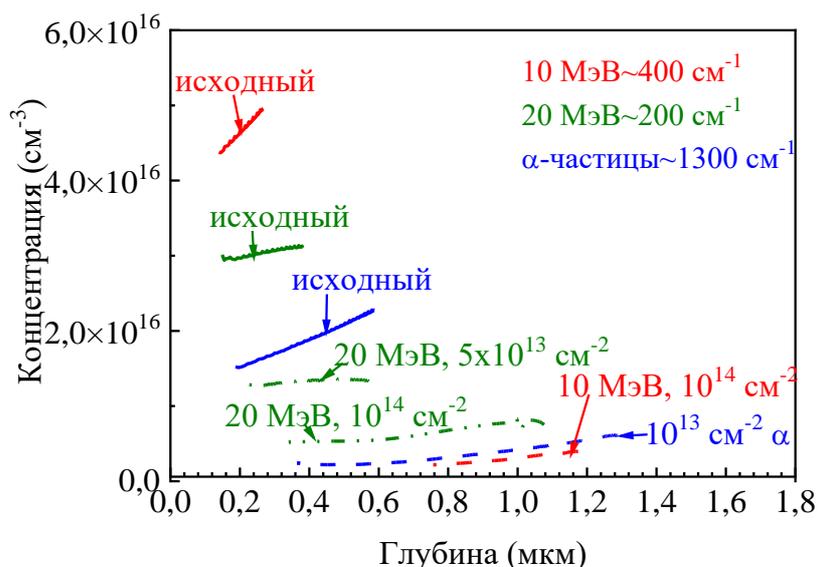


Рисунок 27 – Профили концентраций до и после облучения протонами энергий 10 и 20 МэВ и альфа-частицами 18 МэВ

Оценка компенсации проводимости n-типа в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом позитронной аннигиляционной спектроскопии показала, что концентрация  $V_{Ga}$  в нелегированных и легированных кремнием образцах  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет не менее  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [88]. Рассчитанное распределение введенных вакансий галлия из моделирования SRIM для облучений протонами 10 и 20 МэВ и альфа-частиц 18 МэВ показано на Рисунок 28, для приповерхностной области в увеличенном масштабе, и было меньше, чем результаты позитронной аннигиляционной спектроскопии. Важным фактором в радиационных экспериментах является также мощность дозы облучения и энергия атомов отдачи, способных создавать каскады вторичных дефектов. Также видно, что глубина введения вакансий галлия значительно больше толщины исследуемой эпитаксиальной пленки, которая составляла 10 мкм.

Скорости удаления носителей заряда, полученные из экспериментальных измерений, составляли от 400 до 30  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от исходной концентрации и типа проводимого облучения (Рисунок 29 и Рисунок 30) и были меньше рассчитанных из моделирования SRIM. Также скорости удаления были выше в случаях, когда исходная концентрация доноров в пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

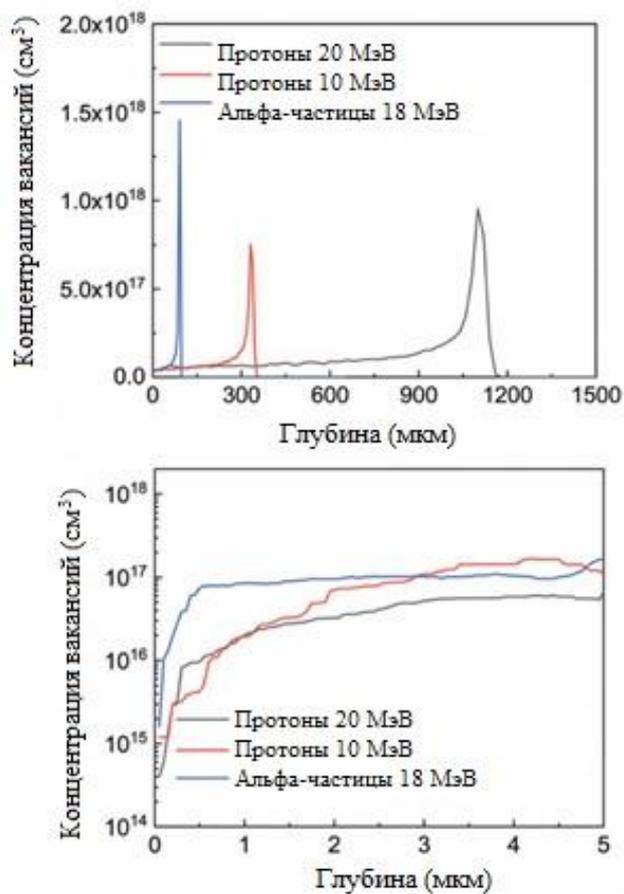


Рисунок 28 – Распределение введенных  $V_{Ga}$ , рассчитанное в SRIM для  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  для протонов 10 МэВ ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), протонов 20 МэВ ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) и альфа-частиц 18 МэВ ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) [89]

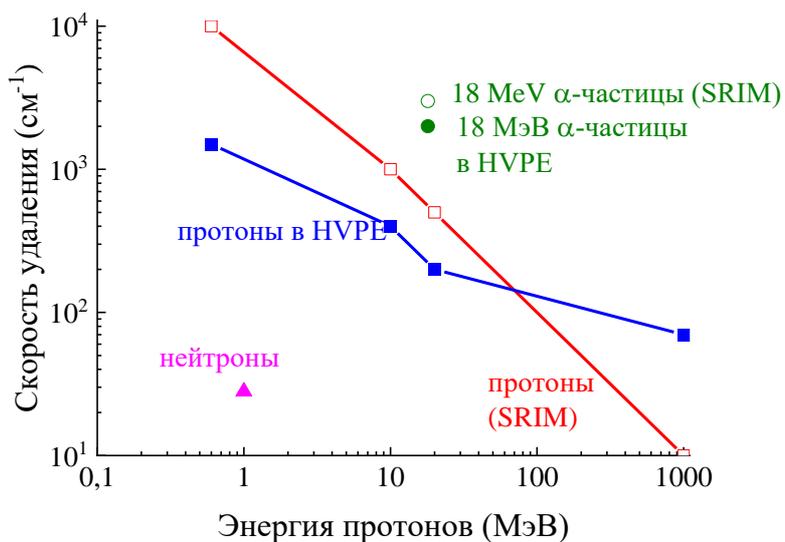


Рисунок 29 – Экспериментальные и рассчитанные в SRIM скорости удаления носителей заряда для облучения нейтронами (1 МэВ), протонами различных энергий (1, 10, 20 МэВ и 1 ГэВ), альфа-частицами (18 МэВ)

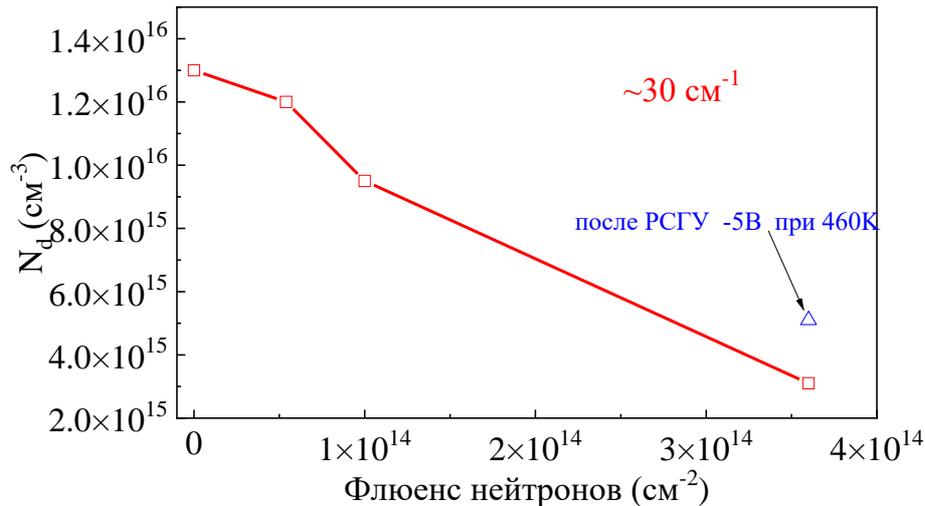


Рисунок 30 – Экспериментальные скорости удаления носителей заряда для облучения нейтронами различных флюенсов

В дальнейшем были рассчитаны скорости введения глубоких центров для сопоставления со скоростью удаления носителей заряда. При облучении образца нейтронами флюенсами  $5,4 \cdot 10^{13}$ ,  $10^{14}$ ,  $3,6 \cdot 10^{14}$  см<sup>2</sup> был замечен линейный рост концентрации глубоких электронных ловушек E2\* (Ec-0,74 эВ), E3\* (Ec-1,05 эВ) и E4 (Ec-1,2 эВ) со скоростью введения центров 0,4-0,6 см<sup>-1</sup>, концентрация глубоких центров E2 не изменялась (Рисунок 31(а)). Тот факт, что концентрация центров E2 не менялась с облучением свидетельствует о том, что этот центр не является собственным точечным дефектом или комплексом с дефектами, и подтверждает опубликованные другими группами данные, связывающие центр E2 с Fe [90]. Также связь центра E2 с Fe подтверждают измерения, проведенные на полуизолирующих образцах  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных Fe (результаты этих исследований ещё будут обсуждаться в разделе 3.5 диссертационной работы).

Также при облучении нейтронами наблюдалось возрастание концентрации глубоких центров с оптическими порогами ионизации 1,3, 2,3 и 3,1 эВ со скоростями введения 0,8-2 см<sup>-1</sup> (Рисунок 31(б)). Скорость удаления носителей заряда при облучении нейтронами составляла 28 см<sup>-1</sup>, а суммарная концентрация введенных центров составляла  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>.

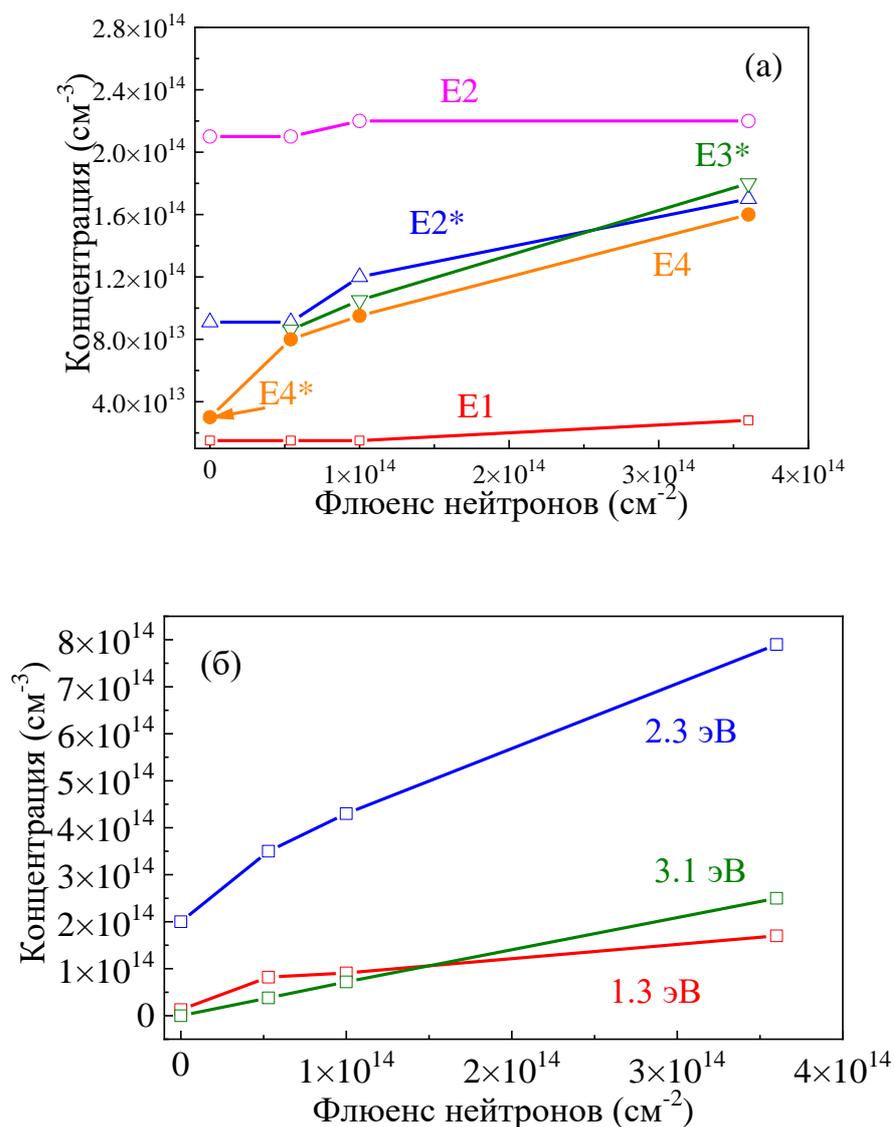


Рисунок 31 – Скорости введения основных дефектов при облучении нейтронами (а) для глубоких центров, определяемых из измерений спектров РСГУ и (б) для центров с оптическим порогом ионизации

При облучении альфа-частицами скорость удаления носителей заряда составила  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Теоретические расчеты SRIM показали, что при облучении частицами энергией 18 МэВ и флюенсе  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  должно быть введено  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  вакансий галлия, скорость введения центров E2\* составила  $8 \text{ cm}^{-1}$ , а центров E3\* и E4  $20 \text{ cm}^{-1}$  (Рисунок 32).

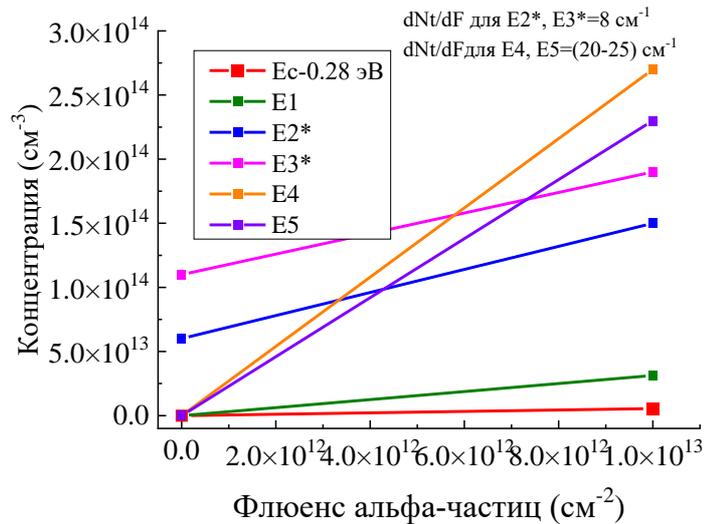


Рисунок 32 - Скорости введения основных дефектов при облучении альфа-частицами с энергией 18 МэВ

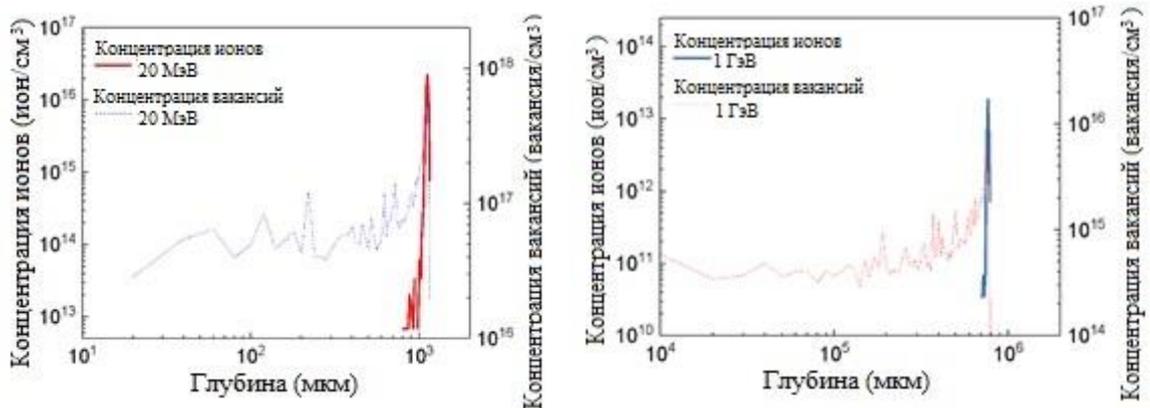


Рисунок 33 – Результаты моделирования SRIM по введению  $V_{Ga}$  [15]

Моделирование SRIM показало, что скорость введения первичных дефектов будет более чем на два порядка выше для протонов с энергией 20 МэВ, чем для 1 ГэВ. Результаты теоретических расчетов вводимых концентраций  $V_{Ga}$  для протонов энергий 20 МэВ и 1 ГэВ показаны на Рисунок 33. Однако экспериментальные результаты по определению скорости удаления носителей заряда были сопоставимы для энергий 20 МэВ (флюенс  $5 \cdot 10^{13}$  и  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) и 1 ГэВ (флюенс  $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ), как показано на Рисунок 34. Основные изменения были связаны с введением глубоких центров E2\*, E3\*, E4, скорость введения которых составила  $8 \text{ cm}^{-1}$  для обеих энергий облучения (Рисунок 35). В данном случае снова наблюдается, что скорость введения более чем на порядок ниже скорости удаления носителей, так что, даже если бы все ловушки были акцепторными, они не могли бы объяснить компенсацию доноров после облучения.

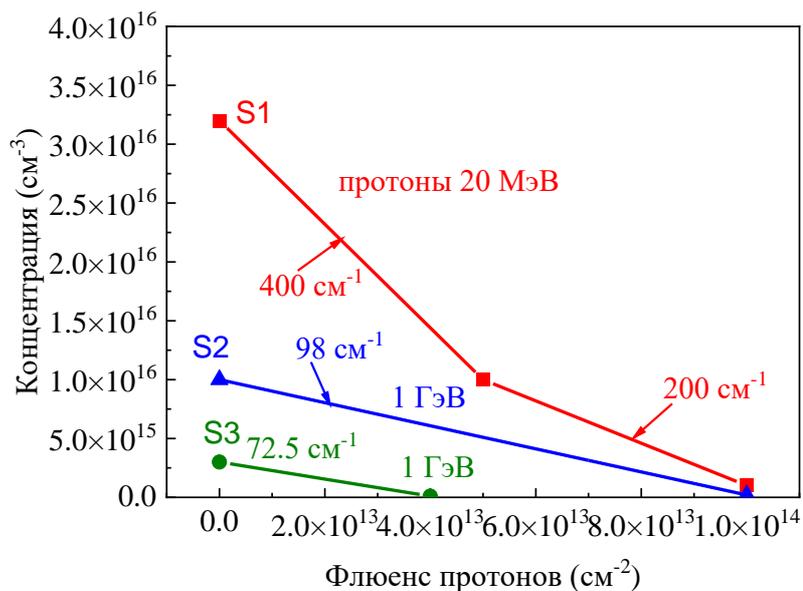


Рисунок 34 – Экспериментальные скорости удаления носителей заряда для облучения протонами энергий 20 МэВ и 1 ГэВ

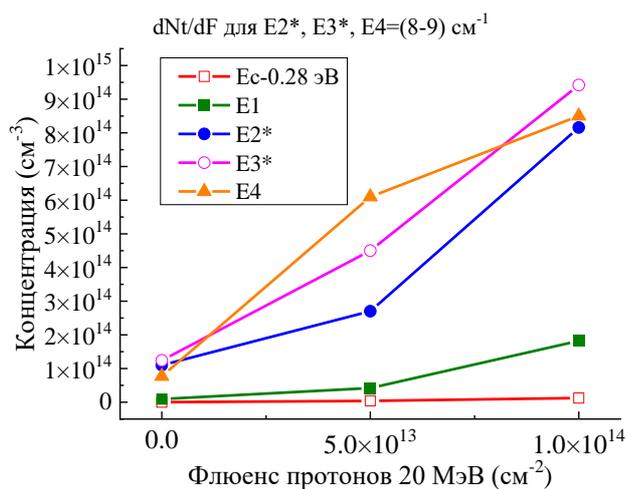


Рисунок 35 – Скорости введения основных дефектов при облучении протонами с энергией 20МэВ

Также по результатам измерений профилей распределения концентрации до и после облучения протонами наблюдалась такая тенденция, что по мере увеличения флюенса протонов распределение концентрации доноров становилось все более неоднородным, у поверхности образцы были обеднены [15]. Неоднородность распределения доноров, отмеченное для всех типов облучений (рисунок Рисунок 27) может свидетельствовать о заметном перераспределении дефектов в облученных образцах. Более того, во время измерения спектров РСГУ при температурах 400 К наблюдалось заметное перераспределение заряда, что было заметно по восстановлению концентрации доноров, как показано на Рисунок 27.

Проведённые исследования показали, что диффузионные длины неравновесных носителей в плёнках оксида галлия имеют разброс в довольно широких пределах от 200 до 600 нм. Статистика проведённых измерений невелика, но предварительно указывает на связь снижения диффузионной длины с присутствием в плёнках высокой концентрации акцепторов E2 (Ec-0,8 эВ), связанных с Fe. Облучение протонами и нейтронами приводит к заметному уменьшению диффузионной длины  $L_d$  неравновесных носителей, сильнее этот эффект проявляется в образцах с незначительной концентрацией Fe. Для протонного облучения  $1/L_d^2$  пропорциональна концентрации вводимых облучением электронных ловушек E2\*, E3\*, E4, регистрируемых в спектрах РСГУ (Рисунок 36 и Рисунок 37).

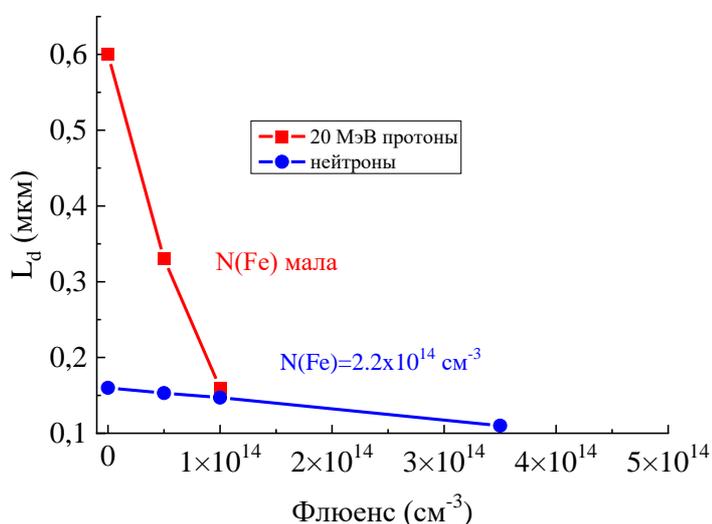


Рисунок 36 – Изменения диффузионной длины в диоде Шоттки после облучения протонами 20 МэВ (красная линия) и быстрыми реакторными нейтронами (синяя линия)

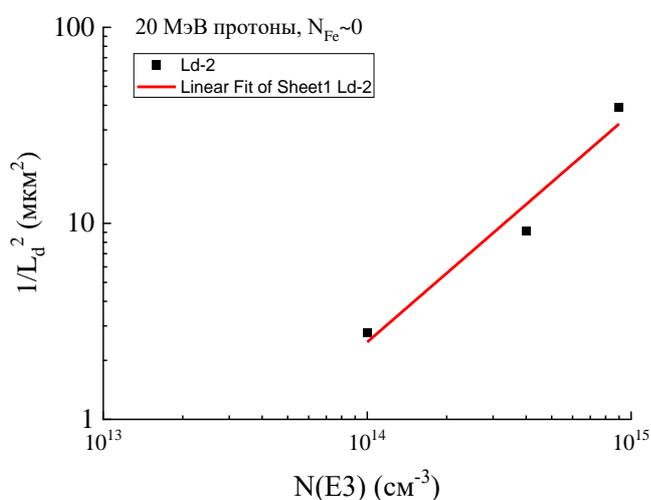


Рисунок 37 – Зависимость обратной величины квадрата диффузионной длины от концентрации центров E3

## Выводы

В результате облучения пленок HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Si) n-типа, выращенных на подложках n+-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, высокоэнергетическими частицами разных энергий были получены спектры глубоких центров, которые дали начальное представление и понимание о глубоких центрах в данном полупроводнике, как описано в таблице 6.

Таблица 6 – Глубокие центры в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Si)

Обозначение центра	Параметр центра	Комментарий
E8	E <sub>c</sub> -0,28 эВ $\sigma_n=6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-2}$	собственный точечный дефект или комплекс, вводится при облучении протонами и альфа-частицами
E1	E <sub>c</sub> -0,6 эВ $\sigma_n=5,6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$	собственный точечный дефект, который наблюдается в выращенных пленках, также вводится в больших концентрациях при облучении протонами, может быть комплексом с водородом
E2*	E <sub>c</sub> -0,75 эВ $\sigma_n=6,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$	собственный точечный дефект, который вводится после облучения протонами, альфа-частицами и нейтронами
E2	E <sub>c</sub> -0,8 эВ	акцепторный центр Fe, влияет на диффузионную длину
E3*	E <sub>c</sub> -(0,95-1,05) эВ, $\sigma_n=3,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$	собственный точечный дефект, наблюдается в выращенных пленках, также вводится при облучении, отжигается после 550 °С
E4*	E <sub>c</sub> -1,2 эВ $\sigma_n=5,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$	собственный точечный дефект, вводится при облучении протонами, нейтронами и альфа-частицами
E5	E <sub>c</sub> -1,35 эВ, $\sigma_n=3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}$	собственный точечный дефект, вводится при облучении альфа-частицами
	2,3 эВ	акцепторный центр V <sub>Gai</sub> , обладающий барьером для захвата электронов, содержится в исходной пленке
	3,1 эВ	акцепторный центр V <sub>Ga</sub> , нет барьера для захвата электронов

Также облучение различными частицами приводило к компенсации электронной проводимости, поэтому было важно понять, за счет каких глубоких центров происходит компенсация. Суммарные концентрации глубоких электронных и дырочных ловушек, полученных из измерений, были гораздо ниже, чем требуется для объяснения наблюдаемых величин скоростей удаления носителей, если бы они были связаны с компенсацией вводимыми облучением глубокими акцепторами. В то же время скорости удаления носителей были близки к рассчитанным концентрациям вакансий, образующимся при облучении высокоэнергетическими частицами. Также по результатам

измерений было отмечено, что скорость удаления носителей заряда имеет тенденцию к уменьшению с уменьшением исходной концентрации нескомпенсированных доноров. В качестве рабочей гипотезы выдвигается предположение, что за наблюдаемый процесс может быть ответственно образование комплексов акцепторных вакансий галлия с мелкими донорами, что дополнительно подтверждается результатами частичного отжига после облучения глубоких центров при температурах выше 450 К, свидетельствующим о развале неких нейтральных комплексов.

Что касается сопоставимых скоростей удаления носителей заряда при облучении протонами 1 ГэВ и 20 МэВ, такой эффект может быть следствием меньшей скорости рекомбинации первичных дефектов для случая 1 ГэВ и повышенной диффузии радиационных дефектов, создаваемых при облучении протонами и передающих свою энергию решетке.

