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

На правах рукописи

Васильев Антон Андреевич

Глубокие центры в оксиде галлия различных полиморфов

Специальность 1.3.11 —
«Физика полупроводников»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, профессор
Поляков Александр Яковлевич

Москва — 2025

Оглавление

Стр.

Введение 4

Глава 1. Аналитический обзор литературы 12
1.1 Полиморфизм Ga_2O_3, электрические свойства и рост полиморфов 13
1.1.1 Зонная структура полиморфов Ga_2O_3 17
1.1.2 Рост и технология Ga_2O_3 18
1.1.3 Точечные дефекты и глубокие уровни в Ga_2O_3 30
1.2 Место оксида галлия в контексте приборов электроники 44
1.2.1 Выпрямители на основе барьеров Шоттки 47
1.2.2 Выпрямители на основе гетеропереходов 53
1.2.3 Транзисторы 55
1.2.4 Солнечно-слепые фотодетекторы 58
1.3 Мотивация исследования 60

Глава 2. Методы исследования глубоких уровней в широкозонных полупроводниках 61
2.1 Решение уравнения непрерывности для глубоких уровней 61
2.1.1 Термические захват и выброс носителей с глубокого уровня 62
2.1.2 Оптические процессы захвата и выброса носителей с глубокого уровня 64
2.2 Методы характеризации глубоких центров 64
2.2.1 Спектроскопия адмиттанса 67
2.2.2 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней 73
2.2.3 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней с преобразованием Лапласа 76
2.2.4 Метод фотоемкости 80
2.2.5 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней с оптическим заполнением 82
2.2.6 Оптическая спектроскопия глубоких уровней 85
2.2.7 Термо-стимулированный ток 86
2.2.8 Фото-электрическая релаксационная спектроскопия 88
2.2.9 Токовая релаксационная спектроскопия глубоких уровней 91

Глава 3. Результаты исследований глубоких уровней в полиморфах Ga_2O_3 94
3.1 Исследование ГУ в β-Ga_2O_3 94
3.1.1 ГУ в эпитаксиальном и объемном β-Ga_2O_3 94
3.1.2 Результаты исследования ГУ в β-Ga_2O_3 105
3.2 Глубокие уровни в метастабильных полиморфах Ga_2O_3 110
3.2.1 Исследование ГУ в α-Ga_2O_3 110
3.2.2 Исследование ГУ в κ-Ga_2O_3 122
3.2.3 Исследование ГУ в γ-Ga_2O_3 132

Глава 4. Приборные структуры на основе полиморфов Ga_2O_3 и влияние глубоких центров на их характеристики 137
4.1 Сравнение барьеров Шоттки и гетеропереходов на β-Ga_2O_3 137
4.2 Радиационная чувствительность барьеров Шоттки на основе γ-Ga_2O_3 142
4.3 Коллапс тока в транзисторных структурах на β-Ga_2O_3 145
4.4 Формирование двумерного дырочного газа в системе AlN/κ-Ga_2O_3 149
4.5 Длинные времена нарастания и спада фототока в фотодетекторах на основе α-Ga_2O_3 151

Заключение 156

Словарь терминов 158

Список литературы 159

Приложение А. Полный вывод уравнений для РСГУ 184

Приложение Б. Опередение температурной зависимости сечения захвата в β-Ga_2O_3 186

Введение

Классические полупроводниковые материалы, такие как кремний (Si) и германий (Ge), традиционно использовались в силовых устройствах, включая выпрямители и транзисторы, благодаря их технологической и экономической доступности. Однако ограничения по максимально выдерживаемым напряженностям электрических полей и достаточно низким температурам работы устройств, присущие Si и Ge, стимулировали поиск альтернатив, способных удовлетворить возросшие требования к характеристикам, надежности и эффективности силовых компонентов [1; 2].