### 3.2 Изучение центров E1, E2 и E3

Облучение высокоэнергетическими частицами является эффективным инструментом для определения радиационных дефектов и отделения глубоких центров, связанных с примесями от точечных. Однако, в таком материале как  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этого недостаточно, так как из-за низкой симметрии существует большая вариация точечных дефектов и комплексов, поэтому для выяснения природы глубоких центров необходимы дополнительные исследования. Исследования, описанные в предыдущем разделе, показали, что основными глубокими центрами в выращенных пленках и облученных образцах  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются E1 ( $E_c - 0,6$  эВ), E2\* ( $E_c - 0,75$  эВ), E2 ( $E_c - 0,8$  эВ) и E3/E3\* ( $E_c - (0,95 - 1,05)$  эВ). Для понимания природы основных центров, выяснения их роли в процессах компенсации проводимости и рекомбинации неравновесных носителей заряда, необходимо понять являются эти центры донорами или акцепторами, построив зависимость энергии активации глубоких центров и сечения захвата от величины прикладываемого электрического поля. В простом случае, если центр является донором в полупроводнике n-типа, то по эффекту Пуля-Френкеля энергия активации эмиссии электронов с центра будет понижаться с увеличением электрического поля и будет зависеть пропорционально квадратному корню величины прикладываемого электрического поля [91]. Этого не должно происходить в случае глубоких акцепторов, которые становятся нейтральными при увеличении ширины ОПЗ и опустошении центров [91], что позволит различать глубокие доноры и глубокие акцепторы. Однако было показано, что даже для центров, становящихся нейтральными при выбросе электронов,

при сильных электрических полях скорость эмиссии электронов может увеличиваться за счет туннелирования с помощью фононов [92, 93].

Для исследования природы основных глубоких центров, часто встречающихся в выращенных образцах  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , был использован UID EFG  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ориентацией  $(\bar{2}01)$ , в котором коллегами из университета Осло были предварительно идентифицированы центры E2 ( $E_c-0,8$  эВ) и E3 ( $E_c-1,05$  эВ), также был введен центр E1 ( $E_c-0,6$  эВ) в результате отжига в атмосфере  $\text{H}_2$  при  $900^\circ\text{C}$  в запаянной ампуле [77]. Для выявления зависимости положения пика от величины электрического поля, энергии активации центра, скорости эмиссии электронов ( $v_n$ ) с центров был измерен набор спектров РСГУ с прикладываемым смещением от  $-1$  до  $-10$  В и заполняющим импульсом  $0$  В длительностью  $50$  мс [92, 94].

Из профиля концентрации заряда на Рисунок 38(а) наблюдался гистерезис, зависящий от направления развертки: для измерений от  $0,2$  до  $-10$  В концентрация выше, чем для измерений от  $-10$  до  $0,2$  В. Такая разница в концентрациях возникает из-за наличия глубоких акцепторов, заполняющихся на глубине  $0,1$  мм в начале развертки, поэтому при измерениях от  $-10$  В центры обеднены электронами, тогда как для обратного направления развертки они заполнены электронами и увеличивают концентрацию отрицательного заряда в ОПЗ. Такими глубокими акцепторами в образце были центры E2 ( $E_c-0,8$  эВ) [94], которые, как уже упоминалось в предыдущем разделе диссертационной работы, связаны с акцепторами Fe и обладают барьером для захвата электронов [92]. Из измерений распределения концентрации по глубине видно, что концентрация центров E2 в объемном образце порядка  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ .

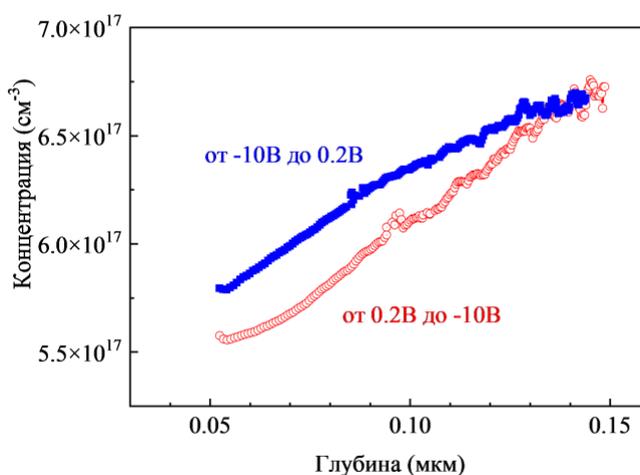


Рисунок 38 – Профиль распределения концентрации заряда при двух развертках: от  $0,2$  В до  $-10$  В (красная линия) и от  $-10$  до  $0,2$  В (желтая линия)

Спектров РСГУ, измеренные при смещениях -1, -3, -5, -6, -8, -10 В, показаны на Рисунок 39(а). В спектрах видны хорошо известные центры E1, E2 и E3. На Рисунок 39(б) видно, что для центра E1 температура пика с увеличением смещения систематически сдвигается в сторону меньших температур, что свидетельствует об уменьшении времени эмиссии электронов из ловушки E1, то есть  $\tau_e = e_n^{-1} = (t_2 - t_1) / \ln(t_2 / t_1)$  [81].

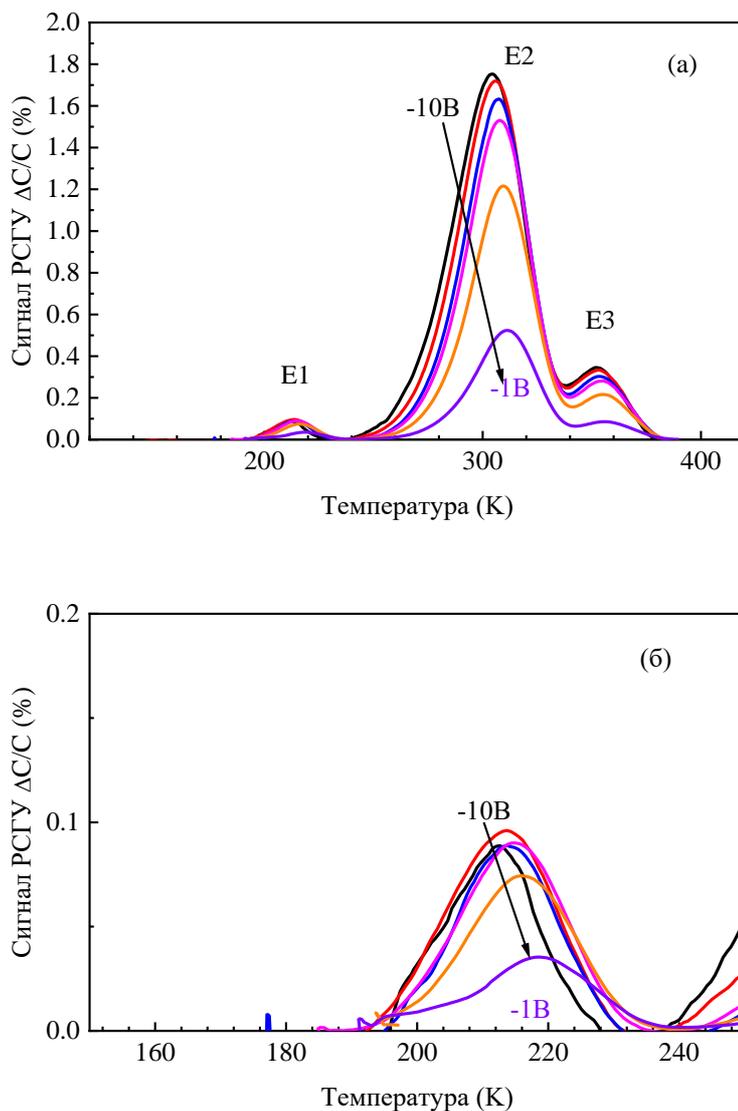


Рисунок 39 – (а) Спектры РСГУ, измеренные смещениях от -1 до -10 В, импульсе прямого смещения 0 В длительностью 50 мс, временные окна  $t_1/t_2 = 3,5$  мс/35 мс, (б) спектр РСГУ для центра E1 в увеличенном масштабе

На Рисунок 40(а) показано распределение величины напряженности электрического поля в глубине образца в зависимости от величины прикладываемого смещения. Также на Рисунок 40(б) показано распределение центров E1, E2 и E3, полученных из измерений спектров РСГУ, по глубине образца. Видно, что центры E2 и E3

распределены равномерно по глубине образца, а концентрация центра E1, введенного отжигом в ампуле в атмосфере водорода, уменьшается.

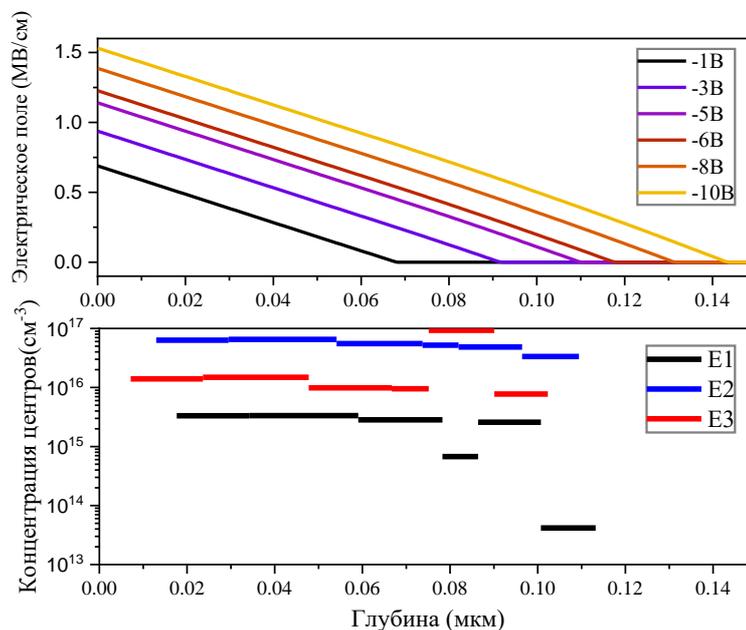


Рисунок 40 – (а) Профили распределения электрического поля для различных приложенных смещений; (б) распределение глубоких центров E1, E2 и E3 по глубине образца

На Рисунок 41 в аррениусовских координатах показаны полученные из спектров РСГУ энергии активации и сечения захвата для центра E1 при различных смещениях при измерении РСГУ. На Рисунок 42 видна зависимость скорости эмиссии от величины напряженности электрического поля E, зависимость  $e_n(E)$  для слабых электрических полей. Значения скорости эмиссии  $e_n$  были взяты при фиксированной температуре 220 К и рассчитаны по соответствующим графикам Аррениуса на Рисунок 41,  $e_n(0)$  взяты из спектров РСГУ при -1 В и прямом смещении 0 В.

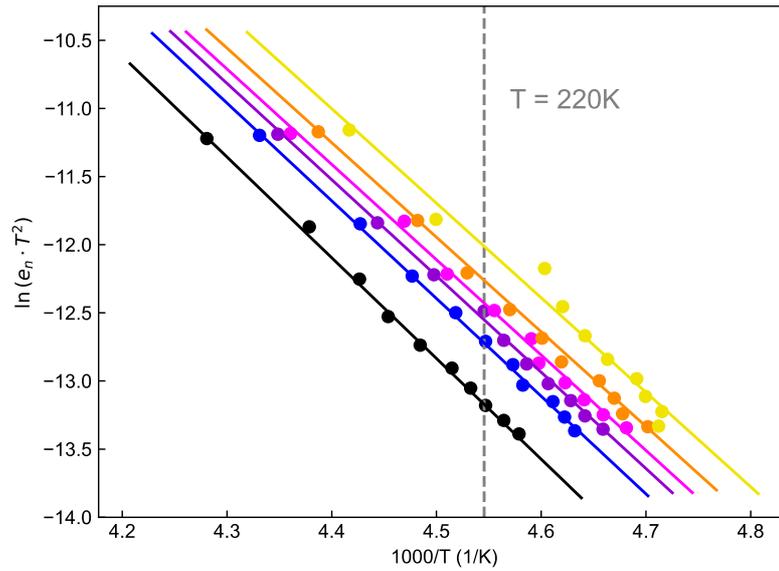


Рисунок 41 – Графики Аррениуса, измеренные из спектров РСГУ при различных смещениях, для центра E1

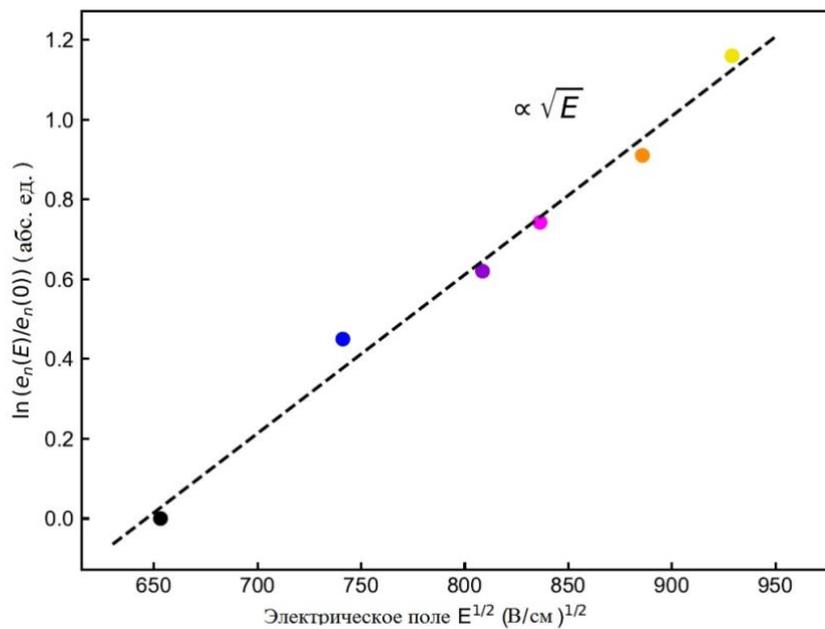


Рисунок 42 – Зависимость отношения  $e_n(E)$  к  $e_n(0)$  от электрического поля для центра E1

На Рисунок 43 представлена наблюдаемая зависимость энергии активации E1 центра, полученная из измерений спектров РСГУ, от электрического поля Ea. Прямая на рисунке соответствует зависимости  $E_a \sim [-(E)^{1/2}]$ , характерной для излучения Пула–Френкеля из положительно заряженных (донорных) состояний [91]. То есть центр E1 (Ec-0,6) является донорным центром в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n- типа.

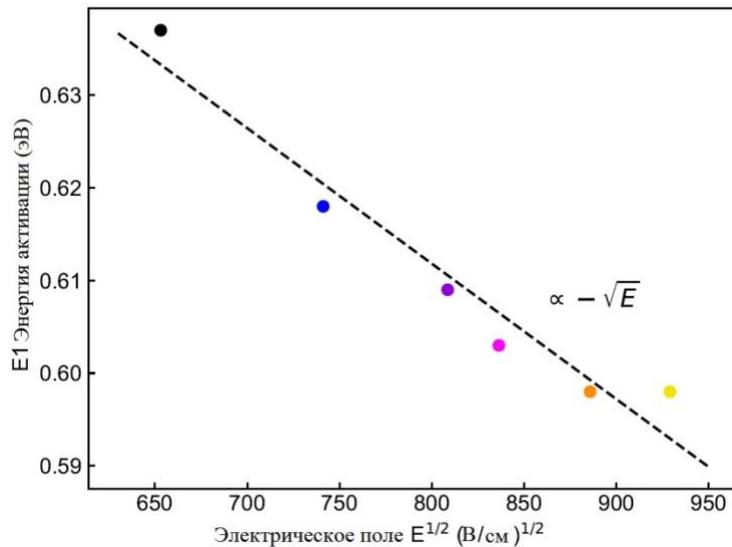


Рисунок 43- Зависимость энергия активации центра E1 от электрического поля

Подобные исследования были проведены для центра E2 ( $E_c=0,8$  эВ) на рисунках Рисунок 44 и Рисунок 45. Для глубокого акцептора Fe, из предыдущих исследований полевая зависимость энергии активации была  $E_a \sim E^2$ , характерная для стимулированного электрическим полем туннелирования фононов через акцепторные состояния в полупроводниках n-типа [92, 93]. Зависимости энергии активации и отношение  $e_n(E)$  к  $e_n(0)$  в зависимости от электрического поля для центра E3 ( $E_c=1,05$  эВ) показаны на рисунках Рисунок 46 и Рисунок 47, центр E3 являются глубокими донорами, что соответствует предыдущим исследованиям [92].

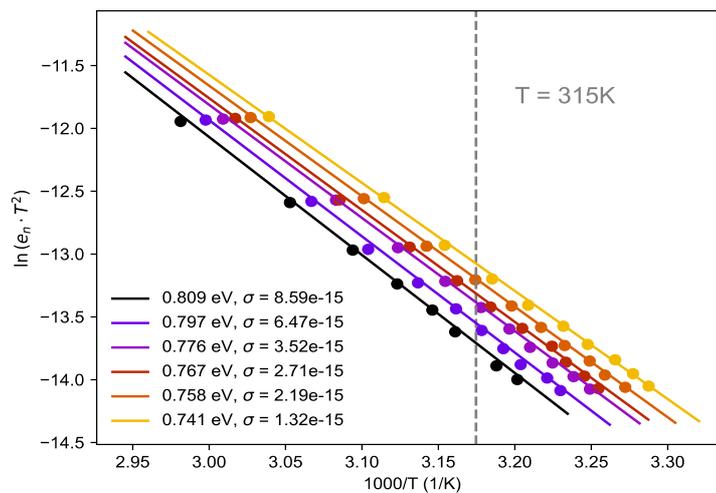


Рисунок 44 – Графики Аррениуса, измеренные из спектров РСГУ при различных смещениях, для центра E2

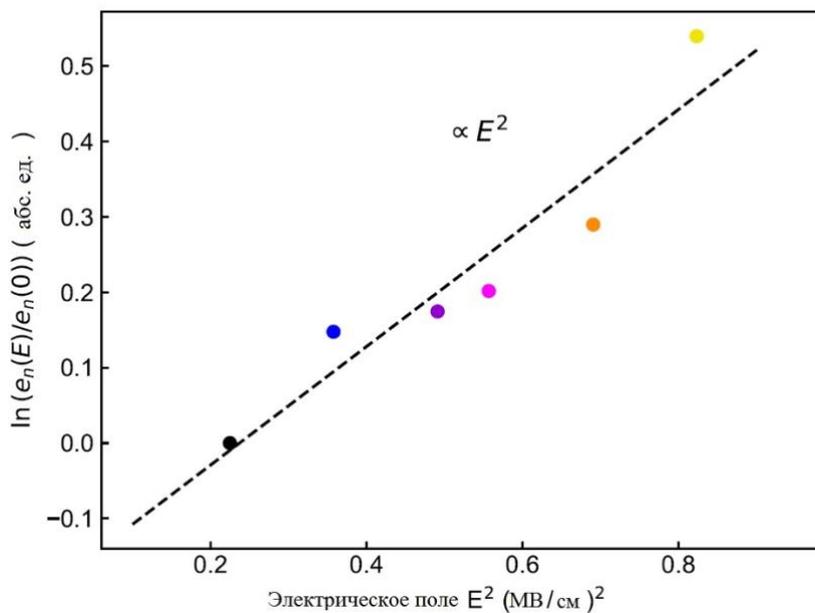


Рисунок 45 – Зависимость отношения  $e_n(E)$  к  $e_n(0)$  от электрического поля для центра E2

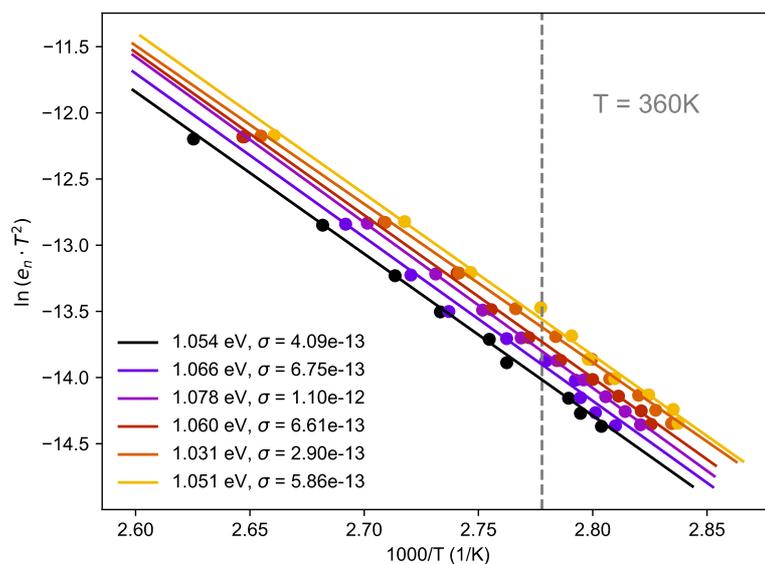


Рисунок 46 - Графики Аррениуса, измеренные из спектров РСГУ при различных смещениях, для центра E3

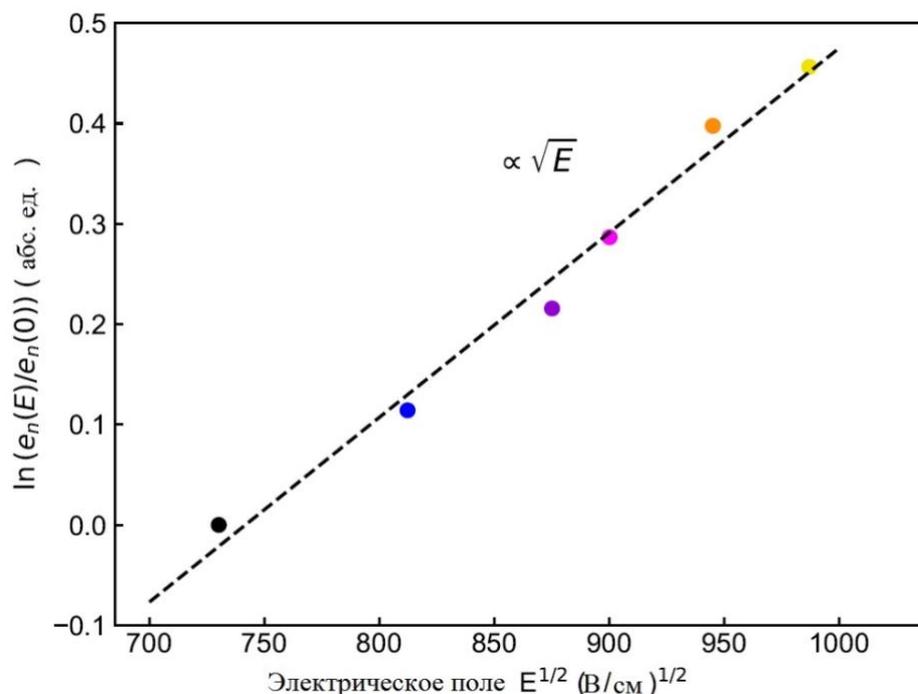


Рисунок 47 - Зависимость отношения  $e_n(E)$  к  $e_n(0)$  от электрического поля для центра E3

### Выводы

Исследования зависимости скорости эмиссии электронов от величины электрического поля для центра E1, введенного в EFG Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате отжига в H<sub>2</sub>, показали, что этот центр является донорным. Если соотносить с результатами теоретических моделирований, E1 ( $E_a=0,64$  эВ,  $\sigma_n=6,6 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>) является комплексом Si<sub>Ga1</sub>-H или Sn<sub>Ga2</sub>-H [77]. Такая природа центра объясняет причину возникновения его после обработки в плазме, что будет описано в следующем разделе, и облучения протонами пленок HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17,23].

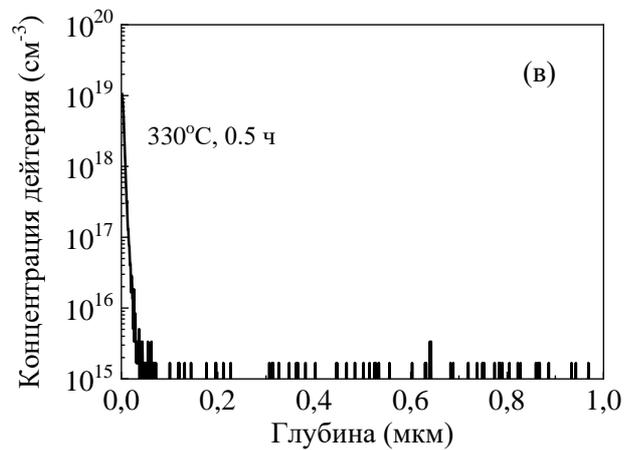
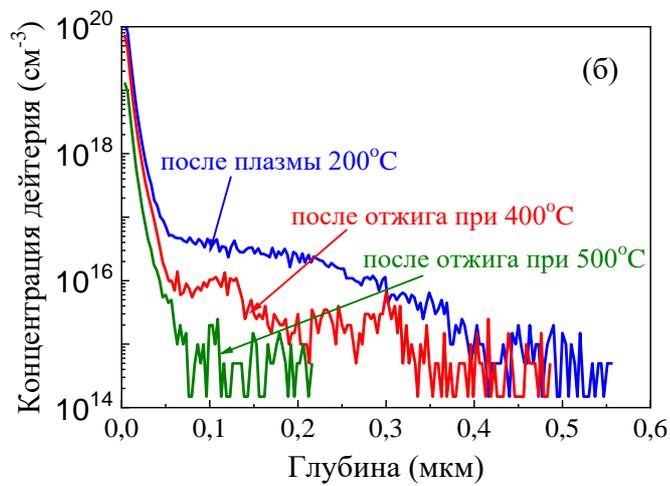
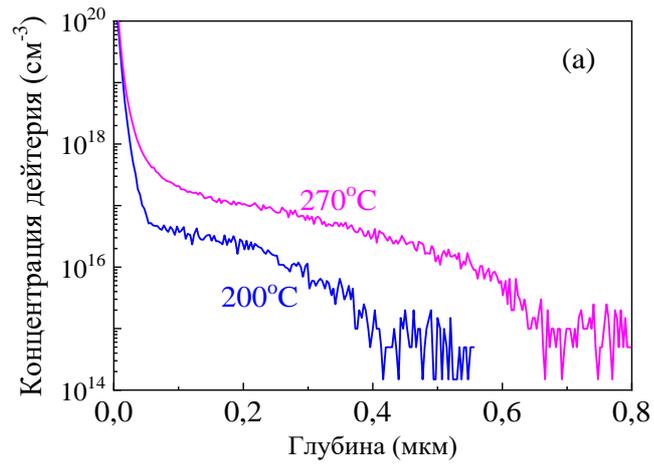
Для центра E2 ( $E_a=0,81$  эВ,  $\sigma_n=8,6 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>) результаты стали подтверждением предыдущих исследований, где центры были определены как акцепторы Fe [24,71,92].

Центры E3 ( $E_a=1,05$  эВ,  $\sigma_n=4,1 \cdot 10^{13}$  см<sup>2</sup>) показывали зависимость отношения  $e_n(E)$  к  $e_n(0)$  от электрического поля как для глубоких доноров. В образцах EFG  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> центр E3 может быть связан с Ti [77, 95], однако, как было описано в разделе 3.1, центры E3\* с подобной энергией активации вводились при облучении протонами и нейтронами [16]. Возможно, как в случае с E2 и E2\*, E3 и E3\* могут быть разными центрами с энергиями активации, располагающимися близко друг к другу.

### 3.3 Спектры глубоких центров в эпитаксиальных пленках $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при обработке водородной плазмой

Как уже упоминалось в разделе 1.5.3 диссертационной работы, водород может вести себя как мелкий донор или как компенсирующий глубокий акцептор, в зависимости от условий, при которых был введен водород. Также водород может образовывать комплексы с V<sub>O</sub> [96], с акцепторами Mg [97], с V<sub>Ga</sub>, изменяя их зарядовое состояние в зависимости от числа присоединенных атомов [75]. Для выяснения как ведут себя комплексы с водородом были проведены эксперименты с обработкой образцов HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) в водородной плазме. Было использовано два режима обработки водородной плазмой. В первом, названном «жестким», средняя энергия ионов, падающих на образец составляла 280 эВ, обработка проводилась при температуре 330 °С в течение часа (Рисунок 48(а) и Рисунок 48(б)). Режим называется «жестким», поскольку он аналогичен режимам, используемым для сухого травления, которые вызывают повреждение поверхности в результате бомбардировки высокоэнергетическими ионами [98], но в нашем эксперименте травление образца не наблюдалось. Во втором режиме, названном «мягким», средняя энергия ионов была 35 эВ, обработка проводилась при 330 °С в течение 30 мин (Рисунок 48(в)). Такой же режим был использован для обработки <sup>14</sup>ND<sub>3</sub>.