Развитие технологий и глобальный рост энергетического сектора, аэрокосмической и автомобильной промышленности сыграли ключевую роль в переходе к материалам с улучшенными рабочими характеристиками. В этом контексте, в 1980 — начале 1990-х годов, широкозонные полупроводники, такие как нитрид галлия (GaN) и карбид кремния (SiC), привлекли значительное внимание исследователей и инженеров как альтернатива [1; 3; 4], которая с начала 2010-х годов начала вытеснять кремниевую силовую электронику, особенно в областях, связанных с преобразованием постоянного и переменного тока, инверторами и импульсными источниками питания [1; 3; 4].

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в области силовой электроники за счет перехода на широкозонные материалы, исследовательское сообщество продолжает поиски материалов с еще более высокими предельными характеристиками. На сегодняшний день одним из наиболее перспективных кандидатов для следующего поколения силовых устройств, наряду с нитридом алюминия (AlN) и алмазом (C), считается оксид галлия (β-Ga_2O_3), представляющий собой ультраширокозонный полупроводник.

Ключевым фактором, определяющим интерес к Ga_2O_3, является его крайне высокое значение пробивного поля – 8 МВ/см [5], что в 2-3 раза выше, чем у GaN и SiC. Это напрямую отражается на основных характеристиках: выпрямители и транзисторные структуры на Ga_2O_3 уже сейчас превосходят аналогичные устройства на GaN и SiC по передаваемой мощности и пробивным напряжениям. Кроме того, Ga_2O_3 обладает преимуществом с точки зрения технологии получения объемных монокристаллов, что открывает путь

к потенциальному снижению себестоимости подложек и, соответственно, к удешевлению всей технологии [5].

Также бинарный Ga_2O_3 проявляет полиморфизм, и на данный момент, помимо наиболее изученного стабильного β-полиморфа, потенциальный интерес представляют метастабильные: α-полиморф с симметрией корунда [6], который возможно выращивать на дешевых сапфировых подложках, что позволит еще сильнее снизить себестоимость технологии устройств на Ga_2O_3 [7]; κ-полиморф, сегнетоэлектрик [8], который может быть использован в транзисторных структурах с поляризационным легированием [9]; γ-полиморф, кубическая фаза с высокой концентрацией стехиометрических вакансий и высокой теоретической радиационной стойкостью [10].

Решение проблем технологии и изучения свойств дефектов в GaN и SiC начиналось в 1980-х годах, и только спустя 30-40 лет началась коммерциализация устройств на основе этих материалов. Сейчас на аналогичной стадии находится и Ga_2O_3, и результаты исследований должны либо подтвердить перспективность данного материала, либо определить ключевые проблемы технологии. На текущий момент ключевыми проблемами являются отсутствие легирования p-типа из-за отсутствия мелких акцепторов и низкая теплопроводность Ga_2O_3. Тем не менее первая проблема решается созданием гетеропереходов с p-тип оксидами (NiO, PtO_2 и др.) [11], а проблемы с отводом тепла возможно удастся решить с помощью технологии flip-chip [11].

Но прежде чем решать проблемы приборов, необходимо уделить особое внимание вопросу дефектообразования и глубоких уровней, которые оказывают критическое влияние на характеристики материалов: уровень легирования и его компенсация, дефектообразование при имплантации, влияние на времена жизни носителей заряда и их диффузионные длины. Все это, в свою очередь, будет отражаться на характеристиках приборов: коллапс тока в транзисторах, долгие времена восстановления обратного тока в диодах и долгие времена нарастания и спада фототока в фотодетекторах.

Несмотря на большой опыт научного сообщества в изучении свойств точечных дефектов в полупроводниковых материалах предыдущего поколения, для Ga_2O_3 и его полиморфов эта проблема стоит особенно остро. Исследователи впервые сталкиваются с изучением свойств дефектов в бинарном материале с такой низкой (моноклинной) сингонией [5]. Это означает, что одних только неэквивалентных вакансий в материале будет пять ($2V_{Ga}+3V_O$) [12], не говоря

уже о их комплексах с другими собственными и посторонними дефектами. Тем не менее появляются современные DFT+U подходы, которые лучше справляются с предсказанием свойств дефектов и создаваемых ими глубоких уровней [13].