Для образца, обработанного в «жестких» условиях, наблюдалось уменьшение концентрации носителей заряда, как видно на Рисунок 49. Также после обработки емкость значительно уменьшилась от 650 до 19,7 пФ. При 300 К верхний слой толщиной 2 мкм вел себя как диэлектрик, емкость не зависела от частоты и приложенного напряжения. Темновые ВАХ, измеренные при 465 К, показывали зависимость характерную для диодов Шоттки, изготовленных на высокоомных слоях n-типа (Рисунок 50(а)): ток при приложении прямого смещения на диод Шоттки значительно выше, чем при отрицательном смещении, при освещении светодиодом 365 нм наблюдается наличие напряжения холостого хода (увеличенная ВАХ при освещении на Рисунок 50(б)). Темновой ток в прямом направлении был мал из-за последовательного сопротивления высокоомной части пленки (последовательное сопротивление составило  $6 \cdot 10^7$  Ом при 180 °С), и освещение увеличивало прямой ток, что является следствием фотогенерации носителей тока в высокоомной верхней части пленки, обработанной в плазме.



- (а) профили концентрации дейтерия, измеренные при двух температурах для обработки в «жестких» условиях плазмы;
- (б) профили концентрации дейтерия после обработки при  $200^\circ\text{C}$  в «жестких» условиях и последующих отжигах азоте при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$ ;
- (в) профиль концентрации дейтерия после обработки в «мягком» режиме;
- Рисунок 48 – Результаты обработки в плазме

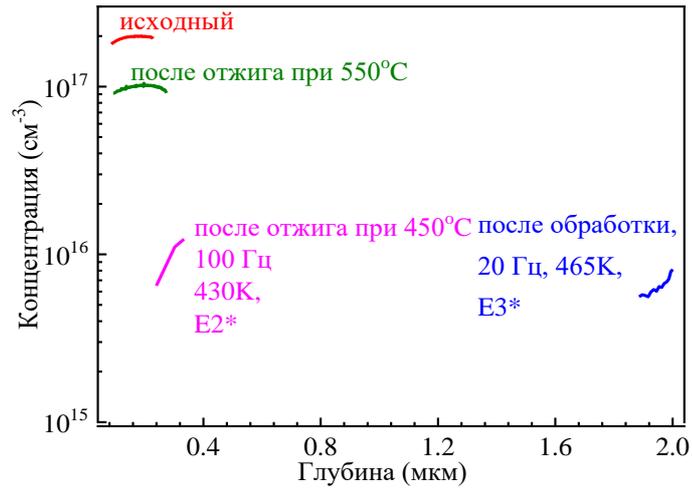
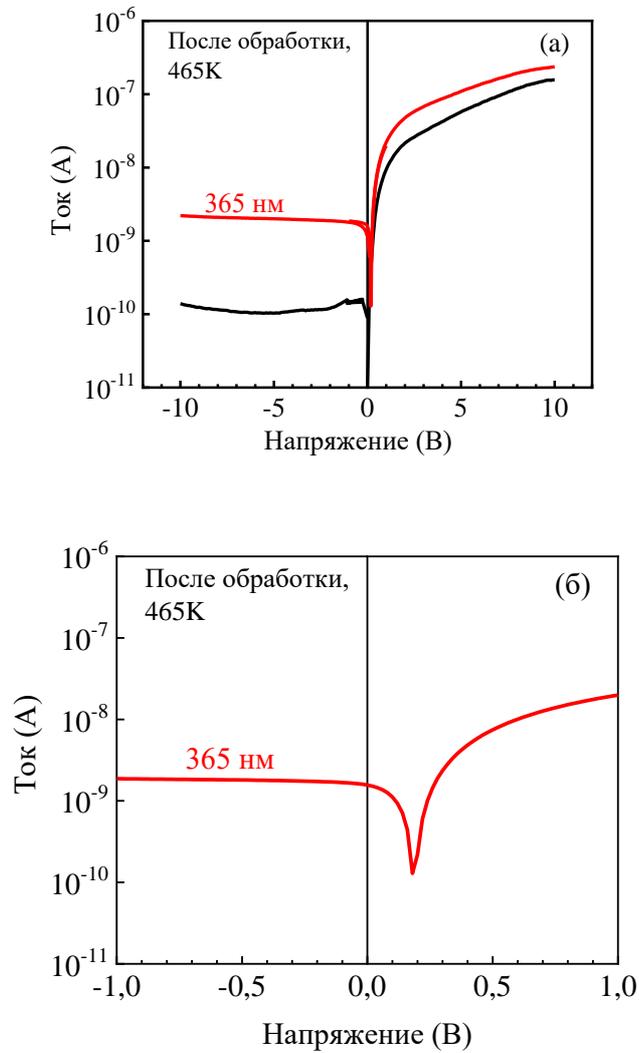


Рисунок 49 – Профили распределения концентрации при 300 К, полученные из ВФХ



(а) ВАХ при 465 К, измеренные в темноте и при возбуждении светодиодом 365 нм;

(б) ВАХ в увеличенном масштабе

Рисунок 50 – Вольт-амперные характеристики

Измерения адмиттанс спектра для образца после обработки в плазме показали закрепление уровня Ферми на центре  $E_c-1,05$  эВ с сечением захвата  $\sigma=2\cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>, что соответствует характеристикам уровня  $E3^*$ , измеренного в исходном образце в концентрации  $1,7\cdot 10^{15}$  см<sup>3</sup> (Рисунок 51). В высокоомном материале n-типа, в котором уровень Ферми закреплен на глубоком центре  $E_c-1,05$  эВ, протяженность области пространственного заряда и емкость при низких частотах определяются количеством электронов, находящихся на ловушке. Рассчитанная из измерений ВФХ при 20 Гц и 180 °С концентрация электронов на центрах  $E_c-1,05$  эВ составила  $7\cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация была измерена на расстоянии 2 мкм от поверхности.

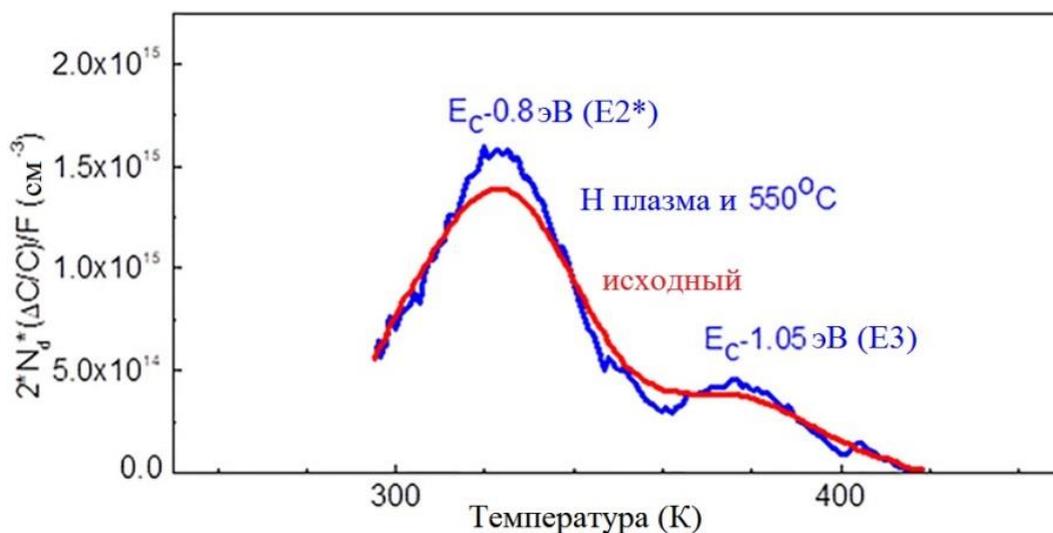


Рисунок 51 – Спектр РСГУ, измеренный для исходного образца (красная кривая) и после обработки в плазме и отжига при 550 °С (синяя крива); спектр измерен при смещении 5 В, импульсе прямого смещения 0В в течение 3 с и временных окнах 1,75 с/ 17,5 с

В спектрах ТРСГУ для образца сразу после обработки преобладал глубокий центр  $E_c-1,05$  эВ (Рисунок 52). Таким образом, после обработки водородной плазмой в «жестких» условиях наблюдалось, что верхняя часть образца толщиной 2 мкм сильно компенсирована и обладает высоким сопротивлением, а уровень Ферми закреплен ловушками электронов  $E3$ , также присутствовавшими в пленке HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в меньшей концентрации до обработки.

Последующий быстрый термический отжиг при 450 °С в течение 5 мин в N<sub>2</sub> приводил к тому, что толщина участка с высоким удельным сопротивлением пленки уменьшалась до 1,3 мкм. Измерения адмиттанс спектра показали, что уровень Ферми был закреплен на центре  $E_c-0,75$  эВ с сечением захвата  $\sigma=1,2\cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Рассчитанная из ВФХ измерений при 100 Гц и 160 °С концентрация нескомпенсированных центров была

$10^{16} \text{ см}^{-3}$  на расстоянии 0,3 мкм от поверхности (Рисунок 49). В спектрах ТРСГУ доминировала ловушка Ес-0,75 эВ (Рисунок 52). Параметры этого центра аналогичны параметрам второй доминирующей электронной ловушки Е2\* в исходных образцах (Рисунок 51), в которых этот центр был в концентрации  $5,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  до обработки водородной плазмой. Последующий быстрый термический отжиг при 550 °С в течение 30 минут восстановил исходное состояние плотности некомпенсированных мелких доноров и начальные концентрации глубоких электронных ловушек Е2\* и Е3 (Рисунок 51).

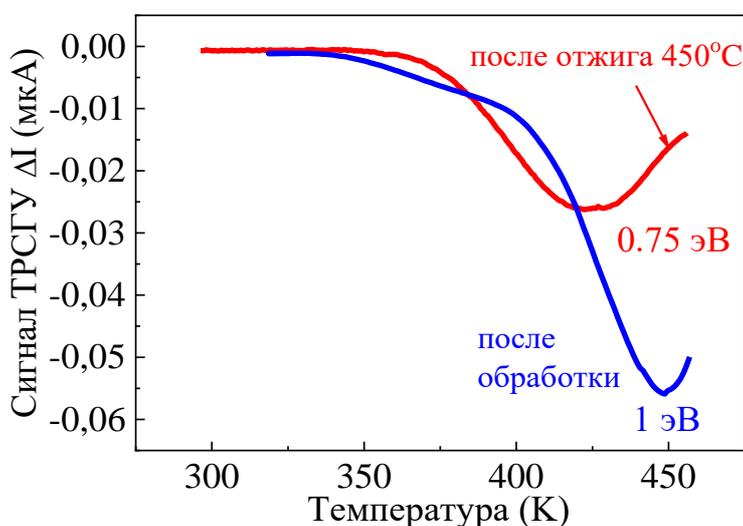


Рисунок 52 – Спектры ТРСГУ, измеренные после обработки водородной плазмой и после последующего отжига при 450 °С (спектры измерены при -10 В, импульсе прямого смещения 5 В в течение 3 с, временные окна 8 мс / 80 мс)

Результаты обработки водородной плазмой в «мягких» условиях значительно отличались. На Рисунок 48(в) показано, что дейтерий не проникает в образец, обработанный в этих условиях. Как видно на Рисунок 53, плотность мелких доноров увеличивалась после обработки. ВАХ также не сильно изменились после обработки; коэффициент идеальности был равен 1, последовательное сопротивление и плотность тока насыщения в прямом направлении были одинаковыми. Обратный ток был выше в исходном образце до обработки плазмой и увеличивался быстрее при высоких напряжениях в исходном образце (Рисунок 54). Спектры РСГУ, снятые у приповерхностной области, не показали значительных качественных изменений после обработки плазмой, как показано на Рисунок 55. В этих спектрах преобладали электронные ловушки Ес-0,75 эВ (Е2\*) и в более меньшей концентрации ловушки Ес-1,05 эВ (Е3\*).

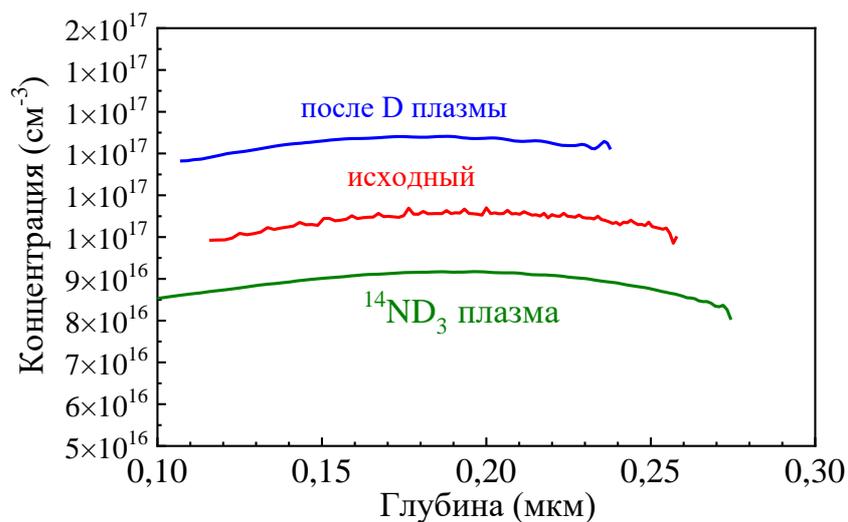


Рисунок 53 – Профили CV при комнатной температуре, измеренные до воздействия дейтерия и плазмы <sup>14</sup>ND<sub>3</sub> (контрольный образец) и после такого воздействия

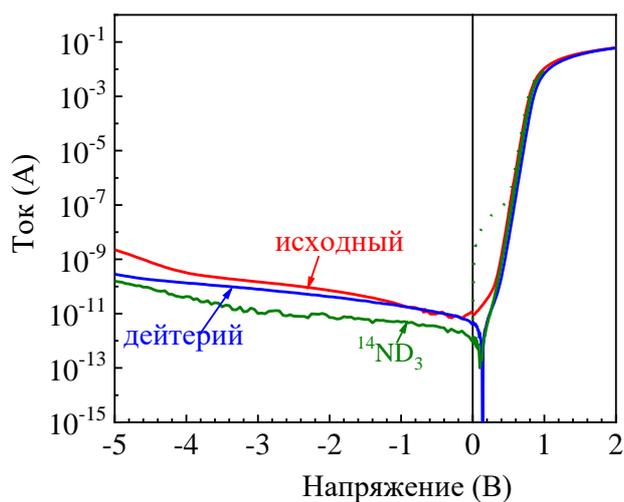


Рисунок 54 – Вольт-амперные характеристики образцов при комнатной температуре до воздействия плазмы и после воздействия плазмы дейтерия и плазмы <sup>14</sup>ND<sub>3</sub>

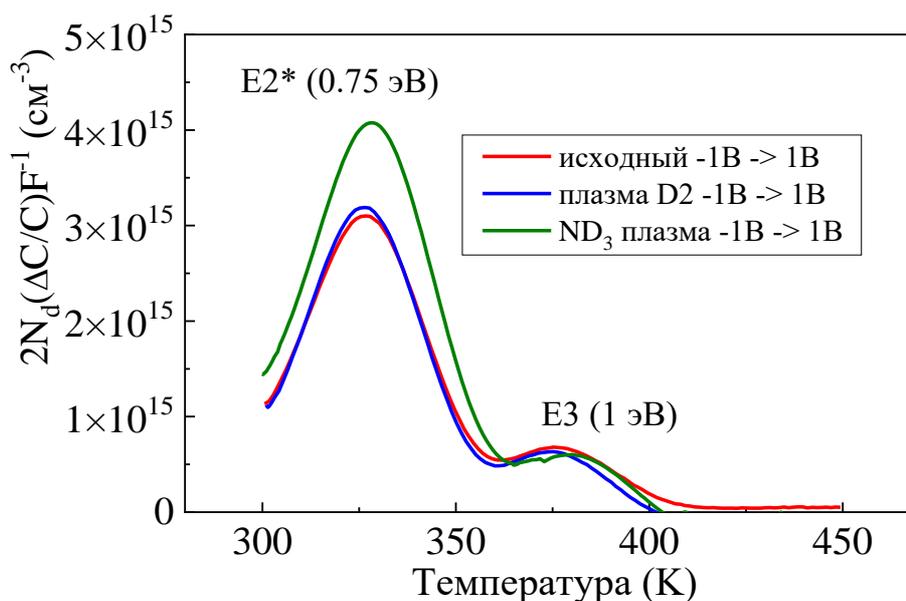


Рисунок 55 – Спектры РСГУ образца до воздействия плазмы и образцов после воздействия плазмы дейтерия и  $^{14}\text{ND}_3$ , спектры, представленные для приложенного смещения минус 1 В, импульса смещения до 1 В (длительность 3 с), временные окна 1,35 с / 13,5 с

Было также интересно сравнить эффекты обработки плазмой в «мягких» условиях, когда стимулирующий донор водород/дейтерий был объединен компенсирующим атомом, таким как азот [99]. Это было сделано с использованием плазмы изотопов  $^{14}\text{ND}_3$ . Профили ВИМС, измеренные после обработки (Рисунок 56), показали, что оба элемента были ниже предела чувствительности ВИМС, но располагались у поверхности. Однако ВФХ профилирование (Рисунок 53) показало, что чистая концентрация доноров после обработки  $^{14}\text{ND}_3$  была ниже, чем в исходных и обработанных дейтерием образцах. Кроме того, наблюдалось заметное уменьшение обратного тока и увеличение концентрации  $\text{E2}^*$  у приповерхностной области после обработки  $^{14}\text{ND}_3$  (Рисунок 54 и Рисунок 55). Можно предположительно связать уменьшение поверхностной концентрации, уменьшение обратного тока, уменьшение отсечки в ВФХ с наличием приповерхностного слоя с более высокой плотностью глубоких ловушек из-за наличия азота, располагающегося в этой области образца, но не обнаруживаемого в ВИМС.

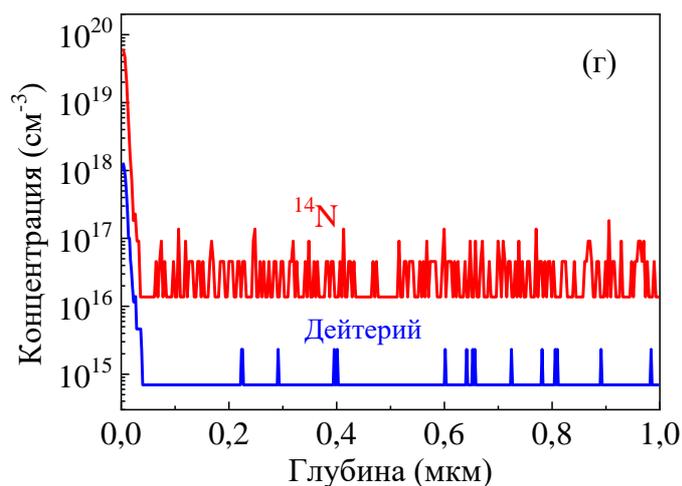


Рисунок 56 – Профиль распределения  $^{14}\text{N}$  и дейтерия после обработки в плазме  $^{14}\text{ND}_3$  в умеренных условиях

### Выводы

Такая разница в результатах обработки плазмой в «жестких» и «мягких» условиях может быть объяснена тем, что в жестких условиях ионы в плазме имеют относительно высокую энергию 280 эВ и создают повреждения в приповерхностной области, облегчая внедрение водорода и последующую его диффузию вглубь образца. Электрические свойства такого образца сильно изменились – верхний слой толщиной 2 мкм, что соответствует глубине проникновения водорода, был полностью пассивирован или скомпенсирован. Уровень Ферми после обработки был закреплён центрами  $E_c - 1,05$  эВ ( $E_3^*$ ). Концентрация этих центров стала выше после обработки, что позволяет предположить, что этот центр может быть комплексом с водородом, разваливающимся после отжига при 550 °С.

При обработке в «мягких» условиях энергия бомбардирующих ионов намного ниже 35 эВ. Такая обработка вызывает меньшие поверхностные повреждения, так как проникновение дейтерия было незначительным, а единственным заметным эффектом стало увеличение плотности мелких доноров у поверхности.

Кроме того, как показали более поздние исследования, которые будут описаны в следующем разделе 3.4 диссертационной работы, диффузия водорода в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и результат его взаимодействия с примесями и дефектами существенно зависят от ориентации образца и концентрации дефектов и водорода. Эти факторы могут решающим образом влиять на результаты обработки в водородной плазме.

### 3.4 Спектры глубоких центров в объемных кристаллах $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разных ориентаций (010) и ( $\bar{2}$ 01)

Низкая симметрия кристалла  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является причиной значительной анизотропии различных свойств [100]. Сообщалось, что формирование некоторых глубоких уровней было более выраженным для определенных ориентаций кристалла [101]. Было показано, что водород легко образует комплексы с расщепленными вакансиями Ga, но это происходит эффективней для ориентации ( $\bar{2}$ 01) [96, 102]. Диффузия водорода в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает через образование комплексов со структурными дефектами и прыжками с места на место, коэффициент диффузии значительно выше в направлении, перпендикулярном к поверхности (010), по сравнению с направлением перпендикулярным ( $\bar{2}$ 01) [103–106]. Поэтому были изучены объемные образцы EFG  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> двух ориентаций (010) и ( $\bar{2}$ 01), легированные Sn до концентрации доноров  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. На Рисунок 57 представлены плоскости, перпендикулярные ориентациям (010) и ( $\bar{2}$ 01).

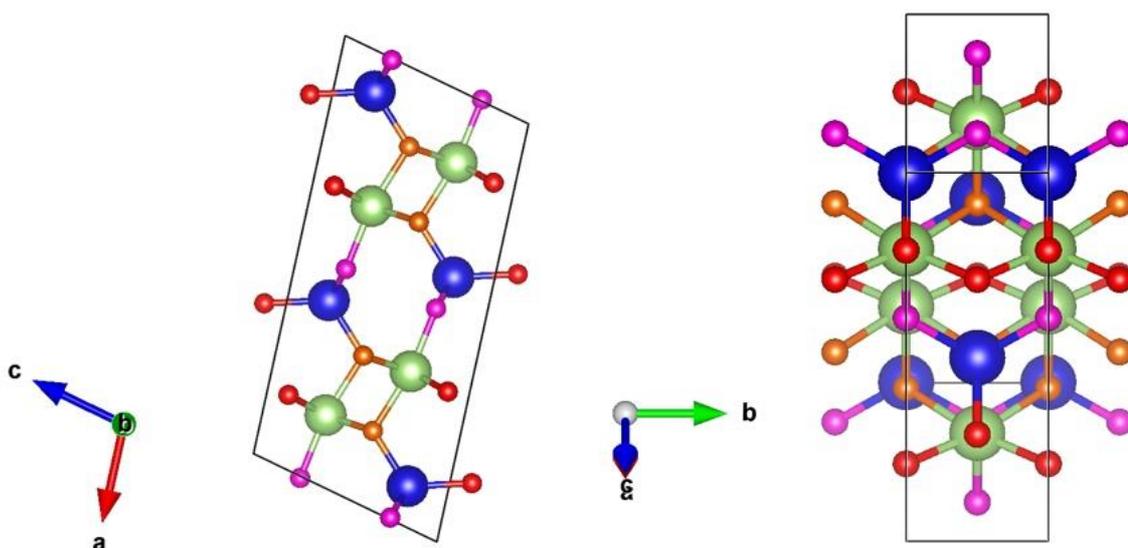
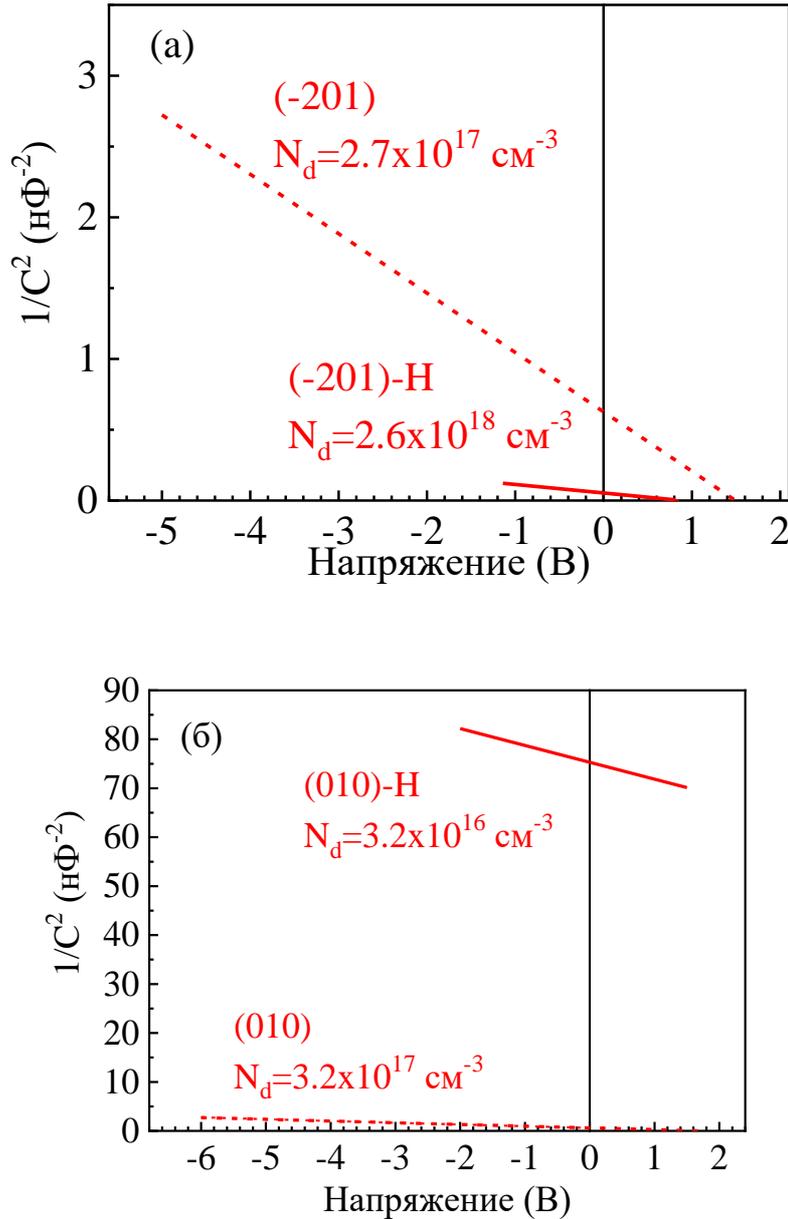


Рисунок 57 – Плоскости  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ориентациями (010) и ( $\bar{2}$ 01). Атомы обозначены следующим образом: Ga(I) – зеленый, Ga(II) – синий, O(I) – оранжевый, O(II) – розовый, O(III) – оранжевый. Рисунки сделаны в программе VESTA

#### 3.4.1 Проявление анизотропии свойств при обработке водородной плазмой монокристаллов $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В предыдущем разделе уже были описаны результаты обработки в плазме эпитаксиальных пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001), однако было интересно посмотреть, как будет зависеть от ориентации взаимодействие водорода с дефектами.

Изучение свойств было начато с измерения зависимости емкости от частоты при комнатной температуре и 150 К для образца до и после обработки плазмой. Для ориентации  $(\bar{2}01)$  обработка в плазме способствовала увеличению емкости, что указывает на увеличение плотности мелких доноров. Для образца с ориентацией  $(010)$  картина была противоположной - емкость сильно уменьшилась, что свидетельствовало о заметном уменьшении концентрации мелких доноров.



(а) для образца с ориентацией  $(\bar{2}01)$ , (б) с ориентацией  $(010)$   
 Рисунок 58 – Зависимость ВФХ при 10 кГц при 300К до и после обработки в плазме

На Рисунок 58 приведены результаты измерения ВФХ характеристики. Для образца с ориентацией  $(\bar{2}01)$  высота барьера Шоттки до облучения составила 1,5 эВ, а

концентрация мелких доноров, рассчитанная из наклона зависимости  $1/C^2-V$  при 10 кГц, была  $2,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . После обработки концентрация мелких доноров возросла до  $2,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , высота барьера Шоттки уменьшилась до 0,86 эВ (Рисунок 58(a)), что свидетельствует о возрастании плотности глубоких центров на поверхности.

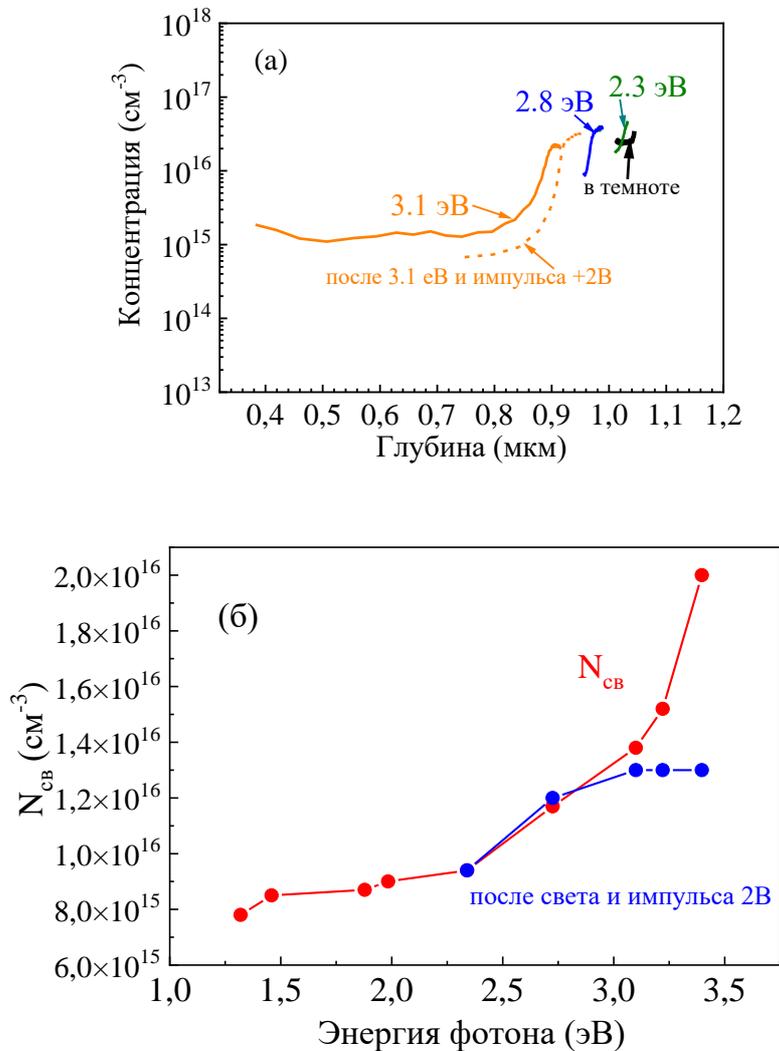


Рисунок 59 – (а) Профиль распределения концентрации по глубине для ориентации (010) после обработки в плазме при 300 К в темноте и при освещении; (б) Спектральная зависимость концентрации, полученной при освещении в исходном образце (010)

В случае ориентации (010) концентрация мелких доноров уменьшилась от  $3,2 \cdot 10^{17}$  до  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а отсечка по напряжению сильно возросла, причиной чему является наличие сильно скомпенсированного приповерхностного слоя. Профиль распределения концентрации по глубине для этого образца показал распространение границы ОПЗ даже при положительных напряжениях 1 В, достигающую до 0,9  $\mu\text{м}$ , что указывает на очень низкую (ниже  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацию доноров в этой части ОПЗ в темноте (Рисунок 59(a)). При приложении обратного смещения концентрация мелких

доноров была все еще очень низкой вплоть до максимальной глубины 1,2 мкм, до которой можно было подавать смещение до того, как обратный ток начал увеличиваться, снижая точность измерений емкости. Таким образом, ширина области, в которой обработка в Н плазме приводит к компенсации мелких доноров, в образце с ориентацией (010) составляет 1 мкм, что согласуется с нашими предыдущими исследованиями, описанными в разделе 3.3 данной работы [14, 15].

Оставался вопрос, остались ли в полностью обедненной области ОПЗ при темноте глубокие центры, которые могут быть возбуждены фотонами энергией ниже запрещенной зоны, для этого были сняты спектры фотоемкости. До обработки в плазме спектры фотоемкости показали (Рисунок 59(б)) наличие трех центров с порогами оптической ионизации 1,3 эВ ( $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), 2,3 эВ ( $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и 3,1 эВ ( $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Центры с порогом оптической ионизации 2,3 эВ оставались замороженными после приложения прямого смещения 2 В, а центры с порогом оптической ионизации 3,1 эВ не обладали барьером для захвата электронов и были погашены после приложения прямого смещения [18,19]. Такие центры наблюдались в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  после облучения высокоэнергетическими частицами, как было описано в разделе 3.1 диссертационной работы. Из профиля распределения концентрации по глубине после обработки в плазме (Рисунок 59(а)) видно, что при возбуждении фотонами энергией 2,3 эВ концентрация у края ОПЗ начинает возрастать, затем продолжает расти по мере увеличения фотогенерированных носителей. При освещении фотонами энергией 3,1 эВ граница ОПЗ была на глубине 0,4, а концентрация носителей заряда составляла  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . В образце с ориентацией (010) после обработки Н плазмой концентрация глубоких центров с оптическим порогом ионизации 1,3 и 3,1 эВ уменьшилась, либо из-за пассивации водородом, либо переведены в другие зарядовые состояния, которые не могут быть возбуждены при данных энергиях фотонов.

На Рисунок 60 сравниваются спектры РСГУ, измеренные при обратном смещении - 2 В и импульсе прямого смещения 0 В для образца с ориентацией (010) до и после обработки в  $\text{H}_2$  плазме. До обработки в Н-плазме доминирующими центрами были E2 (Ec-0,82 эВ,  $\sigma=1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$ ), приписываемый акцепторному уровню перехода заряда  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  (Ec-0,78-0,82 эВ) [71], E3 (Ec-1,06 эВ,  $\sigma=4,9 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$ ). После обработки в плазме Н пик, принадлежащий акцепторам Fe, был подавлен, а доминирующим центром стал E2\* (Ec-0,74 эВ), приписываемый собственным дефектам в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [5, 16, 18]. После обработки Н-плазмой мы также наблюдали появление заметного пика E1 (Ec-0,6 эВ) [89] и небольшого пика E8 (Ec-0,3 эВ), наблюдаемого в образцах HVPE после облучения протонами, нейтронами и  $\alpha$ -частицами [16, 19]. Концентрация ловушки E2\* в образце

(010)-H, по-видимому, не сильно изменилась. Сложно сделать какие-либо выводы о ловушках E3 после обработки плазмой H, поскольку спектры РСГУ не могли быть достоверно измерены при температурах, приближающихся к 400 К, из-за увеличения тока утечки, так как это объемный образец, вероятней всего, что в данном случае центры E3 связаны с Ti, как описывалось в разделе 3.2 диссертационной работы.

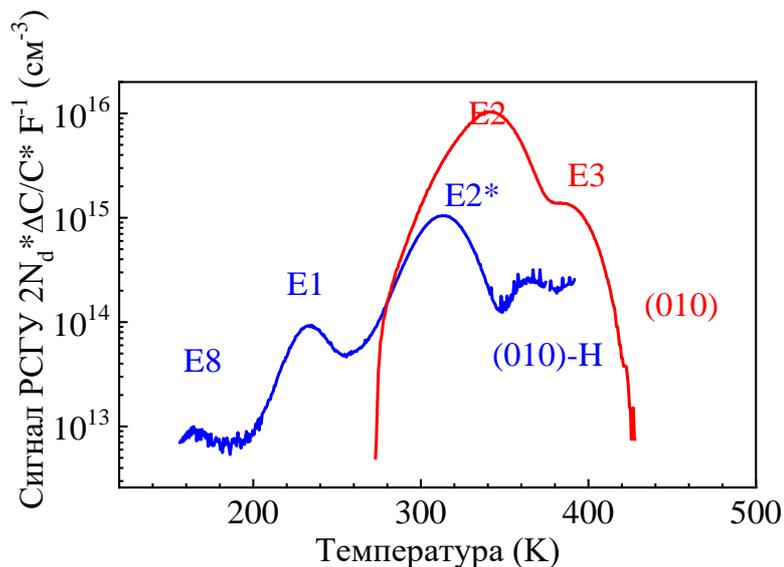


Рисунок 60 – Спектры РСГУ, измеренные при обратном смещении -2 В, импульсе прямого смещения 0 В (длительность 50 мс), для временных окон  $t_1 = 150$  мс /  $t_2 = 1500$  мс для образца (010) до (красная линия) и после обработки в плазме (синяя линия)

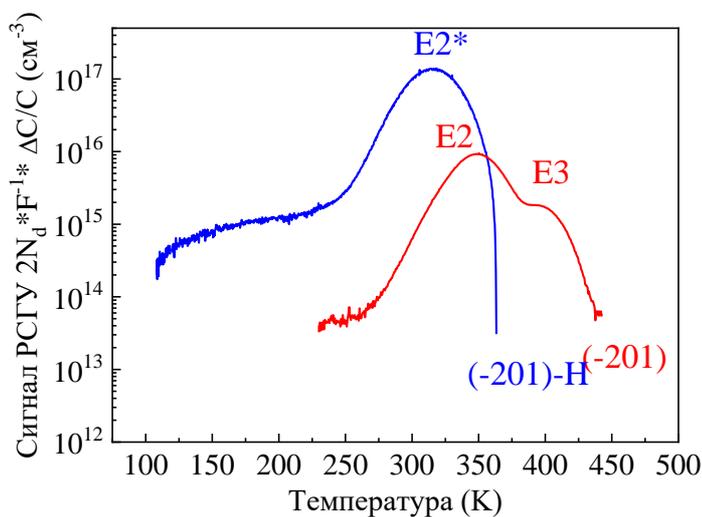


Рисунок 61 – Спектры РСГУ, измеренные при обратном смещении -2 В, импульсе прямого смещения 0 В (длительность 50 мс), для временных окон  $t_1 = 150$  мс /  $t_2 = 1500$  мс для образца  $(\bar{2}01)$  до (красная линия) и после обработки в плазме (синяя линия)

Для образца  $(\bar{2}01)$  сравнение спектров РСГУ было затруднительно из-за высокой плотности мелких доноров, что исключает возможность достоверного измерения образцов после обработки H при температурах выше 350 К и ограничивает прикладываемое

обратное смещение 1 В. При сравнении спектров до и после обработки Н (Рисунок 61) акцепторный пик, связанный с E2, снова сильно подавляется, в то время как концентрация центра E2\* в поверхностной области образца, обработанного плазмой, значительно увеличилась, хотя достоверные количественные сравнения провести нельзя из-за больших различий в профилях концентрации мелких доноров (измерения до обработки Н-плазмой относятся к области глубиной 0,2 мкм, тогда как после обработки граница ОПЗ очень близка к поверхности).

Уменьшение концентрации центров E2 наблюдается для обеих ориентаций, благодаря чему центр E2\* становится более различимым. Концентрация центра E2\* увеличивается в образце с ориентацией  $(\bar{2}01)$ , но нужно учитывать, что из-за сильного увеличения концентрации мелких доноров измерения до и после обработки приводят в разных областях (после обработки – ближе к поверхности). При этом измерить спектр после обработки в том же месте, что и до обработки не представляется возможным из-за сильного роста обратного тока. Количественные выводы о концентрации центров E2\* в образцах с ориентацией (010), обработанных водородной плазмой, также сделать сложно, поскольку в темноте можно было сканировать только область вблизи края ОПЗ, где концентрация мелких доноров переключается с сильно пассивированной водородом области на объемную область. Таким образом, сравнения с профилями, измеренными в исходных образцах, не помогают, потому что для образца (010) исследуется область у поверхности, в то время как для образца  $(\bar{2}01)$  гораздо более глубокая область (Рисунок 62). Для центра E2 выводы достоверны, поскольку соответствующий пик исчезает.

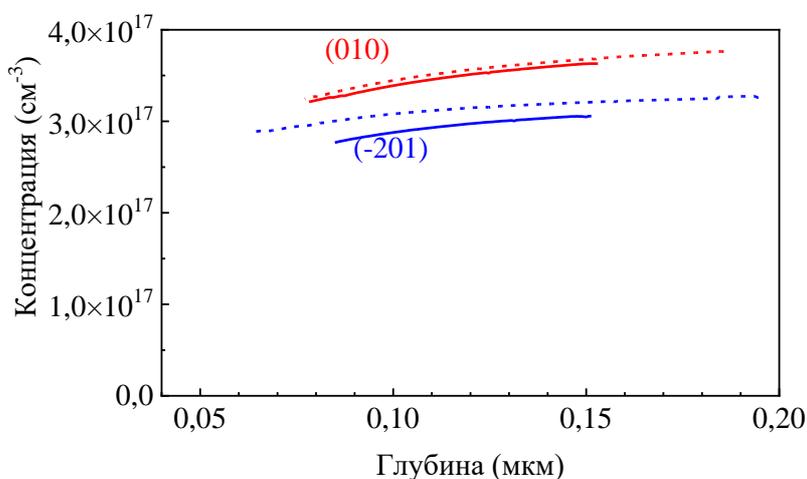


Рисунок 62 – Профили концентрации для обоих образцов до обработки водородной плазмой, измеренные при 380 К (сплошные линии) и 450 К (штриховые линии)

Энергии активации мелких доноров в обработанных водородом образцах определяли из температурной зависимости прямого тока в ВАХ при приложении прямого смещения 1 В (Рисунок 63). Эти энергии соответствуют температурной зависимости последовательного сопротивления пленки. Из таких измерений энергия ионизации мелких доноров в образце с ориентацией  $(\bar{2}01)$  составила 22 мэВ, а для ориентации (010) – 190 мэВ. Уровни с такими энергиями наблюдались в адмиттанс спектрах для обеих ориентаций, снятых до обработки в водородной плазме, также в спектре для ориентации (010) после обработки в водородной плазме. Для ориентации  $(\bar{2}01)$  адмиттанс спектры не были измерены из-за высокой утечки тока.

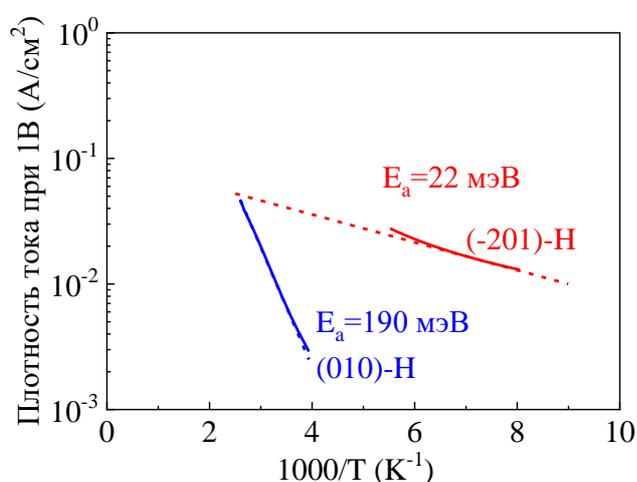


Рисунок 63 – Температурная зависимость прямого тока при положительном 1 В для обоих образцов после обработки в плазме

### Выводы

Для образцов с ориентацией  $(\bar{2}01)$  обработка водородной плазмой преимущественно вводит мелкие доноры в приповерхностную область, пассивирует доминирующие акцепторы E2 и увеличивает концентрацию центров E2\*. Из-за высокой плотности мелких доноров, связанных с водородом, трудно оценить глубину проникновения водорода на основе электрических измерений. Предыдущие исследования образцов с данной ориентацией, обработанных в дейтериевой плазме в аналогичных условиях, позволяют предположить, что глубина проникновения составляет 1 мкм [9, 14, 15].

Для образцов (010) введение водорода приводит к заметному снижению чистой плотности мелких доноров в области толщиной 1 мкм, пассивируя акцепторы E2 и несколько снижая концентрацию центров E2\*. Верхний слой образца толщиной 0,9 мкм

имеет очень низкую концентрацию остаточных доноров, которую можно устойчиво повышать при освещении светом с энергией фотонов выше 2,3 эВ.

Данные результаты можно объяснить, если сравнить данные с недавно опубликованными результатами высокотемпературного отжига молекулярным водородом в запаянных ампулах, результаты которого обсуждались в разделе 1.5.3 данной диссертации [75]. Трехкратно отрицательно заряженные вакансии Ga  $V_{Ga}^{3-}$  могут создавать комплексы с разным числом ионов  $H^+$  [75]. В материале с высокой плотностью  $V_{Ga}^{3-}$  основной эффект заключается в образовании акцепторных комплексов  $(V_{Ga}-2H)^-$  с пониженной энергией акцепторной ионизации. Если термический отжиг или обработка водородной плазмой увеличивает начальную плотность глубоких акцепторов  $V_{Ga}$ , то такой процесс приведет к компенсации n-типа проводимости. Такие мелкие акцепторы даже могут преобразовать поверхность в p-типа [75]. С другой стороны, в образцах с плотностью ионов водорода, значительно превышающей плотность  $V_{Ga}$ , вакансия Ga образует комплекс с четырьмя ионами  $H^+$  и становится мелким донором  $(V_{Ga}-4H)^+$ , таким образом, усиливая проводимость n-типа (Рисунок 12).

Если предположить, что на поверхностях  $(\bar{2}01)$  и  $(010)$  при жесткой плазменной обработке образуется разное количество вакансий Ga и в эти разноориентированные образцы внедряются разные концентрации ионов H, то в одном случае можно получить преимущественно донорные комплексы  $(V_{Ga}-4H)^+$  с энергией 20 мэВ, как и при нашей обработке образцов  $(\bar{2}01)$ , в то время как, с другой стороны, остаются преимущественно акцепторные комплексы  $(V_{Ga}-2H)^-$ , компенсирующие проводимость n-типа, как в случае с образцом  $(010)$ . В обоих случаях подвижными частицами будут ионы  $H^+$ , образующие нейтральные комплексы с акцепторами Fe. Это могло бы объяснить наблюдаемую пассивацию акцепторов E2 для обеих ориентаций. Вопрос о взаимодействии с ловушками E2\* менее ясен и требует лучшего понимания природы этих ловушек, связанных с собственными дефектами. Такая анизотропия свойств в результатах обработки плазмой может быть объяснена особенностью структуры  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой существуют открытые каналы, идущие вдоль нормали к поверхности  $(010)$  и облегчающие легкое проникновение водорода вдоль этого направления [108].

Обработка была проведена на образцах n-типа, и интересно предположить, какой ожидаемый эффект будет при обработке непроводящих образцов. Не до конца понятен механизм, как на диффузию водорода влияет положение уровня Ферми, определяющее переключение между частицами  $H^+$  и  $H^-$ . Все это требует дополнительных исследований и достаточно разнообразного набора образцов, выращенных в хорошо изученных условиях.

### 3.4.2 Зависимость уровней глубоких центров от ориентации кристалла $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при облучении протонами 20 МэВ

До облучения протонами оба типа образцов показали одинаковые ВАХ с коэффициентом идеальности  $n=1,1$  и плотностью тока насыщения  $10^{15}$  А/см<sup>2</sup> для ( $\bar{2}01$ ) и  $2,7 \cdot 10^{-17}$  А/см<sup>2</sup> для (010) (Рисунок 64(а)). Из измерений ВФХ концентрация доноров для ориентации ( $\bar{2}01$ ) была  $2,8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и  $3,25 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> для (010) с соответствующими встроенными напряжениями 1,25 и 1,55 В (Рисунок 64(б)).

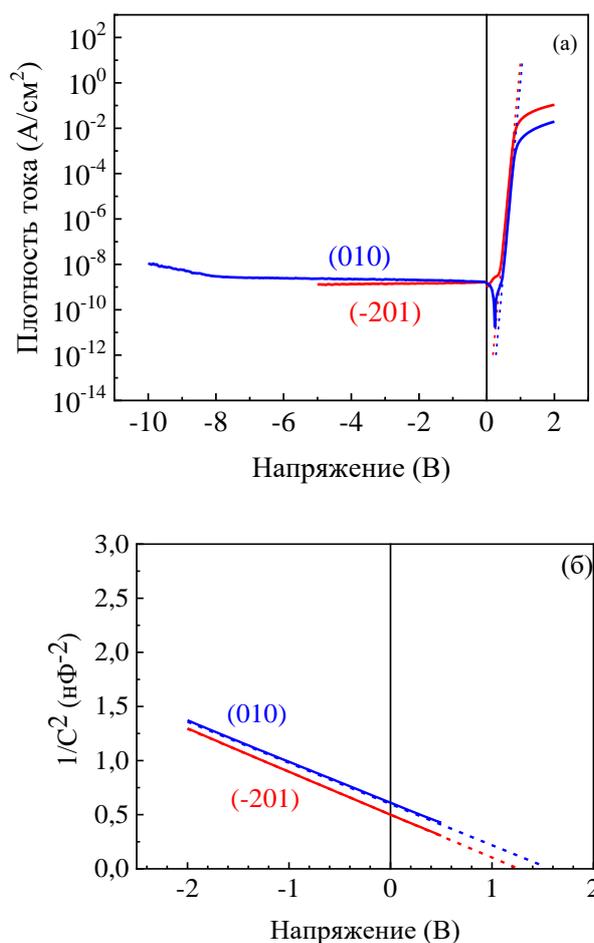


Рисунок 64 - (а) ВАХ и (б) ВФХ образцов при комнатной температуре до облучения

Спектры РСГУ до облучения протонами 20 МэВ, измеренные в приповерхностной области (Рисунок 65(а) и Рисунок 66(а)) и в глубине образца (Рисунок 65(б) и Рисунок 66(б)) были очень похожи для обоих типов образцов и выявили наличие электронных ловушек с уровнями E2 (E<sub>c</sub>-0,8 эВ) [5, 18, 19] и электронные ловушки с уровнями E3 (E<sub>c</sub>-0,95) [19, 21]. Данные на Рисунок 65 и Рисунок 66 позволяют предположить, что плотности глубоких электронных ловушек в исходных образцах не сильно различаются между двумя ориентациями и не сильно зависят от глубины.

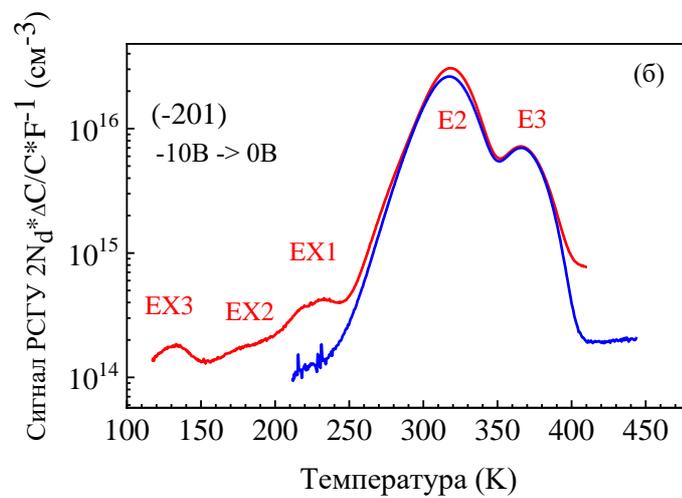
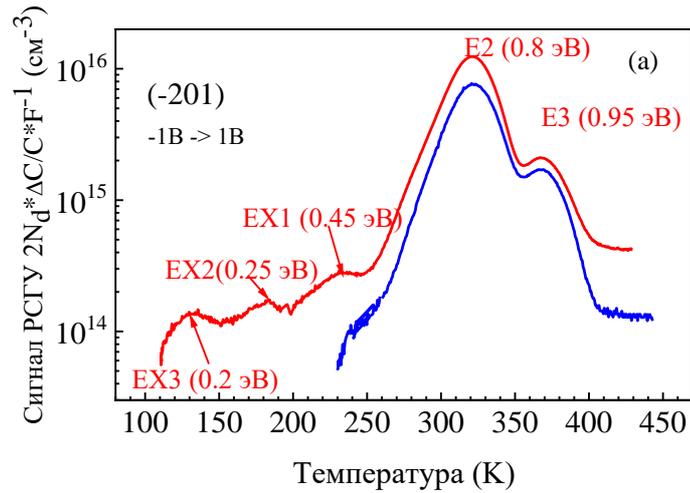


Рисунок 65– (а) Спектры РСГУ, измеренные для образца ( $\bar{2}01$ ) до (синяя линия) и после (красная линия) облучения протонами  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  энергией 20 МэВ; измерения при -1 В, с импульсом прямого смещения 1 В (длительностью 3 с), временными окнами 1,5 с/15 с; (б) при смещении -10В и импульсе заполнения -1В

Также для исходных образцов были измерены зависимости фотоиндуцированной концентрации носителей заряда от энергии возбуждающих фотонов для обеих ориентаций образцов. Наблюдались центры с оптическими порогами ионизации, которые часто детектируются в объемных кристаллах и пленки HVPE  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [18]. Концентрация центров с оптическим порогом ионизации 2,3 эВ ( $V_{\text{Ga}}^i$ ) практически не отличалась для ориентаций (010) и ( $\bar{2}01$ ), в то время как концентрация центров с оптической энергией ионизации 1,3 эВ была значительно меньше (и пороговая энергия немного сдвинута в сторону 1,5 эВ), а концентрация центров с энергией 3,1 эВ ( $V_{\text{Ga}}$ ) значительно выше в образцах с ориентацией (010).