Такие трудности с точечными дефектами и изучением их свойств выводят на передний план важность экспериментальных методов исследования глубоких уровней в материалах, особенно на начальных этапах становления технологии Ga_2O_3. Это означает, что исследования электрических и оптических свойств глубоких уровней необходимо проводить для кристаллов и пленок в широком диапазоне легирования и компенсации, изучать их свойства после различных облучений и обработок, исследовать пленки, выращенные различными методиками. Это необходимо для установления природы дефектов, создающих глубокие уровни (ГУ), и для понимания их влияния на свойства материалов и приборов.

Таким образом, несмотря на уникальные физические параметры и технологические перспективы, коммерциализация силовой и солнечно-слепой электроники на Ga_2O_3 и его полиморфах требует решения фундаментальных задач, связанных с поисковыми исследованиями дефектов и глубоких уровней, влиянием ГУ на электрооптические параметры материала и характеристики приборов. Необходимость таких исследований диктуется перспективностью Ga_2O_3 в динамически развивающейся области силовой и оптоэлектроники.

Исследования в рамках диссертационной работы были проведены на кафедре «Полупроводниковой электроники и физики полупроводников» в лаборатории «Ультраширокозонных полупроводников» на базе НИТУ МИСИС, в рамках исполнения обязательств по следующим проектам:

1. грант Мин. науки и высшего образования № 075-15-2022-1113 «Новые радиационные явления в оксиде галлия и их применение в радиационных приборах» (2022-2024 гг.);
2. грант РНФ № 19-19-00409 «Исследование электрически активных точечных и протяженных дефектов в новом широкозонном полупроводнике α- и β-Ga_2O_3, гетероструктурах и мембранах на их основе» (2019-2021 гг.);
3. грант НИТУ МИСИС № К2А-2018-051 «Исследование электрических характеристик и спектров глубоких центров в кристаллах и эпитаксиальных пленках Ga_2O_3, влияющих на характеристики приборных структур» (2018-2020 гг.).

Настоящая диссертационная работа изложена и структурирована исходя из принципа максимальной полноты, где каждый раздел содержит необходимые теоретические положения, методические подходы и результаты в максимально возможном для диссертации объеме, при этом структура работы выстроена от фундаментальных понятий к частным и сложным вопросам, что способствует поступательному раскрытию материала и обеспечивает его автономность.

Целью данной работы является изучение и систематизация знаний об электрически активных дефектах, формирующих глубокие центры в полиморфах Ga_2O_3, а также анализ их влияния на характеристики приборов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Определить применимость методов исследования глубоких уровней в контексте широкозонных материалов.
2. Изучить природу глубоких центров в различных полиморфах Ga_2O_3.
3. Исследовать влияние глубоких уровней на электрические, оптические и рекомбинационные свойства β-, α-, κ- и γ-полиморфа Ga_2O_3.
4. Оценить влияние условий роста, легирования и внешних факторов (например, радиационного облучения, обработки в водородной плазме) на формирование глубоких центров и их свойства.
5. Исследовать влияние глубоких уровней на характеристики ключевых приборных структур, таких как диоды Шоттки, транзисторные структуры и фотодетекторы, на основе Ga_2O_3.

Научная новизна:

1. Впервые получены данные о свойствах (энергии активации, сечения захвата и концентрации) глубоких уровней в α-, κ- и γ-полиморфах Ga_2O_3.
2. Исследования показали, что радиационная стабильность гетеропереходов NiO/β-Ga_2O_3 ниже, чем у Ni/β-Ga_2O_3 барьеров Шоттки.
3. Созданные барьеры Шоттки Ni/γ-Ga_2O_3 продемонстрировали высокую радиационню стабильность при облучении 1,1 МэВ протонами с флюенсом $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Коэффициент выпрямления после облучения для Ni/γ-Ga_2O_3 увеличился с $1{,}6 \cdot 10^2$ до $1{,}2 \cdot 10^3$, в то время как для β-Ga_2O_3 выпрямление полностью исчезло.
4. Определен глубокий уровень, ответственный за величину коллапса тока в 23 % в полевых транзисторах на основе отщепленных нанопленок,

от объемного β-Ga_2O_3. Уменьшение концентрации дефекта, связанного с акцепторной примесью железа, приведет к уменьшению эффекта коллапса тока.