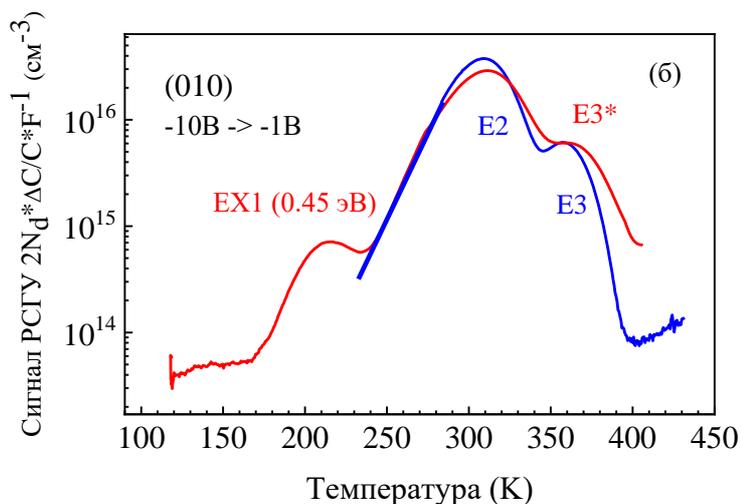
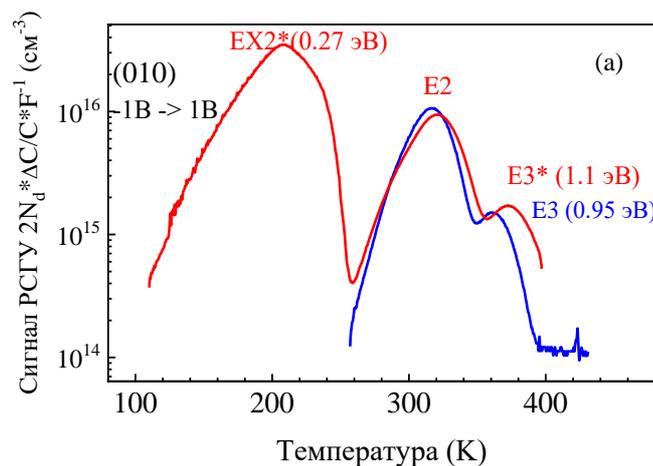
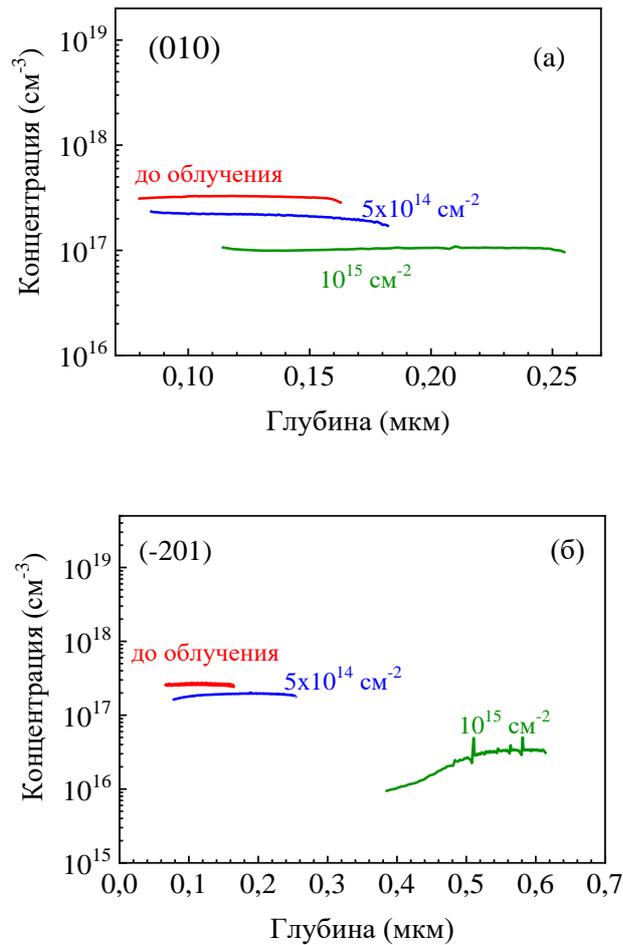


Рисунок 66 – (а) Спектры РСГУ, измеренные для образца (010) до (синяя линия) и после (красная линия) облучения протонами  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  энергией 20 МэВ; измерения при -1 В, с импульсом прямого смещения 1 В (длительностью 3 с), временными окнами 1,5 с/15 с; (б) при смещении -10В и импульсе заполнения -1В

Профили концентраций после облучения протонами 20 МэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (Рисунок 67), полученные из изменений ВФХ, были одинаковы для обеих ориентаций и показали эффективную скорость удаления носителей близкую к  $200 \text{ см}^{-1}$ , аналогичное значение было получено для HVPE пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , в которых концентрация доноров составляла  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [18].

Измерения спектров РСГУ после облучения протонами 20 МэВ значительно различались. Для ориентации  $(\bar{2}01)$  спектры качественно похожи в приповерхностной и в объемных областях (Рисунок 65). При облучении ориентации  $(\bar{2}01)$  вводятся в небольших концентрациях дополнительные мелкие электронные центры EX1 ( $E_c - 0,45$ ,  $\sigma_n = 5,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ ), EX2 ( $E_c - 0,25$  эВ,  $\sigma_n = 4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ), EX3 ( $E_c - 0,2$  эВ,  $\sigma_n = 1,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ) (Рисунок 65).



(а) ориентация (010); (б)  $\bar{2}01$

Рисунок 67 – Профили концентрации при комнатной температуре для образца (010) до протонного облучения (черная линия) и после облучения  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  энергией 20 МэВ (красная линия)

Спектры РСГУ для ориентации (010) сильно различались в приповерхностной и объемной областях. В приповерхностной области наблюдалась заметная электронная ловушка EX2\*, аналогичная центру EX2 в облученном  $\bar{2}01$  с уровнем  $E_c - 0,27 \text{ эВ}$ , причем концентрация этой новой введенной облучением ловушки даже выше ловушки E2, доминировавшей в спектрах до облучения (Рисунок 66(а)). В объемной области (Рисунок 66(б)) наблюдались глубокие электронные ловушки E2 и E3, а также пик, обусловленный ловушкой EX1 ( $E_c - 0,45 \text{ эВ}$ ), замеченный в спектре РСГУ для ориентации  $\bar{2}01$ . Концентрация этой последней ловушки превышала концентрацию аналогичного пика в образце  $\bar{2}01$ , но была намного ниже концентрации приповерхностного пика EX2\* ( $E_c - 0,27 \text{ эВ}$ ) на Рисунок 66(а). Для понимания природы этого центра было проведено измерение ВФХ при 110 К при охлаждении образца при высоком обратном смещении -3 В (Рисунок 68). В профиле концентрации имелась ступенька высотой  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Эти центры расположены в слое толщиной 0,1 мкм вблизи поверхности. Ступень может быть

устранена приложением прямого смещения +1 В в течение 5 мин. Результат на Рисунок 68 дает возможность предположить, что присутствует большая концентрация акцептора с медленным захватом электронов в верхнем слое 0,1 мкм образца.

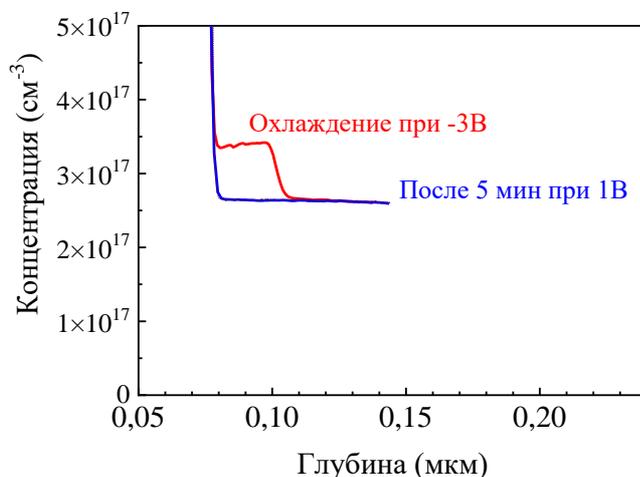


Рисунок 68 – Профиль концентрации для образца (010) облученного протонами, измеренный при 110 К; красный профиль, полученный после охлаждения образца от 400 К при -3 В, синий профиль, полученный после приложения прямого смещения 1 В в течение 5 мин

Измерения спектров РСГУ с разными смещениями и разной высотой импульса для облученного образца (010) показали, что существует конкуренция в спектрах между центром EX2\* (Ес-0,27 эВ) и EX1 (Ес-0,45 эВ), при этом EX2\* попадает в основном в приповерхностную область, а EX1 распределяется равномерно по толщине образца. На рисунке Рисунок 69(а) показаны спектры РСГУ, а на Рисунок 69(б) представлены профили концентрации ловушек. Для больших смещений в прямом направлении спектры РСГУ на Рисунок 69(а) показывают широкое бесструктурное плечо, возможно, возникающее из-за большого разнообразия относительно мелких центров, наиболее вероятно расположенных вблизи границы раздела с металлом Шоттки.

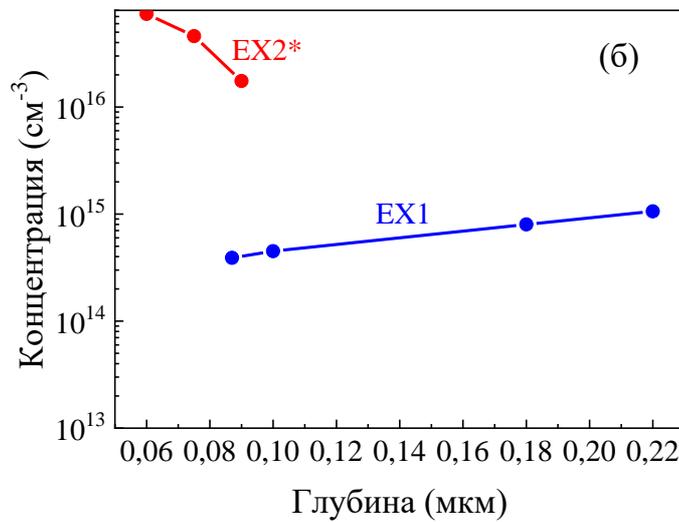
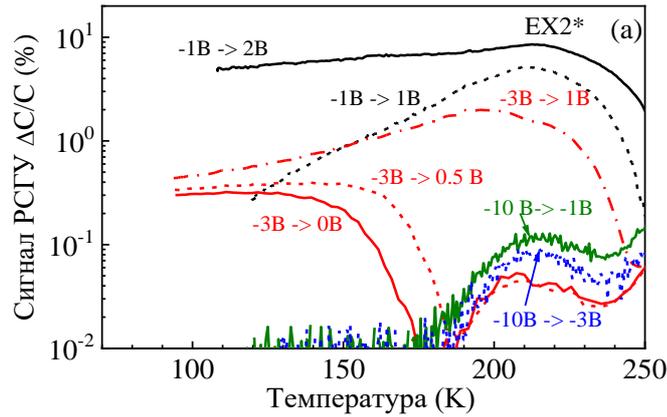


Рисунок 69 – (а) Низкотемпературные части спектров РСГУ для образца (010), снятые при разных смещениях; (б) профили распределения концентрации центров, рассчитанные из РСГУ для ловушек EX2\* и EX1

Установлено, что наличие высокой плотности ловушек EX2\* в образце ориентацией (010) вызывает метастабильность прямых ВАХ, измеренных при низких температурах. Напряжение включения в прямом направлении при 110 К сильно зависело от условий охлаждения образца и от последовательности смещений при низкой температуре (Рисунок 70(а)). Если образец охлаждался при -3 В, напряжение включения составляло 0,7 В. Если после этого первого измерения к образцу прикладывалось смещение +2 В в течение длительного времени (5 мин), напряжение включения было смещено до 1,2 В. Подача обратного смещения -3 В на время, достаточное для удаления электронов из ловушки EX2\*, возвращает напряжение включения к начальному значению.

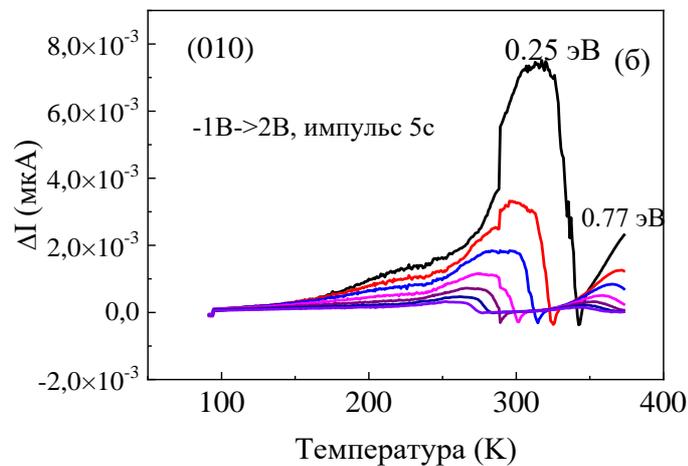
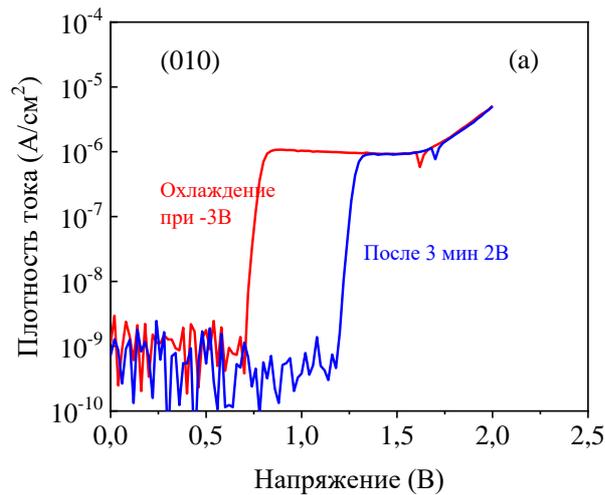


Рисунок 70 – (а) Прямые ВАХ, измеренные при 100 К для образца (010), облученного протонами; измерения после охлаждения при -3 В от 400 К (красная линия), измерения после приложения 2 В в течение 5 мин (синяя линия); (б) Спектры ТРСГУ для образца (010), облученного протонами, измерения при -1 В, импульс +2 В длительностью 5 с, временные окна 40/400 мс (черная линия), 80/800 мс (красная линия), 120/1200 мс (синяя линия), 200/2000 мс (пурпурная линия), 320/3200 мс (фиолетовая линия), 480/4800 мс (оливковая линия), 680/6800 мс (фиолетовая линия)

Тесная связь между захватом и высвобождением электронов центром EX2\* и гистерезисом на прямых ВАХ подтверждается результатами измерений ТРСГУ на облученных образцах ориентацией (010). На Рисунок 70(б) представлена температурная зависимость сигнала ТРСГУ. В спектрах виден заметный пик, соответствующий ловушке с энергией ионизации  $E_a=0,25$  эВ и сечением захвата электронов  $\sigma_n=10^{-21}$  см<sup>2</sup>, аналогичный EX2\* в РСГУ ( $E_c=0,27$  эВ,  $\sigma=1,8 \cdot 10^{-21}$  см<sup>2</sup>). В спектрах ТРСГУ также наблюдалось широкое плечо при низких температурах, аналогичное широкому плечу в спектрах РСГУ, снятых с большим прямым смещением на Рисунок 69(а). Пик при

высоких температурах на Рисунок 70(б) связан с центром E2, который также был получен в спектрах РСГУ (Рисунок 66).

Для образца с ориентацией  $(\bar{2}01)$  четко определенного гистерезисного поведения, подобного показанному на Рисунок 70(а), обнаружено не было. Причину наблюдаемого низкотемпературного гистерезиса на ВАХ облученной (010) ориентации еще предстоит понять, но представляется вероятным обеднение электронами на компенсирующих акцепторах EX2\*, содержащихся в большой концентрации в приповерхностной области образца, что при обратном смещении приводит к увеличению плотности пространственного заряда и снижению эффективной высоты барьера Шоттки, что в дальнейшем вызывает уменьшение напряжения включения. Приложение прямого смещения заполняет центры EX2\* электронами и увеличивает эффективную высоту барьера Шоттки и, следовательно, напряжение включения. Однако этот процесс требует длительного времени заполнения, что свидетельствует о наличии барьера для захвата электронов. Цикл можно снова повторить, приложив обратное смещение в течение длительного времени, достаточного для эмиссии электронов с акцепторов EX2\*.

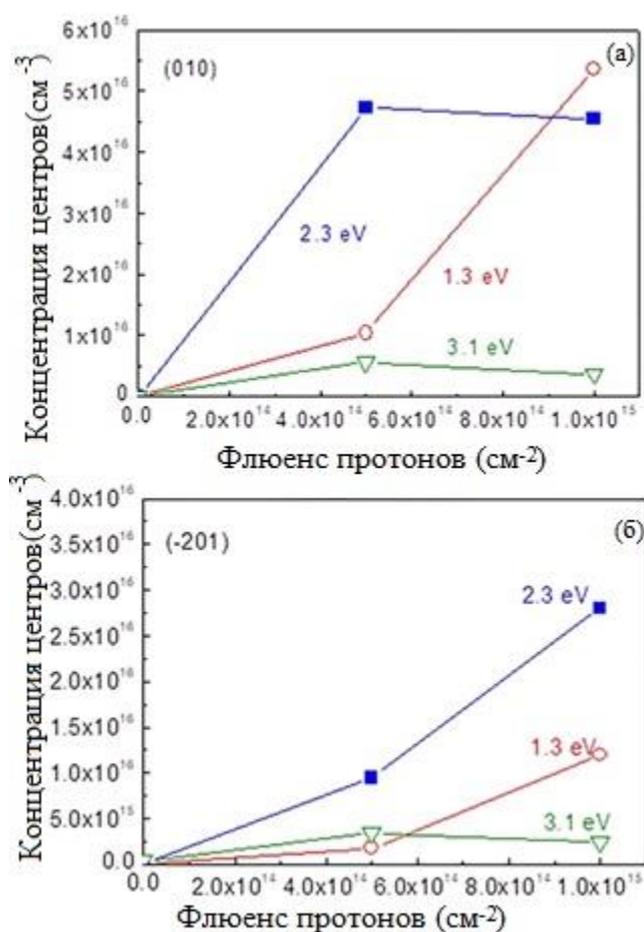
Параметры центра, дающего пик вблизи пика E3 в облученном образце (010), несколько отличались от таковых до облучения: уровень был несколько глубже 1,1 эВ вместо 0,95 эВ, сечение захвата несколько выше, т.е.  $2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2}$  вместо  $2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$ , вероятнее всего это два различных центра E3 и E3\*, как уже описывалось в предыдущих разделах 3.2 и 3.4.1. Центр с энергией E3 ( $E_c - 0,95$ ,  $\sigma = 4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$ ) соотносят с Ti на месте GaII, такие центры замечены в EFG  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [95]. Тогда как центры E3\* ( $E_c - 1,05$  эВ,  $\sigma = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2}$ ) связаны с собственными дефектами, такие центры содержатся в исходных образцах пленок HVPE [17,18], также их концентрация возрастала после облучения протонами, как было описано в разделе 3.1 данной диссертационной работы.

Положение ловушки EX1 не сильно отличается от ловушек E1 ( $E_c - (0,46 - 0,54)$  эВ) [89], обнаруженной в других образцах, выращенных методом Чохральского, EFG, HVPE и MBE [7, 13]. Центры такого типа могут быть введены облучением и должны быть связаны с собственными дефектами или их комплексами, природа центра E1 была определена в разделе 3.2 диссертационной работы.

Центры, напоминающие ловушки для электронов EX2/EX2\*, ранее наблюдались в облученных эпитаксиальных слоях  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [18]. Однако в облученных образцах, выращенных с помощью HVPE, это всегда второстепенные центры, в отличие от облученного (010) объемного кристалла, выращенного с помощью EFG, где этот центр является доминирующей электронной ловушкой в приповерхностной области.

Теоретический анализ показывает, что комплексы  $V_{Ga}^iH-V_{O1}$  могут образовывать уровень зарядового перехода (0/2-) вблизи  $E_c-0,22$  эВ [108], достаточно близком к состоянию EX2\*. Положение уровня EX2\* находится недалеко от предсказанного DX-подобного перехода зарядового состояния (+/-) Sn в позиции Ga<sub>1</sub>. Медленное заполнение центра при прямом смещении при низкой температуре подтверждает такую возможность.

Концентрации глубоких акцепторов с порогами оптической ионизации 1,3, 2,3 и 3,1 эВ сильно возрастали после облучения, особенно в случае ориентации (010). Изменения концентраций соответствующих глубоких акцепторов, вызванные облучением протонами, сравниваются для двух ориентаций на Рисунок 71. Наиболее сильные изменения происходят для акцепторов  $V_{Ga}^i$  с порогом оптической ионизации 2,3 эВ, а величина возрастания концентрации при облучении выше для (010) ориентации.



(а) ориентация (010); (б)  $(\bar{2}01)$

Рисунок 71 – Изменение плотности глубоких акцепторов при облучении протонами с оптическими порогами 1,3, 2,3 и 3,1 эВ (относительно исходных значений)

Облучение объемных образцов протонами 20 МэВ флюенсом  $10^{15}$  см<sup>2</sup> привело к сильному обеднению приповерхностной области толщиной 0,15 мкм в образце (010) и 0,4 мкм для  $(\bar{2}01)$ . Появление этой обедненной области привело к сильному увеличению

последовательного сопротивления на ВАХ обоих образцов с оценкой последовательного сопротивления  $1,5 \cdot 10^6$  Ом для (010) и  $4 \cdot 10^6$  Ом для ( $\bar{2}01$ ) ориентации. Измерения зависимости плотности тока от температуры при прямом напряжении 2 В, когда ток ограничен последовательным сопротивлением, дали энергию активации 0,35 эВ для (010) и 0,45 эВ для ( $\bar{2}01$ ) ориентации. Адмиттанс измерения для ориентации (010) показали центр с энергией ионизации 0,35 эВ и сечением захвата  $4,8 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>, что близко к параметрам центров EX2, EX2\*. Адмиттанс спектры для ориентации ( $\bar{2}01$ ) показали наличие 0,45 эВ с сечением захвата  $5,5 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, что близко к параметрам центра EX1 в спектрах РСГУ. Таким образом, представляется разумным предположить, что в приповерхностной области ориентации (010) уровень Ферми закреплен доминирующими центрами EX2\*, вносимыми протонами, а в ориентации ( $\bar{2}01$ ) - центрами EX1. Для ориентации (010) плотности акцепторов 2,3 и 3,1 эВ имеют тенденцию к насыщению, но остаются намного выше, чем для ориентации ( $\bar{2}01$ ). Плотность центров с энергией 1,3 эВ увеличивается с увеличением флюенса для обоих типов ориентаций, при этом скорость введения значительно выше для ориентации (010) (Рисунок 71).

### **Выводы**

Облучение протонами энергией 20 МэВ объемных кристаллов EFG с ориентациями (010) и ( $\bar{2}01$ ), слабо легированных Sn, приводит к уменьшению чистой плотности доноров со скоростью удаления  $200$  см<sup>-1</sup> для обеих ориентаций и аналогично скорости удаления в наблюдаемых ранее плёнках HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, облученных протонами [18]. Существуют важные различия между типами, концентрациями и расположением наблюдаемых глубоких электронных и дырочных ловушек. Глубоко внутри образцов (010) и ( $\bar{2}01$ ) основными электронными ловушками, введенными протонами, являются ловушки EX1 (Ec-0,45 эВ) с более высокой концентрацией для ориентации (010). Эти ловушки аналогичны ловушкам E1 (Ec-0,6 эВ) в образцах HVPE [18], но в последних доминирующими электронными ловушками были центры E2\* (Ec-0,75 эВ) и E3 (Ec-1,1 эВ). Кроме того, в приповерхностной области облученного кристалла (010) вводятся центры EX2\* (Ec-0,27 эВ) в больших концентрациях, что приводит к возникновению гистерезиса на низкотемпературных ВАХ и ВФХ в зависимости от напряжения, при котором образец охлаждался, и продолжительности и полярности прикладываемого импульса при низкой температуре. В кристалле с ориентацией ( $\bar{2}01$ ) видны ловушки EX2 аналогичные ловушкам EX2\* для (010), но в гораздо меньшей концентрации, практически одинаковые в объеме и вблизи поверхности. Глубокие центры

такого типа не являются доминирующими в облученных пленках HVPE, легированных кремнием.

Типы глубоких ловушек, обнаруженных в спектрах ВФХ при освещении для ориентации (010) и ( $\bar{2}01$ ), практически одинаковы, причем в этих спектрах преобладают центры с порогом оптической ионизации около 2,3 эВ. Концентрация этих ловушек, приписываемых расщепленным  $V_{Ga}$  [109], растет гораздо быстрее с плотностью потока протонов для ориентации (010), чем ( $\bar{2}01$ ). Тенденция, по-видимому, согласуется с наблюдаемой в экспериментах с позитронной аннигиляционной спектроскопией [109] и объясняется наличием открытых каналов, идущих в направлении нормальном к поверхности (010). Однако абсолютные концентрации акцепторов  $V_{Ga}^i$ , оцененные по спектрам позитронной аннигиляционной спектроскопии, на порядок выше, чем рассчитанные по измерениям ВФХ при освещении. Более того, как и в случае облученных протонами пленок HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18], общее число компенсирующих глубоких акцепторов в облученных протонами образцах значительно меньше, чем наблюдаемая компенсация, для ориентаций (010) и ( $\bar{2}01$ ) [18].

Что касается возможного происхождения очень высокой плотности акцепторов EX2\* (Ec-0,27 эВ) вблизи поверхности ориентации (010), но не ориентации ( $\bar{2}01$ ), необходимы дополнительные исследования.

Еще один вопрос, который необходимо решить, заключается в том, что в пленках HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, облученных протонами, не наблюдались акцепторы EX2\* вблизи поверхности. Если действительно окажется правдой, что при легировании кремнием такого эффекта не наблюдается, другим вариантом может быть допущение и экспериментальная проверка наличия более высокой плотности вакансий Ga вблизи поверхности образцов с ориентацией (010), вызывающих более легкое преобразование нормальных доноров Sn в октаэдрических позициях Ga<sub>II</sub> в высокоэнергетические DX-подобные состояния [110].

### **3.5 Спектры глубоких центров в эпитаксиальных пленках $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при обработке аргоновой плазмой**

Сухое травление используется в приборной технологии  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для создания мезоструктур и изоляции приборов. Химическое травление оксида галлия малоэффективно в решении этой задачи. Поэтому в реальной технологии используется плазмохимическое реактивное травление в смеси газов VCl<sub>3</sub>/Ar, в которой травление в аргоне обеспечивает

физическую компоненту травления, необходимую из-за большой энергии связи в оксиде галлия, разрывая связи галлия и кислорода и помогая образованию летучих продуктов  $\text{GaCl}_x$  и  $\text{O}_2$  при плазмохимическом взаимодействии, обеспечиваемом  $\text{BCl}_3$  [111]. При этом физическая бомбардировка ионами аргона создаёт на поверхности дефекты, которые могут влиять на утечки тока по поверхности мезы и напряжение пробоя диода или транзистора. Понимание природы этих дефектов важно как с практической точки зрения, так и в чисто научном плане. Режим обработки был описан в разделе 2.1.2 диссертационной работы.

Обработка в плазме Ar привела к увеличению емкости (Рисунок 72(а)), однако значения концентраций доноров, полученных из ВФХ характеристик, были почти одинаковы  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  в исходном образце и  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  после обработки Ar плазмой. Однако отсечка по напряжению до обработки соответствовала высоте барьера Шоттки и составляла 1 В, а после обработки, как видно из Рисунок 72(б), была -0,019 В, что является признаком наличия у поверхности больших концентраций глубоких центров. Обратный ток также был намного выше после обработки Ar плазмой, коэффициент идеальности прямой ветки ВАХ был 1,02 в исходном образце и 1,6 после обработки плазмой (рРисунок 72).

В спектрах, полученных из измерений ВФХ характеристик при возбуждении монохроматическим светом разных длин волн в образце после обработки Ar плазмой, наблюдались глубокие центры с оптическими порогами ионизации 2,3 и 3,1 эВ (Рисунок 73(а)), которые были зафиксированы ранее в HVPE пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [17,18]. Фотоемкость, определяемая ионизацией центров с оптическим порогом ионизации 3,1 эВ, была замороженной при комнатной температуре (сигнал сохранялся даже после 30 минут выдержки в темноте), но могла быть погашена подачей импульса прямого смещения, т.е. у этих центров нет высокого барьера для захвата электронов. Результаты профилирования при засветке, после выключения света и после подачи импульса прямого смещения иллюстрируются Рисунок 73(б), из которого видно, что центры с оптическим порогом ионизации 3,1 эВ располагаются на глубине 120 нм от поверхности и относятся к дефектам, образовавшимся после обработки Ar плазмой.

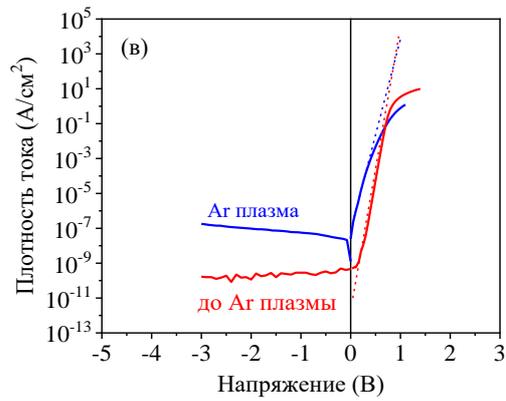
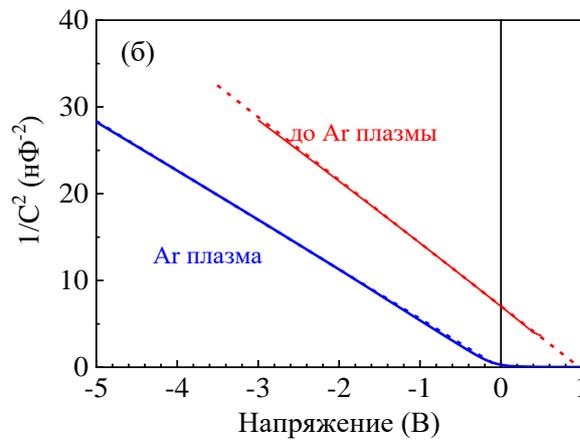
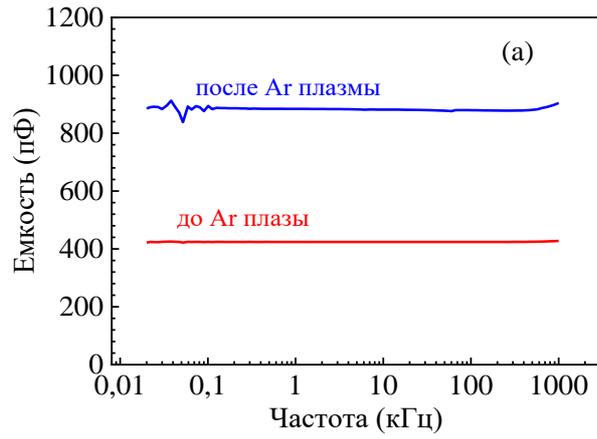


Рисунок 72 – а) Зависимость емкости от частоты при 298 К; б) зависимость  $1/C^2$  от напряжения; в) ВАХ

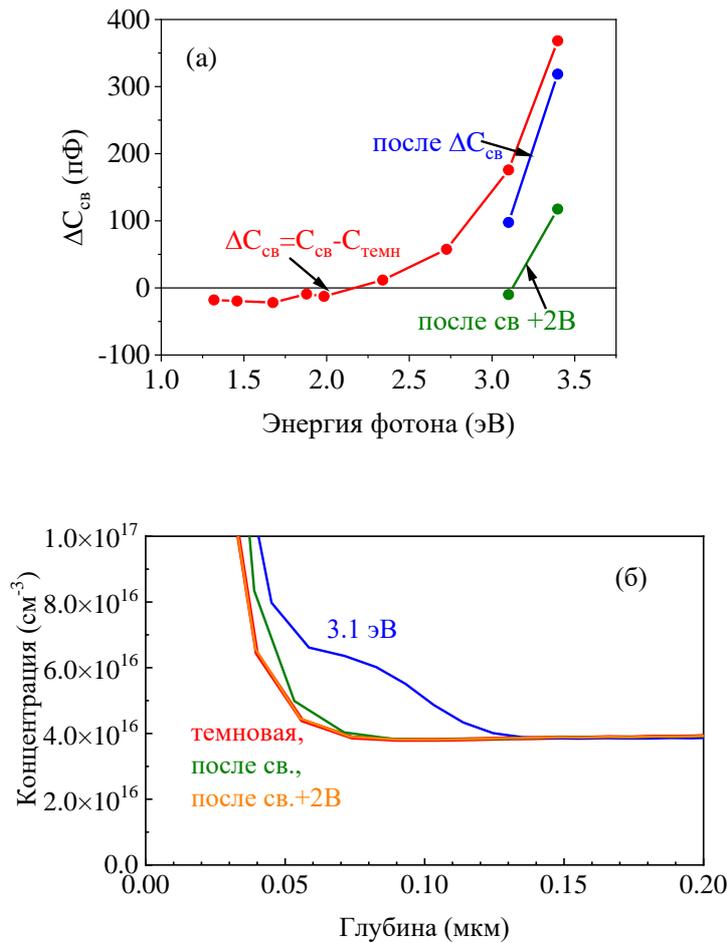


Рисунок 73 – а) Спектральная зависимость фотоемкости; б) профиль распределения концентрации

Были измерены спектры РСГУ на различных глубинах пленки HVPE после обработки в плазме. На Рисунок 74(а) показано распределение центров по глубине: 0,35 мкм при смещении -5 В и заполняющем импульсе – 3 В; 0,25 мкм при смещении -5 В и заполняющем импульсе – 1 В; в приповерхностной области толщиной 0,1 мкм при смещении -1 В и заполняющем импульсе 1 В. Глубина снятия спектра определена как средняя точка между шириной ОПЗ, соответствующей приложенному смещению, и шириной ОПЗ, при приложении заполняющего импульса. В спектрах РСГУ наблюдаются центры с E2\* (Ec-0,8 эВ) и E3\*(Ec-1,05 эВ), которые связаны с собственными дефектами и были замечены в пленках HVPE после облучения протонами и альфа-частицами [17, 18]. Из Рисунок 74(б) видно, что центры E3\* вводятся в большей концентрации у поверхности.

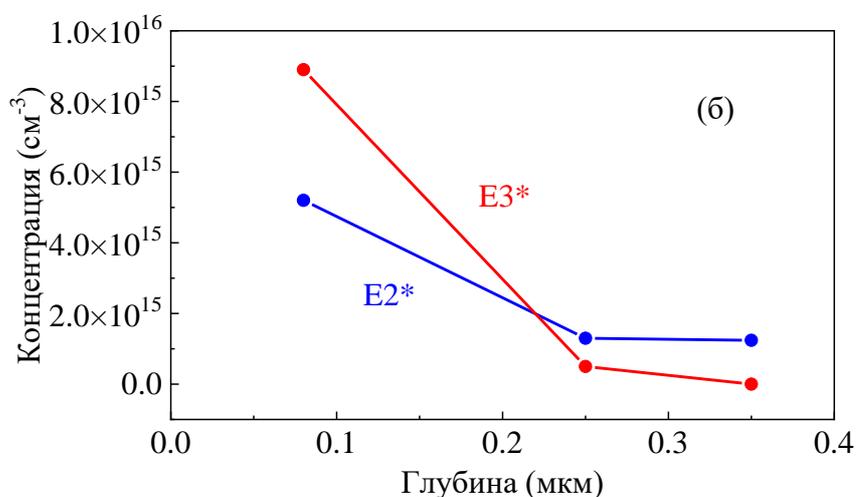
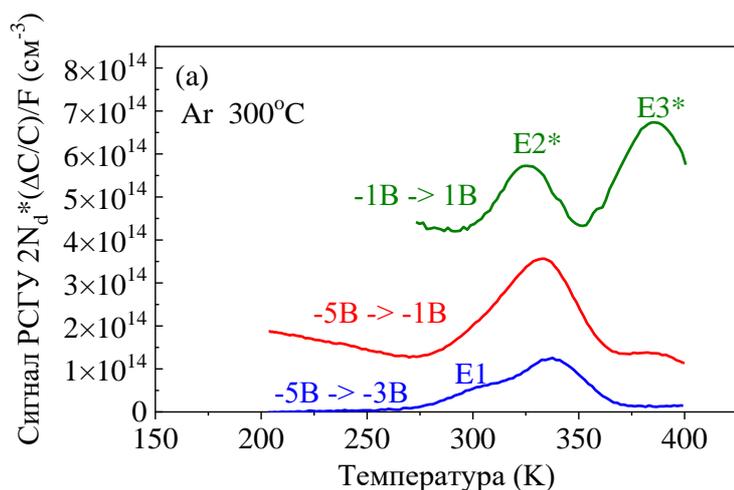


Рисунок 74 - (а) Спектры РСГУ после обработки в плазме Ar при различных смещения; спектры приведены для временных окон  $t_1/t_2 = 1,75 \text{ с}/17,5 \text{ с}$ , длительность импульса 3 с; (б) концентрации глубоких ловушек [19]

### Выводы

Обработка в плазме Ar пленок HVPE  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  увеличивает плотности глубоких центров  $E2^*$  и  $E3^*$  в верхней части пленки толщиной 100 нм и создает в этой области глубокие акцепторы с оптическим порогом ионизации 2,3 и 3,1 эВ, подобные тем, что образуются при облучении протонами и альфа-частицами [18]. Эти глубокие центры приводят к уменьшению высоты барьера Шоттки от 1 В до -0,02 В и являются причиной более высокого обратного тока утечки. В результате обработки в плазме уменьшается диффузионная длина неравновесных носителей заряда от 450 до 150 нм. Таким образом, физическая составляющая воздействия плазмы Ar на пленку  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (001) проявляется в ухудшении приповерхностных электрических свойствах. Для устранения этого повреждения необходим отжиг или кратковременная очистка влажным травлением.

### 3.6 Полуизолирующие кристаллы $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированные Fe и Mg

Как обсуждалось в главе I данной диссертационной работы, ожидается, что одним из преимуществ устройств на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет являться доступность подложек большого диаметра, что в дальнейшем позволит выращивать проводящие гомоэпитаксиальные слои, в которых дислокации не будут ограничивать производительность и надежность устройств [50]. Однако для транзисторных структур необходимо научиться выращивать буферные полуизолирующие слои. Буферный слой служит для изоляции активных элементов транзистора друг от друга, а также для предотвращения утечки и пробоя в транзисторе в закрытом состоянии во всем диапазоне напряжений на стоке. На сегодняшний день для компенсации остаточной проводимости  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n-типа, возникающей из-за наличия примесей Sn, Si и Ga, полуизолирующие слои получают легированием Fe или Mg, уровни ионизации которых должны закреплять уровень Ферми глубоко в запрещенной зоне. Возможная проблема состоит в том, что во время работы устройства заполненность глубоких центров может изменяться, динамические характеристики транзисторов ещё не достаточно хорошо изучены. Структуры полевого транзистора (MESFET) с использованием полуизолирующего буферного слоя представлены на Рисунок 75. В такой структуре наблюдался захват носителей заряда в канале транзистора и в полуизолирующем слое  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводило к запаздыванию сигналов затвора и стока, связанному с наличием глубокого центра E<sub>c</sub>-(0,7-0,8) эВ в канале и буфере [81].

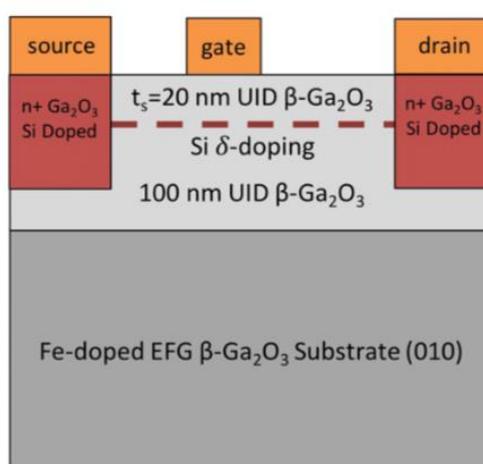


Рисунок 75 – Поперечное сечение MESFET транзистора, пунктирная линия показывает легированный Si канал [112]

В наших измерениях MESFET структуры с наночешуйкой  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{p}^{++}\text{-Si}$  с обратным затвором (Рисунок 76) показали задержку тока стока, гистерезис переходных характеристик и сдвиг порогового напряжения, вызванные неравновесным захватом на глубокие центры. Одним из наиболее заметных центров в такой структуре была электронная ловушка  $E_c-0,8$  эВ, которая являлась причиной релаксации тока стока после закрытия канала [113].

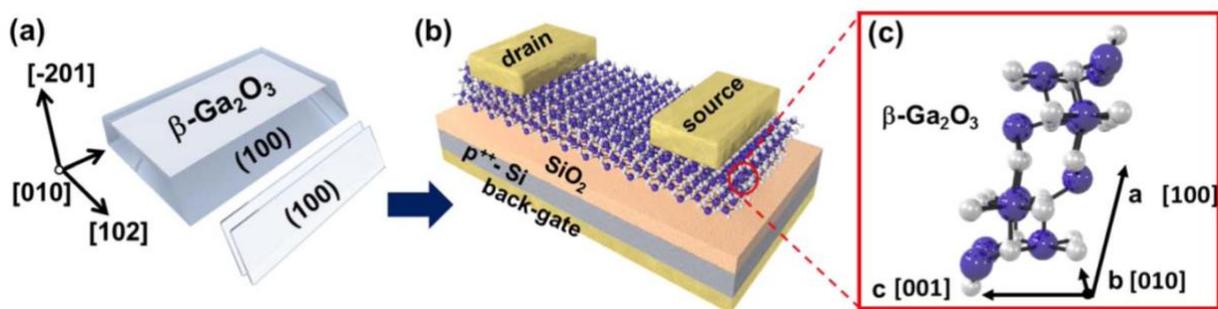


Рисунок 76 – (а) Схема механического отслоения наночешуйки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с ориентацией (100) (б) схема изготовленной структуры MESFET транзистора с обратным затвором

Из раздела 1.5.2 диссертационной работы известно, что Fe является глубоким акцептором. По исторически сложившимся причинам такие центры с энергией ионизации  $E_c-(0,7-0,8)$  эВ, относящиеся к Fe, обозначают как E2 [90]. Близкие по энергии к E2 центры E2\*, относятся к собственным точечным дефектам [114], поскольку вводятся протонами и альфа-частицами, как было показано в разделе 3.1 данной диссертационной работы.

В рамках данного исследования был изучен объемный полуизолирующий кристалл EFG (010), легированный Fe. Как только концентрация легирующего Fe в объемных кристаллах превышает концентрацию остаточных доноров ( $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), материал становится полуизолирующим при комнатной температуре.

На Рисунок 77(б) представлены графики зависимости  $1/C^2$  от напряжения, измеренные в темноте и при освещении светодиодом 365 нм при высокой температуре 460 К, при которой становится возможным достаточно быстрый обмен центров E2(Fe) с зоной проводимости и их участие в формировании структуры на низких частотах. Графики для двух диодов Шоттки были линейными при низких обратных напряжениях, показывая наклоны, соответствующие концентрациям глубоких центров, заполненных электронами и закрепляющих уровень Ферми. Соответствующие концентрации, рассчитанные по наклонам при низком обратном напряжении, составляли  $1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  для

одного диода на Рисунок 77(б) и  $1,8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> для другого диода с отсечкой напряжения 1,3–1,5 В.

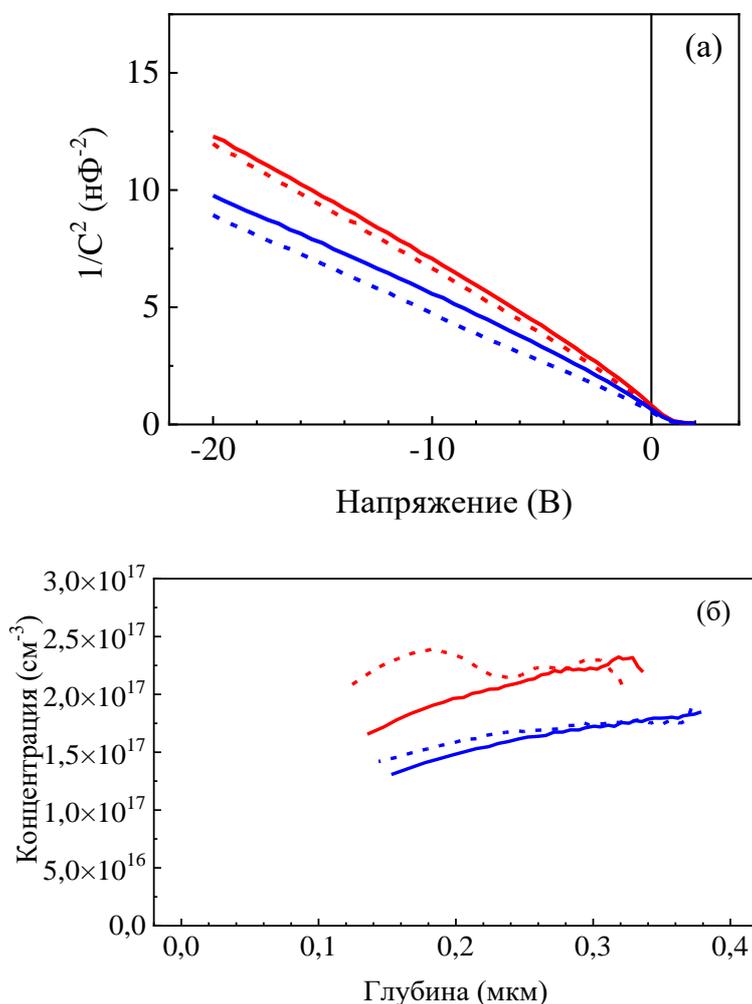


Рисунок 77 - (а) ВФХ при 130 Гц на этих двух диодах Шоттки в темноте (сплошные линии) и при освещении светодиодом 365 нм (пунктирные линии); (б) профили концентрации, рассчитанные из ВФХ на рисунке 25 (а) [24]

Измерения адмиттанс спектров показали наличие четко определяемых ступеней в емкости и соответствующие пики в проводимости, как показано на Рисунок 78(а, б) (проводимость на Рисунок 78 (б) делится на угловую частоту  $\omega = 2\pi f$ ). Энергия активации  $E_a$ , определяемая по наклону в Аррениусовских координатах, и сечение захвата электронов, полученные из предэкспоненциального множителя, составляли  $E_a = (0,75-0,82)$  эВ,  $\sigma_n = (2-5) \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>, что было близко к параметрам акцепторов Fe в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [71]. Эти центры, относящиеся к Fe, закрепляют уровень Ферми. Концентрация, измеренная из ВФХ в темноте, дает число электронов, занимающих эти центры (ширина области пространственного заряда при данном обратном напряжении в полупроводнике с

высоким удельным сопротивлением определяется изменением заселенности глубоких ловушек, которые удерживают уровень Ферми в квазинейтральной области [25]).

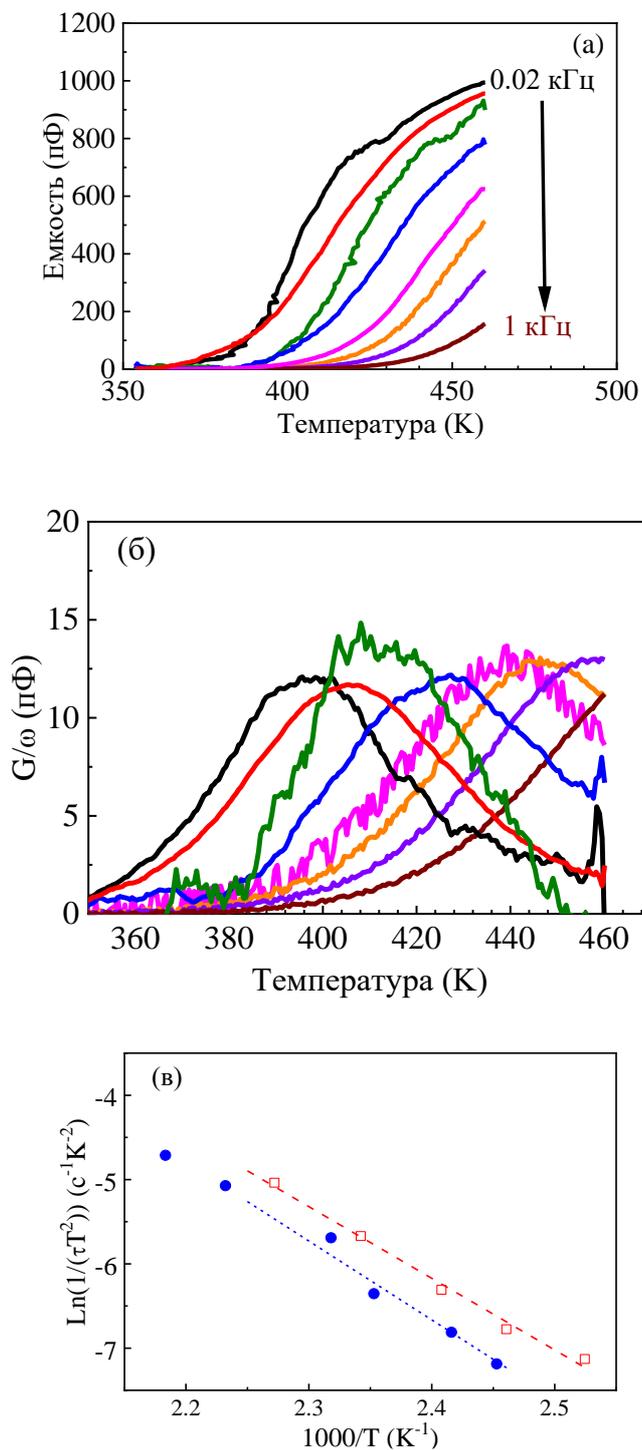


Рисунок 78 - Адмиттанс спектры для (а) емкости при частоте 0,02-1 кГц; (б) проводимости; (в) график Аррениуса центра наблюдаемого в адмиттанс спектрах двух диодов Шоттки

Из спецификации производителя Tamura Corporation по величине сопротивления подложки, можем оценить величину концентрации введенного Fe для компенсации остаточной проводимости n-типа. Измерения ВАХ между двумя Омическими контактами

с лицевой стороны и обратной показали сопротивление  $2,5 \cdot 10^{11}$  Ом·см при 300 К и  $1,6 \cdot 10^7$  Ом·см при 430 К (Рисунок 79). Значения при комнатной температуре соответствуют значению введенного железа  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> [90]. Значительная часть центров Fe остается свободной от электронов, оставаясь в виде нейтральных Fe<sup>3+</sup> состояний, и может эффективно участвовать в захвате заряда, вызывая коллапс тока в транзисторах с двумерным электронным газом на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и полевых транзисторах буферным слоем, легированным Fe. Концентрация состояний Fe, заполненных электронами Fe<sup>2+</sup>, по оценкам, составляет всего около 18 % от общей концентрации Fe.

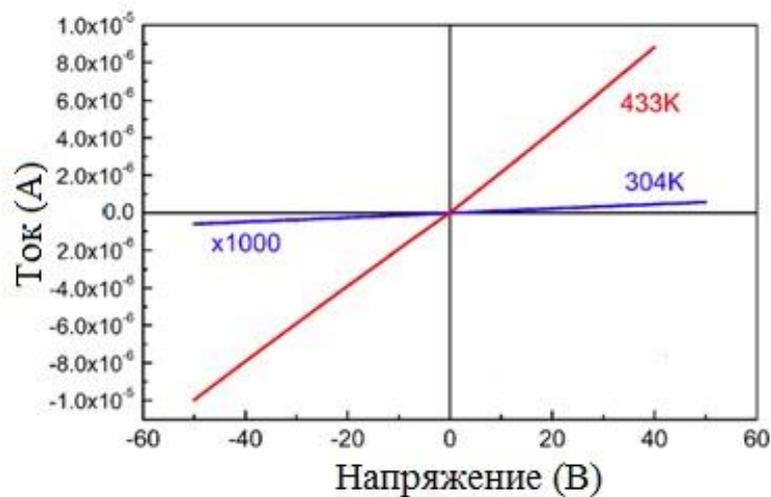


Рисунок 79 – ВАХ для Омических контактов (конфигурация «сэндвич») для температур 433 К и 304 К (последняя умножается на 1000 для приведения данных в масштаб с высокотемпературным графиком) [25]

Спектры ФЭРС были измерены на диоде Шоттки при величине обратном смещении -10 В и при возбуждении мощным светодиодом с длиной волны 365 нм. На Рисунок 80(а) показаны спектр зависимости  $\Delta I$ , на Рисунок 80(б) представлен спектр  $\Delta I/I_{ph}$ , нормированные на  $I_{ph}$ , измеренный одновременно со спектром ФЭРС. Измеримый фототок появился при температуре выше 330 К. Оба спектра показали один видный пик. Графики Аррениуса для обоих типов спектров показаны на Рисунок 80(в). Нормализованные спектры  $\Delta I/I_{ph}$  дали видимую энергию активации ловушки  $E_a = 0,8$  эВ с сечением захвата электронов  $\sigma_n = 2,7 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, что близко к положению уровня Fe, полученному при измерении спектров РГСУ и адмиттанс спектрах на Рисунок 78 [71]. Для спектров, не нормированных на фототок, кажущаяся энергия активации составляла 0,95 эВ, что давала энергию активации произведения  $\mu\tau$  0,15 эВ, обусловленную преимущественно температурной зависимостью времени жизни.