5. Предложенная в работе феноменологическая модель объясняет эффект аномально высокой фотопроводимости, а также описывает медленные процессы нарастания и спада фототока в образце фотодетектора на основе α-Ga_2O_3. Эта модель может способствовать лучшему пониманию физических процессов в солнечно-слепых фотодетекторах на основе Ga_2O_3.

Практическая значимость данной работы заключается в возможности применения ее результатов для разработки и оптимизации силовых и оптоэлектронных приборов на основе Ga_2O_3:

1. Несмотря на относительно низкую радиационную стабильность гетеропереходов NiO/β-Ga_2O_3, выпрямители на их основе показали значительно более высокие пробивные напряжения (750 В), чем у выпрямителей на основе барьеров Шоттки Ni/β-Ga_2O_3 (450 В), что делает их применение перспективными в силовой электронике в условиях низкого ионизирующего воздействия.
2. Полученные барьеры Шоттки на основе γ-Ga_2O_3 обладают высокой радиационной стабильностью и потенциально могут быть использованы в условиях, предполагающих воздействие значительных потоков высокоэнергетических частиц, как тех, что встречаются в космосе или в ядерных реакторах.
3. Солнечно-слепые фотодетекторы на основе α-Ga_2O_3 обладают аномально высокими фоточувствительностями и потенциально могут быть использованы в УФ-фотонике, при решении проблем с долгими временами нарастания и спада фотосигнала.

Методология и методы исследования. В данной работе использовались результаты методов рентгеноструктурного анализа в высоком разрешении для индетификации полиморфов. Для изучения основных электрических параметров выращенных структур применялись стандартные методы исследования п/п структур (ВАХ, ВФХ и т.д.) и методов для изучения глубоких центров, (спектроскопия адмиттанса, РСГУ, Токовый-РСГУ, метод фотоемкости и т.д.). Были учтены особенности применения данных методик в контексте широкозонных полупроводников.

Облучения материалов и приборов были проведены на базе Объединенного института ядерных исследований (НИИ ОИЯИ, Дубна, Россия).

Коммерческие образцы β-Ga_2O_3, использованные в данной работе, были приобретены у «Novel Crystals» и у группы В.И. Николаева из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Пленки эпитаксиального α- и κ-Ga_2O_3 также были получены у группы В.И. Николаева. Образцы γ-полиморфа были получены в результате совместной научной деятельности с университетом Осло. Транзисторная структура на β-Ga_2O_3 была получена у группы проф. Джихен Кима из Сеульского национального университета.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Выпрямители на основе гетеропереходов NiO/β-Ga_2O_3, в сравнении с Ni/β-Ga_2O_3 барьерами Шоттки, демонстрируют более высокие пробивные напряжения (750 В против 450 В), но более низкую радиационную стабильность, выраженную в уменьшении коэффициента выпрямления $9{,}2 \cdot 10^8 \rightarrow 1{,}8 \cdot 10^6$ для гетероперехода и отсутствии изменений $10^{10} \rightarrow 10^{10}$ для барьера Шоттки до и после облучения 1,1 МэВ протонами с флюенсом $2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$. Высокие пробивные напряжения гетеропереходов относительно барьеров Шоттки обусловлены оттеснением области высоких полей от поверхности образца и частичной функцией p-NiO как полевой платы. Низкая радиационная стабильность гетеропереходов обусловлена ростом последовательного сопротивления, связанного с ростом сопротивления p-NiO. Сопротивление этих слоев восстанавливается при отжиге 673 К в течении 30 минут.
2. Барьеры Шоттки, полученные на проводящих слоях γ-Ga_2O_3 обладают высокой радиационной стабильностью, в сравнении с Ni/β-Ga_2O_3 барьерами Шоттки. Так, облучение протонами с энергией 1,1 МэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ приводит к полной потере выпрямления в диоде Шоттки на Ni/β-Ga_2O_3 (коэффициент выпрямления упал $6{,}7 \cdot 10^6 \rightarrow 0$), а для Ni/γ-$Ga_2O_3$ коэффициент выпрямления вырос с $1{,}6 \cdot 10^2 \rightarrow 1{,}2 \cdot 10^3$. Наблюдаемый рост коэффициента выпрямлениия для Ni/γ-Ga_2O_3 обусловлен уменьшением последовательного сопротивления, связаного с введением облучением дополнительных н.з. со скоростями введения $R_c = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ см$^{-1}$. Исчезновение выпрямления в Ni/β-Ga_2O_3 обусловлено полной компенсацией облучением слоев β-Ga_2O_3.