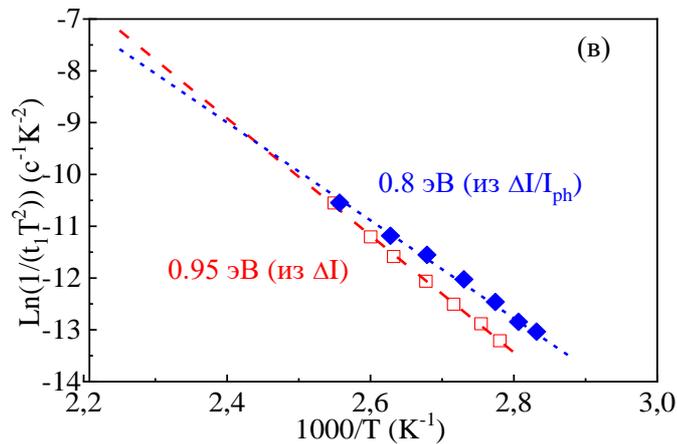
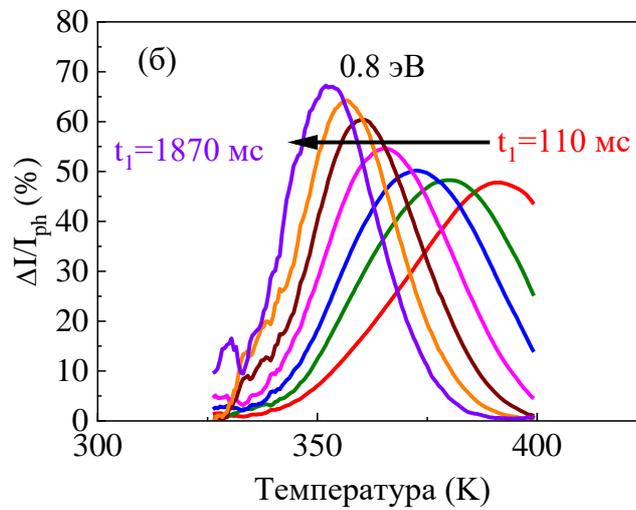
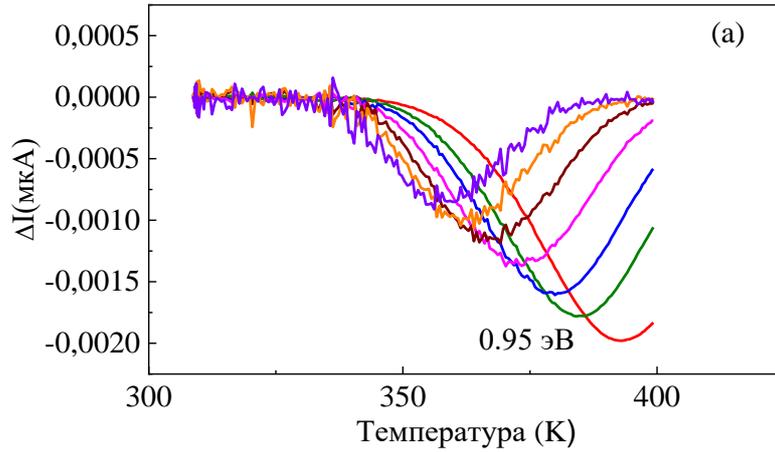


Рисунок 80 - (а) Спектры ФЭРС  $\Delta I = I(t_1) - I(t_2)$  для диодов Шоттки при смещении - 10 В, 365 нм (импульс 5 с) и с  $t_1/t_2 = 100$  мс/50 мс, 220 мс/1100 мс, 330 мс/1650 мс, 550 мс/2750 мс, 880 мс/4400 мс, 1320 мс/6600 мс, 1870 мс/9350 мс; (б) спектры ФЭРС представлены как  $\Delta I/I_{ph}$ ; (в) графики Аррениуса, рассчитанные по спектрам ФЭРС на рисунке 80 (а, б) [30]

Результаты ФЭРС показывают, что акцепторы Fe являются наиболее заметными глубокими центрами, наблюдаемыми в этих полужолирующих кристаллах  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\text{Fe})$

для данного температурного диапазона. Наличие дополнительных глубоких ловушек можно обнаружить по измерениям зависимости обратного фототока от энергии фотонов (Рисунок 81). В спектре фототока преобладали глубокие центры с порогами оптической ионизации 1,5 эВ и 2,3 эВ, которые должны быть полностью заполнены в темноте, учитывая закрепление уровня Ферми вблизи  $E_c - 0,8$  эВ. Центры с оптическим порогом ионизации около 2,3 эВ часто детектируются в объемных кристаллах и эпитаксиальных пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , выращенных методом HVPE или MOCVD. Эти центры мы также подробно рассматривали в разделе 3.1. Ожидается, что более глубокие ловушки электронов с оптическим порогом около 1,5 эВ и 2,3 эВ будут давать свои пики в спектрах ФЭРС при гораздо более высоких температурах, чем использовались при данных исследования (460 К). Эти ловушки должны быть полностью заняты электронами в темноте и не должны создавать коллапс тока в транзисторах с двумерным электронным газом, но могут представлять проблему при освещении, особенно в случае очень глубоких центров с оптическим порогом ионизации 2,3 эВ, которые наблюдаются в больших концентрациях. Можно ожидать заметного влияния захвата электронов из каналов полевых транзисторов в буфере и последующего коллапса тока, что подтверждается фактическими исследованиями для полевых транзисторов с двумерным электронным газом  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Fe})$  [112].

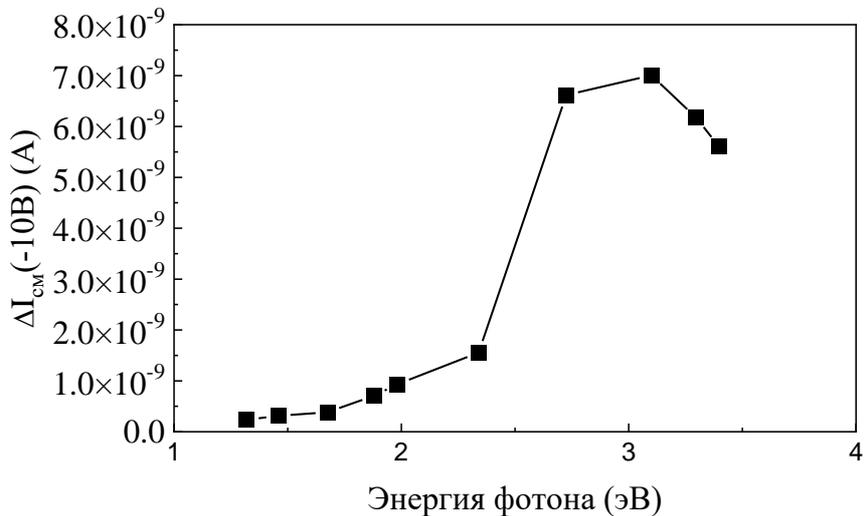


Рисунок 81 – Спектр фототока при -10 В (темновой ток вычтен)

Для объемного образца  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированного Mg концентрацией  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , было важно узнать, присутствуют ли другие центры, которые могут захватывать электроны из канала транзистора и участвовать в дальнейших нестабильностях. Для полуизолирующего материала всегда существует вероятность того, что уровень Ферми закреплен не на

уровне примеси, специально введенной легированием, а на других центрах, также присутствующих в высоких концентрациях (в кристаллах и пленках Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> таких глубоких центров довольно много в запрещенной зоне). Для β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированного Mg, теория предсказывает существование глубокого акцептора с уровнем около E<sub>v</sub>+1,06 эВ и образование нескольких более мелких акцепторных комплексов этих акцепторов Mg с водородом [13]. В отличие от подложек, легированных железом, коммерчески доступных от Tamura Corp. (Япония), технология изоляции подложки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> легированием Mg являются менее зрелой и существует только в виде экспериментальных образцов, выращенных в разных лабораториях.

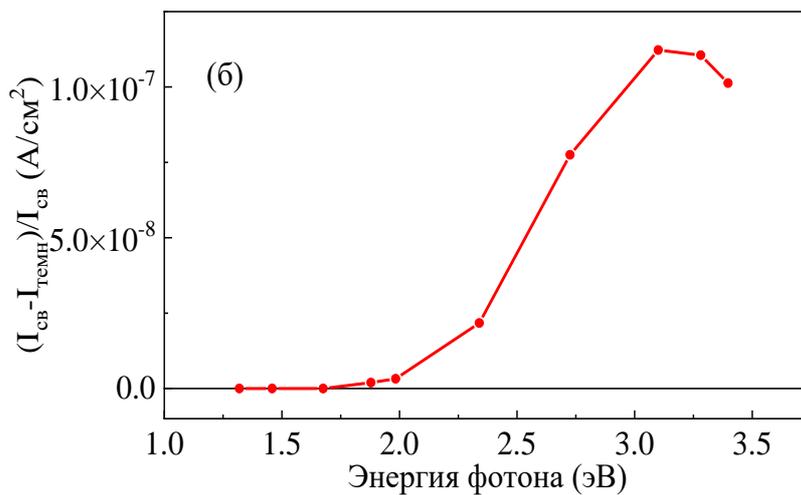
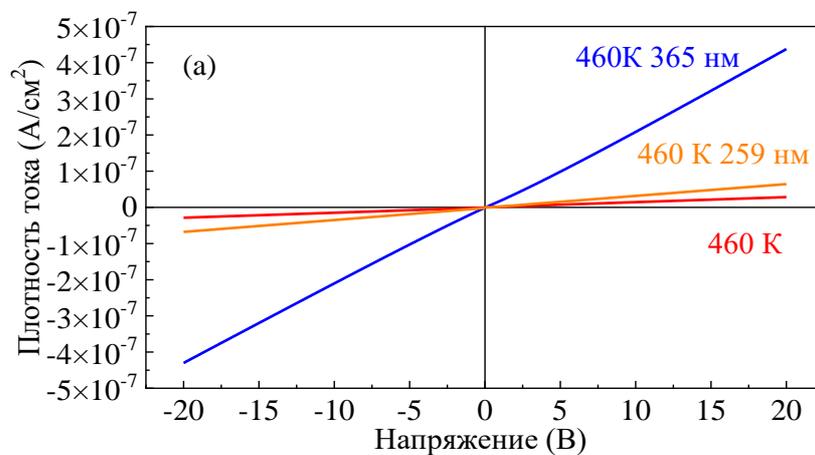


Рисунок 82 - (а) ВАХ при 460К в темноте (красная линия), при освещенности светодиодами 365 нм (синяя линия) и светодиодом 259 нм (более высокий ток для 365 нм обусловлен более высоким оптическим выходом, 250 мВт против 20 мВт для светодиода 365 нм); (б) спектральная зависимость фототока [27]

Измерения ВАХ на переднем и заднем омических контактах (конфигурация «сэндвич»), а также на переднем диоде Шоттки и заднем омическом контакте показали

линейное поведение при высоких температурах (на Рисунок 82(а) представлена характеристика темнового тока в зависимости от напряжения для измерений между верхним диодом Шоттки и задним омический контакт при 460 К). На Рисунок 82(б) показана спектральная зависимость плотности фототока, нормированного на темновой ток, для энергий фотонов от 1,35 до 3,4 эВ при оптической мощности 250 мВт. Этот спектр показал наличие центров с оптическим порогом ионизации 1,9, 2,3 и 3,1 эВ.

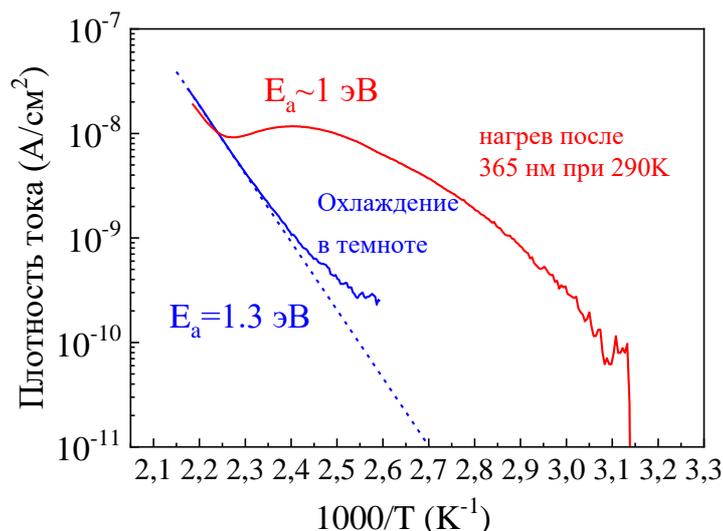


Рисунок 83 – Температурная зависимость темнового тока при охлаждении от 460 К (синяя линия) и тока, измеренного при нагреве от комнатной температуры после освещения светодиодом 365 нм при 300 К (красная кривая) [27]

Представление о глубоких центрах, присутствующих в образце, дают также результаты измерений тока при 20 В, измеренного при нагревании от 300 до 460 К со скоростью 2 К/мин в темноте после засветки при комнатной температуре в течение 1 мин мощным светодиодом с пиковой длиной волны 365 нм и тока при остывании образца в темноте от 460 К (Рисунок 83). Видно, что при нагревании после освещения в температурной зависимости тока наблюдается хорошо выраженный пик около 417 К, связанный с выбросом носителей, захваченных на глубокий центр при освещении (так называемый термостимулированный ток (ТСТ)). Энергия ионизации соответствующего центра  $E_a$  может быть грубо оценена как  $E_a \approx (23-29) \times k_B T_M$ , где  $k_B$  - постоянная Больцмана, а  $T_M$  - температура, соответствующая пику, что дает примерно 1 эВ. При охлаждении энергия активации температурной зависимости тока равна 1,3 эВ и должна быть близка к глубине центра, на котором закреплен уровень Ферми.

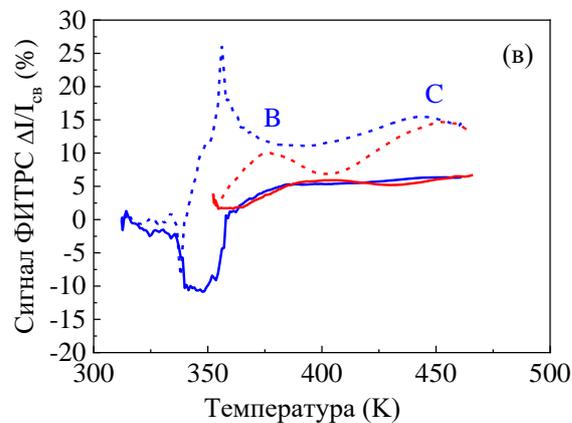
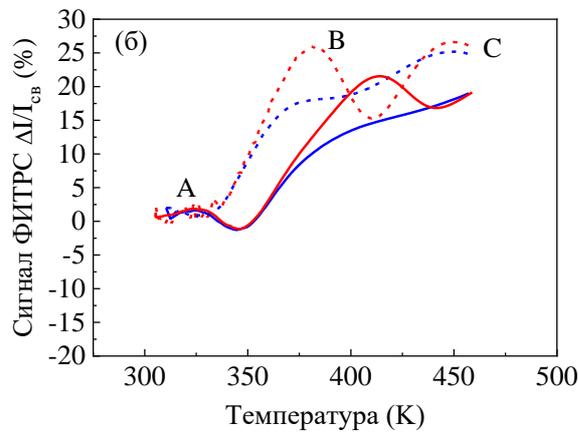
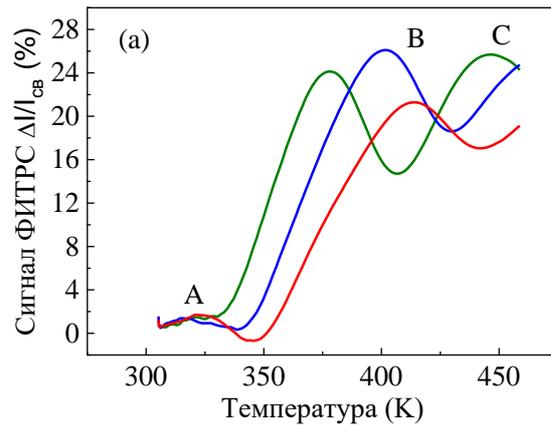


Рисунок 84 - (а) Спектры ФЭРС, измеренные при смещении  $-20$  В, возбуждением светодиода  $365$  нм (импульс  $5$  с), с временными окнами  $300$  мс /  $1500$  мс (красная кривая),  $900$  мс /  $4500$  мс (синяя кривая),  $7200$  мс /  $36000$  мс (оливковая кривая); (б) Сравнение спектров ФИТРС, измеренных при возбуждении светодиодами с длиной волны  $365$  нм, со смещением на образце  $-20$  В (красные линии) и  $+20$  В (синие линии); спектры показаны для двух наборов временных окон:  $300$  мс /  $1500$  мс (сплошные линии) и  $5100$  мс /  $25500$  мс (пунктирные линии); (в) Спектры ФЭРС, измеренные при возбуждении светодиодами  $259$  нм с смещением  $-20$  В (красные линии) и  $+20$  В (синие линии), сплошные линии соответствуют более коротким временным окнам  $300$  мс /  $1500$  мс, пунктирные линии - более длительным временным окнам  $5100$  мс /  $25500$  мс [27]

В спектрах ФЭРС присутствовало три пика, низкотемпературный пик А с энергией активации  $E_a=0,8$  эВ и сечением захвата  $\sigma_n=7,4\cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>, и два основных пика, пик В с  $E_a=1,06$  эВ ( $\sigma_p=1,9\cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>), а пик С с энергией активации  $E_a=1,35$  эВ ( $\sigma_n=1,6\cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>). Для спектров, снятых с положительным смещением 20 В (Рисунок 84(б)), пики А и С были практически такими же, как и при -20 В, приложенных к верхнему контакту Шоттки, в то время как пик В был сильно подавлен. При возбуждении фотонами энергией 4,8 эВ (259 нм) пик А отсутствовал, а пики В и С имели тот же сигнал, что и при возбуждении энергией фотона 3,4 эВ (365 нм) (Рисунок 84(в)). При приложении к верхнему контакту Шоттки отрицательного напряжения, дырки должны проходить на более короткое расстояние до собирающего контакта (особенно в случае с 4,8 эВ), чем при положительном напряжении, когда при возбуждении фотонами энергией 4,8 эВ дырки должны перемещаться почти через всю толщину образца. Это свидетельствует о том, что ловушка В ( $E_a = 1,06$  эВ) представляет собой дырочную ловушку (эмитирует дырки во время затухания сигнала ФЭРС), в отличие от пиков А ( $E_a = 0,8$  эВ) и С ( $E_a = 1,35$  эВ), для которых асимметрия в эффективности сбора с изменением приложенного напряжения намного ниже, так как они обусловлены эмиссией электронов из электронных ловушек и, следовательно, лучшей эффективностью сбора сигналов благодаря более высокой подвижности электронов. Энергия активации ловушки С близка к энергии активации темнового тока, что позволяет предположить, что уровень Ферми зафиксирован вблизи  $E_c-1,35$  эВ, то есть образец n-типа с высоким удельным сопротивлением.

График Аррениуса ловушек А показывает энергию активации, аналогичную электронным ловушкам E2 и E2\*, наблюдаемым в спектрах РГСУ  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n-типа [115], о которых мы уже знаем, что центр E2\* связывают с собственными точечными дефектами, тогда как центры E2 являются акцепторам Fe. На Рисунок 85 сравниваются графики Аррениуса соответствующих центров. Электронные ловушки А в полуизолирующих кристаллах  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mg), скорее всего, связаны с железом.

Другая электронная ловушка С, закрепляющая уровень Ферми в полуизолирующем  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mg), имеет положение относительно близкое к электронным ловушкам E4 или E5, наблюдаемым в наших спектрах РГСУ, полученных на пленках HVPE  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n-типа, облученных протонами и  $\alpha$ -частицами [18].

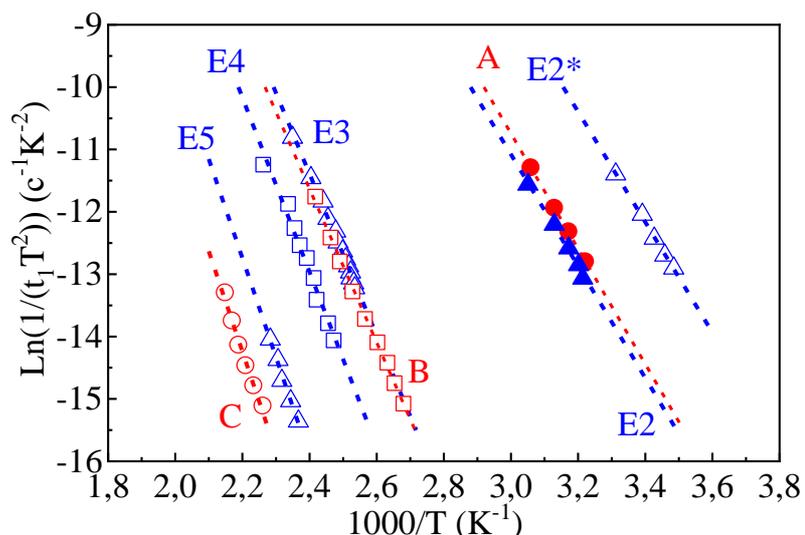


Рисунок 85 – Ловушки А, В, С (красные символы), наблюдаемые в спектрах ФЭРС для полуизолирующего  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\text{Mg})$ , по сравнению с сигналами ловушек E2(Fe), E2\*, E3, E4, E5, обнаруженных в спектрах РГСУ в пленках и кристаллах  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  n-типа [27]

Энергия активации центра В близка к энергии активации темновой проводимости, наблюдаемой для полуизолирующих кристаллов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Mg) в работе [13] и приписывается к акцепторам Mg  $E_v+1,05$  эВ на основании сравнения с результатами теоретического моделирования [116]. Пик В аналогичен пику другой заметной электронной ловушки E3 в  $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [13]. Спектр фототока на Рисунок 82(б) указывает на наличие другого заметного компенсирующего центра с порогом оптической ионизации 2,3 эВ, соответствующий глубоким акцепторам, обнаруживаемым в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  n-типа в больших концентрациях.

Интересной особенностью в спектрах ФЭРС на Рисунок 84(б) является отрицательный пик, наблюдаемый при температурах 320–360 К, выделяющийся при возбуждении 4,8 эВ (Рисунок 84(с)). Для длинных временных окон спектры показывают два пика с противоположными знаками. Эта особенность может быть связана с эффективной фотопроводимостью в этой области температур, переходящей от n-типа с высоким удельным сопротивлением к р-типу с высоким удельным сопротивлением из-за селективного захвата носителей заряда или из-за поверхностных эффектов. Подобный эффект наблюдался ранее для спектров ФЭРС ГУ других полуизолирующих материалов [117].

### Выводы

Доминирующим глубоким центром в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированном Fe, является акцепторный уровень вблизи  $E_c-0,8$  эВ, соответствующий переходу зарядового состояния

$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  (схожий с уровнем E2). Эти центры закрепляют уровень Ферми и определяют температурную зависимость темновой проводимости. Концентрация акцепторов Fe, заполненных электронами и определяющих протяженность области пространственного заряда в диодах Шоттки, составляет  $(1,4-1,8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и ниже концентрации введенного Fe  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Присутствие такой высокой концентрации незаполненных акцепторов железа в буфере полевого транзистора может приводить к сильному неравновесному захвату электронов из канала при протекании тока и заметному коллапсу тока в импульсном режиме работы, что мы наблюдали в транзисторе со структурой с наночешуйкой  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/p^{++}\text{-Si}$  с обратным затвором [113]. Требуется снижение концентрации остаточных доноров в буфере, что позволит снизить требуемую концентрацию вводимого железа и уменьшить величину коллапса тока. Ситуация может быть улучшена использованием буфера, выращенного галоидной эпитаксией из паровой фазы с меньшей концентрацией остаточных доноров, чем в объемном кристалле EFG  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Fe). В спектрах ФЭРС не наблюдалось наличие дополнительных глубоких центров, что свидетельствует о том, что введение большой концентрации Fe не провоцирует формирование точечных дефектов, ведущих к росту концентрации центров E1 и E3.

В объеме кристалле полуизолирующего  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Mg), выращенного методом Чохральского, доминирующими центрами являются глубокие электронные центры с уровнем  $E_c-1,35$  эВ, глубокие дырочные центры вблизи  $E_v+1,06$  эВ и центры с оптическим порогом ионизации около 2,3 эВ. Положение закрепления уровня Ферми определяется балансом между плотностью остаточных мелких доноров, глубоких электронных центров в верхней части запрещенной зоны и глубоких дырок в нижней части запрещенной зоны. В нашем случае уровень Ферми фиксируется центрами  $E_c-1,35$  эВ, которые аналогичны собственным дефектам E4 или E5, возникавшим при облучении протонами или  $\alpha$ -частицами [82]. Дырочные ловушки  $E_v+1,06$  эВ, вероятно, являются акцепторами Mg. Ловушки с порогом оптической ионизации около 2,3 эВ часто наблюдаются в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  n-типа. Все центры ниже электронных ловушек  $E_c-1,35$  эВ заполнены электронами в темноте и не должны вносить значительный вклад в коллапс тока в транзисторах. Оптимизация должна включать уменьшение концентрации всех электронных ловушек в верхней половине запрещенной зоны и пустых центров  $E_c-1,35$  эВ, также дополнительно минимизировать плотность пустых состояний Mg, чтобы предотвратить захват акцепторами Mg электронов из канала транзистора. Таким образом, должен быть достигнут очень тщательный баланс концентраций доноров и акцепторов, и все концентрации должны быть сделаны как можно более низкими при сохранении

высокого удельного сопротивления буфера в транзисторе. Достижение этого баланса является очень сложной технологической задачей.

Можно сделать вывод, что минимизация текущих эффектов коллапса тока в транзисторах на основе  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  может быть легче достигнута, если полуизолирующие буферы будут получать легированием Fe, а не компенсацией Mg.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе подготовки диссертационной работы были достигнуты все поставленные цели и задачи.

В работе впервые экспериментально изучены спектры глубоких центров, вводимых в запрещённую зону  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  облучением протонами разных энергий, альфа-частицами, быстрыми нейтронами, выявлены центры, которые связаны с собственными точечными дефектами или их комплексами с примесными атомами (таблица 2), сопоставлены скорости введения концентраций глубоких доноров и акцепторов по всей глубине запрещённой зоны со скоростью удаления электронов; показано, что за скорость удаления электронов отвечает преимущественно образование электрически нейтральных комплексов доноров с вакансиями галлия; продемонстрирована высокая радиационная стойкость приборов на  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , сопоставимая или превышающая радиационную стойкость III-N, SiC, что очень важно для оценки перспектив силовой и солнечно-слепой электроники и фотоэлектроники на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Исследования показали, что энергия связи малоподвижных поляронных состояний в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ниже предсказываемой теорией, при температурах выше 150 К преобладают свободные дырки в валентной зоне, способные участвовать в процессах переноса тока и фотопроводимости. Это принципиально важный момент, позволяющий надеяться получить приборы с биполярной проводимостью в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  либо за счёт направленной модификации поверхностных свойств кристаллов, либо за счёт создания гетеропереходов.

В работе показано, что в образцах  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ориентации (010) присутствуют каналы, нормальные к поверхности, с низкой атомной плотностью, способствующие облегчённому движению примесей и дефектов к поверхности и от поверхности и оказывающие большое влияние на процессы комплексообразования и диффузии. Это может приводит к эффективному образованию больших концентраций дефектов у поверхности образцов, облучённых протонами или обработанных водородной плазмой, и к появлению серьёзных метастабильностей в электрических характеристиках при низких температурах.

Анизотропия воздействия водородной плазмы на электрические характеристики кристаллов и плёнок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  позволяет управлять образованием преимущественно доноров (в случае ориентации (-201)) или компенсирующих акцепторов (при ориентации (010)) и может быть при оптимизации концентрации водорода и вакансий галлия в принципе использована для получения на поверхности плёнки с дырочной

проводимостью, как в случае высокотемпературных отжигов в молекулярном водороде. На поверхностях ( $\bar{2}01$ ) и (010) при плазменной обработке образуются разное количество вакансий Ga и в эти разноориентированные образцы внедряются разные концентрации ионов H, в одном случае можно получить преимущественно донорные комплексы  $(V_{Ga}-4H)^+$  с энергией активации 20 мэВ, как в ( $\bar{2}01$ ), а для (010) образуются акцепторные комплексы  $(V_{Ga}-2H)^-$ .

Также до проведения исследований уже было установлено, что в полевых транзисторах на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возможно получить очень привлекательные статические вольт-амперные характеристики, поэтому были исследованы высокоомные буферы. Детальные исследования, проведённые в работе, показали, что для получения полуизолирующих буферных слоев целесообразней использовать легирование Fe. Также очень полезно для создания высокоомных буферных слоёв, компенсированных железом, использовать пленки HVPE, имеющие гораздо меньшую концентрацию остаточных доноров, чем объёмные кристаллы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ueda N. et al. Anisotropy of electrical and optical properties in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals // Appl Phys Lett. American Institute of Physics AIP, 1998. Vol. 71, № 7. P. 933.
2. Xia Z. et al. Metal/BaTiO<sub>3</sub>/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Heterojunction Diode with 5.7 MV/cm Breakdown Field // Appl. Phys. Lett. 2019. Vol. 115.
3. Guo D. et al. Review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based optoelectronic devices // Materials Today Physics. Elsevier, 2019. Vol. 11. P. 100157.
4. Higashiwaki M., Jessen G.H. Guest Editorial: The dawn of gallium oxide microelectronics // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2018. Vol. 112, № 6. P. 060401.
5. Ping L.K. et al. Properties and perspectives of ultrawide bandgap Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in optoelectronic applications // Chinese Journal of Physics. Elsevier, 2021. Vol. 73. P. 195–212.
6. Romanov A.E. et al. GALLIUM OXIDE: PROPERTIES AND APPLICATIONS A REVIEW // Rev. Adv. Mater. Sci. 2016. Vol. 44. P. 63–86.
7. TAMURA CORPORATION  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> | タムラ製作所 [Electronic resource]. URL: <https://www.tamuracorp.com/products/gao/index.html> (accessed: 10.01.2022).
8. Galazka Z. et al. Scaling-Up of Bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals by the Czochralski Method // ECS Journal of Solid State Science and Technology. The Electrochemical Society, 2017. Vol. 6, № 2. P. Q3007–Q3011.
9. Look D.C., Sizelove J.R. Dislocation Scattering in GaN // Phys Rev Lett. American Physical Society, 1999. Vol. 82, № 6. P. 1237.
10. Speck J.S., Rosner S.J. The role of threading dislocations in the physical properties of GaN and its alloys // Physica B Condens Matter. North-Holland, 1999. Vol. 273–274. P. 24–32.
11. Ghadi H. et al. Full bandgap defect state characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grown by metal organic chemical vapor deposition // APL Mater. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2020. Vol. 8, № 2. P. 021111.
12. Ghadi H. et al. Influence of growth temperature on defect states throughout the bandgap of MOCVD-grown  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2020. Vol. 117, № 17. P. 172106.
13. Neal A.T. et al. Incomplete Ionization of a 110 meV Unintentional Donor in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its Effect on Power Devices // Scientific Reports 2017 7:1. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 7, № 1. P. 1–7.