3. Установлено сильное влияние глубоких уровней E2 на эффект коллапса тока в полевых транзисторах на основе нанопленок β-Ga_2O_3, выращенных методом Степанова. Данные уровни связанны с дефектом Fe_{Ga2} и ответственны за наблюдаемый коллапс тока порядка 20 % в таком транзисторе на основе нанопленок отщепленных от объемного материала, выращенного методом Степанова.
4. Эффект высокой фоточувствительности в исследуемом фотодетекторе на основе α-Ga_2O_3 достигается механизмом рециклинга за счет эффективного увеличения времени жизни электронов вследствие прилипания дырок на глубоких акцепторных уровнях. Долгие времена нарастания фототока связаны с временами заполнения уровней прилипания, а долгие времена спада фототока освобождением носителей с центров прилипания.

Достоверность полученных результатов роста полиморфов обеспечивается использованием данных рентгеноструктурного анализа в высоком разрешении, выполненного при участии профильных специалистов. Результатов спектроскопии дефектов в материалах обеспечена использованием широкого спектра комплементарных методик (емкостных и токовых методов с оптическим и с электрическим заполнением). Результаты находятся в соответствии с результатами, полученными другими научными группами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на:

1. Observation of Temperature-Dependent Capture Cross-Section for Main Deep-Levels in β-Ga_2O_3 / **A. A. Vasilev**, A.I. Kochkova, A.Y. Polyakov, A.A. Romanov, N.R. Matros, L.A. Alexanyan, I.V. Shchemerov, S. J. Pearton // The 11th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS 2024). — 2024.
2. Определение температурной зависимости сечения захвата на глубокие уровни в β-Ga_2O_3 / **А. Васильев**, А. Кочкова, А. Поляков, А. Романов, Н. Матрос, Л. Алексанян, И. Щемеров, С. Пиртон // XVI Российская конференция по физике полупроводников (РКФП-XVI). — 2024.
3. Effect of 1 MeV Protons Irradiation on Electrical Properties of 80-μm-thick κ-Ga_2O_3 Film Grown by HVPE on GaN/SapphireTemplate / A.Polyakov, V.Nikolaev, A.Pechnikov, E.Yakimov, I.Shchemerov, **A. Vasilev**, A. Kochkova, A. Chernykh, I.-H. Lee, S. Pearton // Compound Semiconductor Week 2023 (CSW 2023). — 2023.

4. Thick κ(ε)-Ga_2O_3 Sn-doped Films Prepared by HVPE on GaN/Sapphire Templates and by ELOG on Sapphire / V. Nikolaev, A. Polyakov, I.-H. Lee, A. Pechnikov, A. Chikiryaka, M. Sheglov, A. Kochkova, **A. Vasilev**, I. Shchemerov, S. Pearton // Compound Semiconductor Week 2023 (CSW 2023). — 2023.

Личный вклад. Автором самостоятельно был выполнен цикл исследований глубоких уровней в различных полиморфах Ga_2O_3, включая планирование экспериментов, проведение измерений и анализ полученных данных, написание и публикация научных статей, представление докладов на конференциях по результатам исследований. Кроме того, автор разработал алгоритмы для реализации Лаплас РСГУ, предложил подход к анализу профилей концентрации глубоких уровней, а также разработал модель для определения параметров температурной зависимости сечения захвата носителей на глубокие уровни в рамках модели многофононной эмиссии. Были написаны программы для реализации некоторых методик измерений, права на данные программы охраняются свидетельством о регистрации программ для ЭВМ.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 28 публикациях, 24 из которых изданы в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 4 — в тезисах докладов. Зарегистрированы 5 программ для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 2 приложений. Полный объём диссертации составляет 192 страницы, включая 95 рисунков и 14 таблиц. Список литературы содержит 220 наименований.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