14. Ma N. et al. Intrinsic electron mobility limits in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing , 2016. Vol. 109, № 21. P. 212101.
15. Polyakov A.Y., Shchemerov I. v, Vasilev A.A. 1 GeV proton damage in beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Appl. Phys. 2021. Vol. 130. P. 185701.
16. Polyakov A Y et al. Pulsed fast reactor neutron irradiation effects in Si doped n-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. Vol. 53. P. 274001.
17. Polyakov A.Y. et al. Hole traps and persistent photocapacitance in proton irradiated beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films doped with Si // APL Mater. 2018. Vol. 6. P. 96102.
18. Polyakov A.Y. et al. Defects responsible for charge carrier removal and correlation with deep level introduction in irradiated  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing , 2018. Vol. 113, № 9. P. 092102.
19. Polyakov A.Y. et al. Defects at the surface of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by Ar plasma exposure // APL Mater. AIP Publishing LLCAIP Publishing, 2019. Vol. 7, № 6. P. 061102.
20. Polyakov A.Y. et al. Effects of Hydrogen Plasma Treatment Condition on Electrical Properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // ECS Journal of Solid State Science and Technology. The Electrochemical Society, 2019. Vol. 8, № 11. P. P661–P666.
21. Polyakov A.Y. et al. Hydrogen plasma treatment of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Changes in electrical properties and deep trap spectra // Appl Phys Lett. American Institute of Physics Inc., 2019. Vol. 115, № 3.
22. Polyakov A.Y. et al. Anisotropy of hydrogen plasma effects in bulk n-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J Appl Phys. American Institute of Physics Inc., 2020. Vol. 127, № 17.
23. Polyakov A.Y. et al. Crystal orientation dependence of deep level spectra in proton irradiated bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J Appl Phys. American Institute of Physics Inc., 2021. Vol. 130, № 3.
24. Polyakov Alexander et al. Electrical Properties, Deep Levels and Luminescence Related to Fe in Bulk Semi-Insulating  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped with Fe // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2019. Vol. 8, № 7. P. 3091–3096.
25. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I. v. Electrical properties of bulk semi-insulating beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe) // Appl. Phys. Lett. 2018. Vol. 113. P. 142102.
26. Galazka Z.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for wide-bandgap electronics and optoelectronics // Semiconductor Science and Technology. Institute of Physics Publishing, 2018. Vol. 33, № 11.
27. Polyakov A.Y. et al. Electrical Properties, Deep Trap and Luminescence Spectra in Semi-Insulating, Czochralski  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mg) // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2019. Vol. 8, № 7. P. 3019–3023.

28. Schroder Dieter. SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION. Third Edition. Tempe, AZ, USA: IEEE Press, A John Wiley and son, INC.
29. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Lee I.-H. Deep level transient spectroscopy in III-Nitrides: Decreasing the effects of series resistance // J. Vac. Sci. Technol. B. 2015. Vol. 33. P. 61203.
30. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) // Nucl Instrum Methods Phys Res B. 2010. Vol. 268, № 11–12. P. 1818–1823.
31. Ahmadi E., Oshima Y. Materials issues and devices of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J Appl Phys. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2019. Vol. 126, № 16. P. 160901.
32. Zuo Z., Li Y. Emerging Electrochemical Energy Applications of Graphdiyne // Joule. Cell Press, 2019. Vol. 3, № 4. P. 899–903.
33. Sharma R. et al. Diffusion of dopants and impurities in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. American Vacuum Society AVS, 2021. Vol. 39, № 6. P. 060801.
34. Kaur D., Kumar M. A Strategic Review on Gallium Oxide Based Deep-Ultraviolet Photodetectors: Recent Progress and Future Prospects // Adv Opt Mater. John Wiley and Sons Inc, 2021. Vol. 9, № 9.
35. Wang C. et al. To cite this article: Zbigniew Galazka // Semicond. Sci. Technol. 2018. Vol. 33. P. 113001.
36. Playford H.Y. et al. Structures of Uncharacterised Polymorphs of Gallium Oxide from Total Neutron Diffraction // Chemistry – A European Journal. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Vol. 19, № 8. P. 2803–2813.
37. Cora I. et al. The real structure of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its relation to  $\kappa$ -phase // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 11. P. 1509–1516.
38. Kaneko K. et al. Ultra-wide bandgap corundum-structured p-type  $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys for  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electronics // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2021. Vol. 118, № 10. P. 102104.
39. Marezio M., Remeika J.P. Bond Lengths in the  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Structure and the High-Pressure Phase of Ga<sub>2-x</sub>FexO<sub>3</sub> // J Chem Phys. American Institute of Physics AIP, 2004. Vol. 46, № 5. P. 1862.
40. Bermudez V.M. The structure of low-index surfaces of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Chem Phys. North-Holland, 2006. Vol. 323, № 2–3. P. 193–203.

41. Playford H.Y. et al. Characterization of structural disorder in  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2014. Vol. 118, № 29. P. 16188–16198.
42. Yoshioka S. et al. Structures and energetics of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs // Journal of Physics Condensed Matter. 2007. Vol. 19, № 34.
43. Xia X. et al. Hexagonal phase-pure wide band gap  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on 6H-SiC substrates by metal organic chemical vapor deposition // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2016. Vol. 108, № 20. P. 202103.
44. Åhman J., Svensson G., Albertsson J. A reinvestigation of  $\beta$ -gallium oxide // Acta Crystallogr C. Blackwell Munksgaard, 1996. Vol. 52, № 6. P. 1336–1338.
45. He H. et al. First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in its monoclinic and hexagonal phases. 2006.
46. Varley J.B. et al. Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 2012. Vol. 85, № 8.
47. Irmscher K. et al. Electrical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by the Czochralski method // J Appl Phys. American Institute of Physics/AIP, 2011. Vol. 110, № 6. P. 063720.
48. Nakai K. et al. Characterization of defects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals // Jpn J Appl Phys. Japan Society of Applied Physics, 2015. Vol. 54, № 5. P. 051103.
49. Aida H. et al. Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals by the edge-defined, film fed growth method // Jpn J Appl Phys. IOP Publishing, 2008. Vol. 47, № 11. P. 8506–8509.
50. Villora E.G. et al. Large-size  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals and wafers // J Cryst Growth. North-Holland, 2004. Vol. 270, № 3–4. P. 420–426.
51. Hoshikawa K. et al. Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals using vertical Bridgman method in ambient air // J Cryst Growth. North-Holland, 2016. Vol. 447. P. 36–41.
52. Gallium Oxide Substrates [Electronic resource]. URL: <https://www.kymatech.com/products-services/materials/ga2o3-related-iii2o3-materials/530-gallium-oxide-substrates> (accessed: 16.01.2022).
53. Miller R., Alema F., Osinsky A. Epitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\beta$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterostructures Growth for Power Electronics // IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2018. Vol. 31, № 4. P. 467–474.
54. Feng Z. et al. MOCVD homoepitaxy of Si-doped (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with superior transport properties // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2019. Vol. 114, № 25. P. 250601.

55. Lyons J.L. et al. Carbon as a shallow donor in transparent conducting oxides // *Phys Rev Appl*. American Physical Society, 2014. Vol. 2, № 6. P. 064005.
56. Alema F. et al. Fast growth rate of epitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by close coupled showerhead MOCVD // *J Cryst Growth*. North-Holland, 2017. Vol. 475. P. 77–82.
57. Vogt P., Bierwagen O. Reaction kinetics and growth window for plasma-assisted molecular beam epitaxy of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Incorporation of Ga vs. Ga<sub>2</sub>O desorption // *Appl Phys Lett*. AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2016. Vol. 108, № 7. P. 072101.
58. Ahmadi E. et al. Ge doping of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Applied Physics Express*. Japan Society of Applied Physics, 2017. Vol. 10, № 4. P. 041102.
59. Okumura H. et al. Systematic investigation of the growth rate of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(010) by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Applied Physics Express*. Japan Society of Applied Physics, 2014. Vol. 7, № 9. P. 095501.
60. Oshima T. et al. Carrier confinement observed at modulation-doped  $\beta$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction interface // *Applied Physics Express*. Japan Society of Applied Physics, 2017. Vol. 10, № 3. P. 035701.
61. Ahmadi E. et al. Schottky barrier height of Ni to  $\beta$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different compositions grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Semicond Sci Technol*. IOP Publishing, 2017. Vol. 32, № 3. P. 035004.
62. Oshima Y., VÍllora E.G., Shimamura K. Quasi-heteroepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on off-angled sapphire (0 0 0 1) substrates by halide vapor phase epitaxy // *J Cryst Growth*. Elsevier, 2015. Vol. 410. P. 53–58.
63. Konishi K. et al. Comparison of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as oxygen source for homoepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by halide vapor phase epitaxy // *J Cryst Growth*. North-Holland, 2018. Vol. 492. P. 39–44.
64. Murakami H. et al. Homoepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by halide vapor phase epitaxy // *Applied Physics Express*. Japan Society of Applied Physics, 2015. Vol. 8, № 1. P. 015503.
65. Mohamed H.F. et al. Recent progress in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> power devices // *Semicond Sci Technol*. IOP Publishing, 2016. Vol. 31, № 3. P. 034001.
66. Products | Novel Crystal Technology, Inc. [Electronic resource]. URL: <https://www.novelcrystal.co.jp/eng/products/> (accessed: 17.01.2022).
67. VÍllora Encarnación G. et al. Electrical conductivity and carrier concentration control in beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Si doping // *Appl Phys Lett*. 2008. Vol. 92, № 202120.

68. Varley J.B. et al. Oxygen vacancies and donor impurities in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl Phys Lett*. 2010. Vol. 97, № 14.
69. Lyons J.L. A survey of acceptor dopants for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Semicond Sci Technol*. 2018. Vol. 33, № 5. P. 05LT02.
70. Peelaers H. et al. Deep acceptors and their diffusion in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2019.
71. Ingebrigtsen M.E. et al. Iron and intrinsic deep level states in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl Phys Lett*. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2018. Vol. 112, № 4. P. 042104.
72. Varley J.B. et al. Hydrogenated cation vacancies in semiconducting oxides // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2011. Vol. 23, № 33.
73. Kalmann Frodason Y. Hybrid functional investigations of point defects in ZnO and-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2020.
74. Korhonen E. et al. Electrical compensation by Ga vacancies in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films // *Appl Phys Lett*. American Institute of Physics Inc., 2015. Vol. 106, № 24.
75. Islam M.M. et al. Chemical manipulation of hydrogen induced high p-type and n-type conductivity in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Scientific Reports* 2020 10:1. Nature Publishing Group, 2020. Vol. 10, № 1. P. 1–10.
76. McCluskey M.D. Point defects in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J Appl Phys*. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2020. Vol. 127, № 10. P. 101101.
77. Langørgen A. et al. Influence of heat treatments in H<sub>2</sub> and Ar on the E1 center in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J Appl Phys*. American Institute of Physics Inc., 2022. Vol. 131, № 11.
78. Lang D. v. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors // *J Appl Phys*. 1974. Vol. 45, № 7. P. 3023–3032.
79. Capan Ivana, Brodar Tomislav. Majority and Minority Charge Carrier Traps in n-Type 4H-SiC Studied by Junction Spectroscopy Techniques // *Electronic Materials*. 2022. Vol. 3. P. 115–123.
80. Tapiero M. et al. Photoinduced current transient spectroscopy in high-resistivity bulk materials: Instrumentation and methodology // *J Appl Phys*. 1988. Vol. 64, № 8. P. 4006–4012.
81. Li Jian V., Ferrari Giorgio. *Capacitance Spectroscopy of Semiconductors*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2018.
82. Polyakov A.Y. et al. Compensation and persistent photocapacitance in homoepitaxial Sn-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J Appl Phys*. American Institute of Physics Inc., 2018. Vol. 123, № 11.
83. Polyakov A.Y. et al. Deep level transient spectroscopy in III-Nitrides: Decreasing the effects of series resistance // *Journal of Vacuum Science & Technology B*,

- Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. American Vacuum Society, 2015. Vol. 33, № 6. P. 061203.
84. Weaver B.D. et al. Editors' Choice—On the Radiation Tolerance of AlGaIn/GaN HEMTs // ECS Journal of Solid State Science and Technology. The Electrochemical Society, 2016. Vol. 5, № 7. P. Q208–Q212.
  85. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I. v. Point defect induced degradation of electrical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by 10 MeV proton damage // Appl. Phys. Lett. 2018. Vol. 112. P. 32107.
  86. Zhang Z. et al. Deep level defects throughout the bandgap of (010) β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detected by optically and thermally stimulated defect spectroscopy // Appl Phys Lett. American Institute of Physics Inc., 2016. Vol. 108, № 5.
  87. Chikoidze E. et al. P-type β-gallium oxide: A new perspective for power and optoelectronic devices // Materials Today Physics. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 3. P. 118–126.
  88. Karjalainen A. et al. Split Ga vacancies and the unusually strong anisotropy of positron annihilation spectra in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys Rev B. American Physical Society, 2020. Vol. 102, № 19.
  89. Kim J. et al. Radiation damage effects in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials and devices // J Mater Chem C Mater. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 7, № 1. P. 10–24.
  90. Kuramata A. et al. Bulk crystal growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. SPIE-Intl Soc Optical Eng, 2018. P. 13.
  91. Makram-Ebeid S., Lannoo M. Quantum model for phonon-assisted tunnel ionization of deep levels in a semiconductor // PHYSICAL REVIEW. 1982. Vol. 8.
  92. Polyakov A.Y. et al. Electric field dependence of major electron trap emission in bulk β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Poole-Frenkel effect versus phonon-assisted tunneling // J Phys D Appl Phys. Institute of Physics Publishing, 2020. Vol. 53, № 30.
  93. Ganichev S.D. et al. Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61.
  94. Polyakov A.Y. et al. On the possible nature of deep centers in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Vacuum Science & Technology A. American Vacuum Society, 2023. Vol. 41, № 2. P. 023401.
  95. Zimmermann C. et al. Ti- and Fe-related charge transition levels in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2020. Vol. 116, № 7. P. 072101.
  96. Qin Y. et al. Hydrogen Centers in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory // ECS Journal of Solid State Science and Technology. IOP Publishing, 2019. Vol. 8, № 7. P. Q3103.

97. Ritter J.R. et al. Compensation and hydrogen passivation of magnesium acceptors in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl Phys Lett*. American Institute of Physics Inc., 2018. Vol. 113, № 5.
98. Yang J. et al. Inductively coupled plasma etch damage in (-201) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schottky diodes // *Appl Phys Lett*. American Institute of Physics Inc., 2017. Vol. 110, № 14.
99. Tetzner K. et al. Selective area isolation of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using multiple energy nitrogen ion implantation // *Appl Phys Lett*. American Institute of Physics Inc., 2018. Vol. 113, № 17.
100. Pearton S.J. et al. A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices // *Appl Phys Rev*. AIP Publishing LLC AIP Publishing , 2018. Vol. 5, № 1. P. 011301.
101. Montes J. et al. Deep level transient spectroscopy investigation of ultra-wide bandgap (2<sup>-</sup>01) and (001)  $\beta$  -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J Appl Phys*. American Institute of Physics Inc., 2020. Vol. 128, № 20.
102. Weiser P. et al. Structure and vibrational properties of the dominant O-H center in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl Phys Lett*. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2018. Vol. 112, № 23. P. 232104.
103. Ahn S. et al. Thermal Stability of Implanted or Plasma Exposed Deuterium in Single Crystal Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. The Electrochemical Society, 2017. Vol. 6, № 2. P. Q3026–Q3029.
104. Ahn S. et al. Deuterium incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl Phys Lett*. AIP Publishing LLC AIP Publishing , 2016. Vol. 109, № 24. P. 242108.
105. Sharma R. et al. Extraction of Migration Energies and Role of Implant Damage on Thermal Stability of Deuterium in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. The Electrochemical Society, 2017. Vol. 6, № 12. P. P794–P797.
106. Fowler W.B. et al. Trapping of multiple H atoms at the Ga(1) vacancy in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl Phys Lett*. AIP Publishing LLC AIP Publishing , 2020. Vol. 117, № 14. P. 142101.
107. Ingebrigtsen M.E. et al. Impact of proton irradiation on conductivity and deep level defects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *APL Mater*. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2018. Vol. 7, № 2. P. 022510.
108. Reinertsen V.M. et al. Anisotropic and trap-limited diffusion of hydrogen/deuterium in monoclinic gallium oxide single crystals // *Appl Phys Lett*. AIP Publishing LLC AIP Publishing , 2020. Vol. 117, № 23. P. 232106.
109. Karjalainen A. et al. Interplay of vacancies, hydrogen, and electrical compensation in irradiated and annealed n-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J Appl Phys*. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2021. Vol. 129, № 16. P. 165702.
110. Lany S. Defect phase diagram for doping of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *APL Mater*. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2018. Vol. 6, № 4. P. 046103.

111. Shah A.P., Bhattacharya A. Inductively coupled plasma reactive-ion etching of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Comprehensive investigation of plasma chemistry and temperature // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. American Vacuum Society, 2017. Vol. 35, № 4. P. 041301.
112. McGlone J.F. et al. Identification of critical buffer traps in Si  $\delta$ -doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MESFETs // *Appl Phys Lett*. American Institute of Physics Inc., 2019. Vol. 115, № 15.
113. Polyakov Y. Alexander et al. Defect States Determining Dynamic Trapping-Detrapping in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Field-Effect Transistors // *ECD J. Solid State Sci. Technol.* 2019. Vol. 8, № 7. P. 3013–3018.
114. Zimmermann C. et al. Formation and control of the E\*<sub>2</sub> center in implanted  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by reverse-bias and zero-bias annealing // *J Phys D Appl Phys*. IOP Publishing Ltd, 2020. Vol. 53, № 46.
115. Wong M.H. et al. Anomalous Fe diffusion in Si-ion-implanted  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its suppression in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transistor structures through highly resistive buffer layers // *Appl Phys Lett*. American Institute of Physics Inc., 2015. Vol. 106, № 3.
116. Ritter J.R. et al. Compensation and hydrogen passivation of magnesium acceptors in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl Phys Lett*. American Institute of Physics Inc., 2018. Vol. 113, № 5.
117. Markov A. v et al. Semi-insulating LEC GaAs as a material for radiation detectors: materials science issues // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2001. Vol. 466. 14–24 p.

**Список статей по теме диссертации, опубликованных в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science:**

1. A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, E.B. Yakimov, S.J. Pearton, Chaker Fares, Jiancheng Yang, Fan Ren, Jihyun Kim, P.B. Lagov, V.S. Stolbunov, **A.I. Kochkova**. Defects responsible for charge carrier removal and correlation with deep level introduction in irradiated  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Applied Physics Letters Applied Physics Letters// выпуск 9, том 13. – 2018. – номер статьи 092102.
2. A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, S.J. Pearton, Fan Ren, A.V. Chernykh, **A.I. Kochkova**. Electrical properties of bulk semi-insulating  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe) / Applied Physics Letters // выпуск 14, том 113. – 2018. – номер статьи 142102.
3. A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, E.B. Yakimov, S.J. Pearton, Fan Ren, A.V. Chernykh, D. Gogova, **A.I. Kochkova**. Electrical Properties, Deep Trap and Luminescence Spectra in Semi-Insulating, Czochralski  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mg) / ECS Journal of Solid State Science and Technology // выпуск 7, том 8. – 2019. – с. 3019-3023.
4. A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, E.B. Yakimov, **A.I. Kochkova**, A.N. Tereshchenko, S.J. Pearton. Electrical Properties, Deep Levels and Luminescence Related to Fe in Bulk Semi-Insulating  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped with Fe / ECS Journal of Solid State Science and Technology // Выпуск 7, том 8. – 2019. – с. 3091-3096.
5. A.Y. Polyakov, In-Hwan Lee, N.B. Smirnov, E.B. Yakimov, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, **A.I. Kochkova**, A.A. Vasile, F. Ren, P.H. Carey, S.J. Pearton. Hydrogen plasma treatment of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Changes in electrical properties and deep trap spectra / Applied Physics Letters // Выпуск 3, том 115. – 2019. – номер статьи 032101.
6. A.Y. Polyakov, In-Hwan Lee, N.B. Smirnov, E.B. Yakimov, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, **A.I. Kochkova**, A.A. Vasilev, P.H. Carey, F. Ren, David J. Smith, S.J. Pearton. Defects at the surface of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by Ar plasms exposure / APL Mater. // Том 7. – 2019. – номер статьи 061102.
7. A.Y. Polyakov, In-Hwan Lee, N.B. Smirnov, E.B. Yakimov, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, **A.I. Kochkova**, A.A. Vasile, A.S. Shiko, F. Ren, P.H. Carey, S.J. Pearton. Effects of hydrogen plasma treatment condition on electrical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ECS Journal of Solid State Science and Technology // Выпуск 11, Том 8. – 2019. – с. 661-666.
8. A.Y. Polyakov, In-Hwan Lee, Andew Miakonkikh, A.V. Chernykh, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, **A.I. Kochkova**, A.A. Vasile, S.J. Pearton. Anisotropy of hydrogen plasma

effects in bulk n-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Journal of Applied Physics // Выпуск 17, Том 127. – 2020. – номер статьи 175702.

9. A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasile, E.B. Yakimov, A.V. Chernykh, **A.I. Kochkova**, P.B. Lagov, Yu.S. Pavlov, O.F. Kukharchuk, A.A. Suvorov, N.S. Garani, In-Hwan Lee, Minghan Xian, Fan Ren, S.J. Pearton. Pulsed fast reactor neutron irradiation effects in Si doped n-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Journal of Physics D: Applied Physics // Выпуск 27, Том 53. – 2020. – номер статьи 274001.

10. A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasile, **A.I. Kochkova**, A.V. Chernykh, P.B. Lagov, Yu.S. Pavlov, V.S. Stolbunov, T.V. Kulevoy, I.V. Borzykh, In-Hwan Lee, Fan Ren, S.J. Pearton. Crystal orientation dependence of deep level spectra in proton irradiated bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Выпуск 3, Том 130. – 2021. – номер статьи 035701.

11. A.Y. Polyakov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasile, **A.I. Kochkova**, N.B. Smirnov, A.V. Chernykh, E.B. Yakimov, P.B. Lagov, Yu.S. Pavlov, E.M. Ivanov, O.G. Gorbatkova, A.S. Drenin, M.E. Letovaltseva, Minghan Xian, Fan Ren, Jihyun Kim, S.J. Pearton. 1 GeV proton damage in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Journal of Applied Physics // Выпуск 18, Том 130. – 2021. – номер статьи 185701.

12. A.Y. Polyakov, **A.I. Kochkova**, Amanda Langørgen, Lasse Vines, A.A. Vasile, I.V. Shchemerov, A.A. Romanov, S.J. Pearton. On the possible nature of deep centers in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Том 41. – 2023. – номер статьи 023401.

Основные глубокие центры в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Обозначение центра	Энергия активации	Природа центра	Комментарий	Ссылка на опубликованную статью
EX3	$E_c - 0,2$ эВ, $\sigma_n = 1,2 \cdot 10^{-19}$ см <sup>2</sup>	собственный точечный дефект	в EFG $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\bar{2}01$ ) после облучения протонами у поверхности	[10]
EX2/EX2*	$E_c - 0,25$ эВ, $\sigma_n = 4 \cdot 10^{-19}$ см <sup>2</sup>	Sn <sub>GaII</sub> акцептор	в EFG $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\bar{2}01$ ) и (010) после облучения протонами  в приповерхностной области	[10]
E8	$E_c - 0,28$ эВ $\sigma_n = 6 \cdot 10^{-18}$ см <sup>2</sup>	собственный точечный дефект или комплекс	после облучений протонами, нейтронами, альфа-частицами и обработки в водородной плазме EFG $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (010)	[1, 9]
EX1/ E1	$E_c - (0,45-0,6)$ эВ, $\sigma_n = 5,5 \cdot 10^{-15}$ см <sup>2</sup>	комплексом Si <sub>GaI</sub> -H или Sn <sub>Ga2</sub> -H  донор	в EFG $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\bar{2}01$ ) и (010) после облучения протонами  равномерно по толщине в выращенных HVPE $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> после облучении протонами, обработки H и отжига в H <sub>2</sub>	[1, 8, 10, 12]
E2*	$E_c - 0,75$ эВ $\sigma_n = 6,5 \cdot 10^{-15}$ см <sup>2</sup>	V <sub>Ga</sub> -V <sub>O</sub>	после облучений протонами, нейтронами, альфа-частицами и обработки в водородной плазме	[1, 6-11]
E2	$E_c - 0,8$ эВ $\sigma_n = 8,6 \cdot 10^{-15}$ см <sup>2</sup>	Fe <sub>GaII</sub> акцептор	SI $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe) UID EFG $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HVPE $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CZ $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg)	[1-12]
E3*	$E_c - (0,95-1,05)$ эВ, $\sigma_n = 3,5 \cdot 10^{-14}$ см <sup>2</sup>	комплекс с собственными точечными дефектами	наблюдается в выращенных пленках, после облучения протонами, нейтронами, альфа-частицами и обработки в водородной и аргоновой плазме, отжигается после 550 °C	[1, 5, 6, 7, 9 -11]

E3	$E_c - 1,05 \text{ эВ}$ , $\sigma_n = 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2}$	$\text{Ti}_{\text{GaII}}$ донор	UID EFG $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ( $\bar{2}01$ )	[8, 10, 12]
E4*	$E_c - 1,2 \text{ эВ}$ $\sigma_n = 5,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$	собственный точечный дефект	вводится при облучении протонами, нейтронами и альфа-частицами HVPE $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	[1, 3, 9, 11]
E5	$E_c - 1,35 \text{ эВ}$ , $\sigma_n = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}$	собственный точечный дефект	вводится при облучении альфа-частицами HVPE $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	[1, 3, 9]
	$E_v + 1,06 \text{ эВ}$	Mg акцептор	CZ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Mg)	[3]
	2,3 эВ	$V_{\text{Ga}}^i$ акцептор	обладает барьером для захвата электронов, содержится в исходных образцах, часто наблюдается после обработок и облучений	[1-12]
	3,1 эВ	$V_{\text{Ga}}$ акцептор	содержится в исходных образцах, часто наблюдается после обработок и облучений	[1-12]