Бинарный полупроводник — оксид галлия (III) (β-Ga_2O_3) рассматривается научным сообществом как потенциальный кандидат для применения в силовой и оптоэлектронике нового поколения. Это внимание обусловлено следующими параметрами материала: ширина запрещённой зоны – 4,8 эВ, высокие пробивные поля – 8 МВ/см, а также высокая скорость насыщения электронов – $2 \cdot 10^7$ см/с [5]. Эти значения либо превосходят, либо не уступают аналогичным параметрам широкозонных полупроводников предыдущего поколения (GaN и SiC) и сопоставимы с характеристиками других ультраширокозонных материалов (AlN и алмаза). Основные параметры материалов силовой электроники приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Сравнение основных полупроводниковых материалов силовой электроники [14]

Параметр	**Si**	**SiC**	**GaN**	**AlN**	**β-Ga_2O_3**	**Алмаз**
E_g, эВ	1,1	3,3	3,4	6,2	4,8	5,0
E_{crit}, МВ/см	0,3	2,8	3,3	12,0	8,0	10,0
μ_n, см^2/(В·с)	1450	800	440	400	250	2000
v_{sat}, (10^7см/с)	1,0	2,0	2,0	1,7	2,0	2,1
κ_{th}, Вт/(м·К)	150	370	130	320	27	2000
Собственные подложки (да/нет)	Да	Да	Нет	Нет	Да	Нет
Диаметр подложек, дюймы	12	6	4	2	4	2
Условная стоимость	★☆☆ ☆☆	★★☆ ☆☆	★★★ ☆☆	★★★ ★☆	★★★* ☆☆	★★★ ★★

* условная стоимость подложек на момент составления лит. обзора

Использование Ga_2O_3 в приборах позволит преодолеть теоретические пределы GaN и SiC по пробивным напряжениям и сопротивлению во включенном

состоянии в силовых устройствах, а также повысить фоточувствительность в солнечно-слепой оптоэлектронике (см. раздел 1.2).

Оксид галлия обладает редким среди ультраширокозонных полупроводников преимуществом: его можно выращивать как эпитаксиальными, так и объемными методами (см. раздел 1.1.2). В настоящее время стоимость 4-дюймовых подложек составляет порядка 6000$, что вдвое ниже, чем у GaN – 13000$ [15]. Наличие дешёвых сапфировых подложек открывает возможности для создания приборов на основе других полиморфов оксида галлия [7].

Следующие разделы данной главы направлены на систематическое рассмотрение ключевых аспектов и особенностей Ga_2O_3, а именно: полиморфизма оксида галлия, технологии роста полиморфов, свойств основных точечных дефектов и применения оксида галлия в контексте устройств.

1.1 Полиморфизм Ga_2O_3, электрические свойства и рост полиморфов

Про полиморфизм Ga_2O_3 было известно давно, еще в 1952 году Рой и другие [16], исследуя порошки оксида галлия и их фазовые переходы, собрали результаты для фазовых превращений растворов стабильного (β) и 4 метастабильных ($\alpha, \kappa, \gamma, \delta$) полиморфов (см. рисунок 1). Данные результаты оказались полезными в дальнейшем и ожидали момента решения технологических проблем с ростом объемных монокристаллов оксидов при высоких температурах и первых попыток эпитаксиального роста оксида галлия.

Сейчас такие проблемы отчасти решены, о чем подробно изложено в разделах 1.1.2.1 и 1.1.2.2. На данный момент опубликовано огромное количество работ по оксиду галлия, в том числе и теоретических. Подтверждена практическая возможность роста каждого из полиморфов, определен порядок стабильности системы полиморфов $\beta > \kappa > \alpha > \gamma$ [6]. Суммарные данные по полиморфам, методам их получения представлены в таблице 2. Уровень технологии для каждого из полиморфов подробнее описан в разделах ниже.

β-Ga_2O_3. Термически стабильным полиморфом оксида галлия является моноклинный β-Ga_2O_3 и представляет собой бинарное соединение, которое

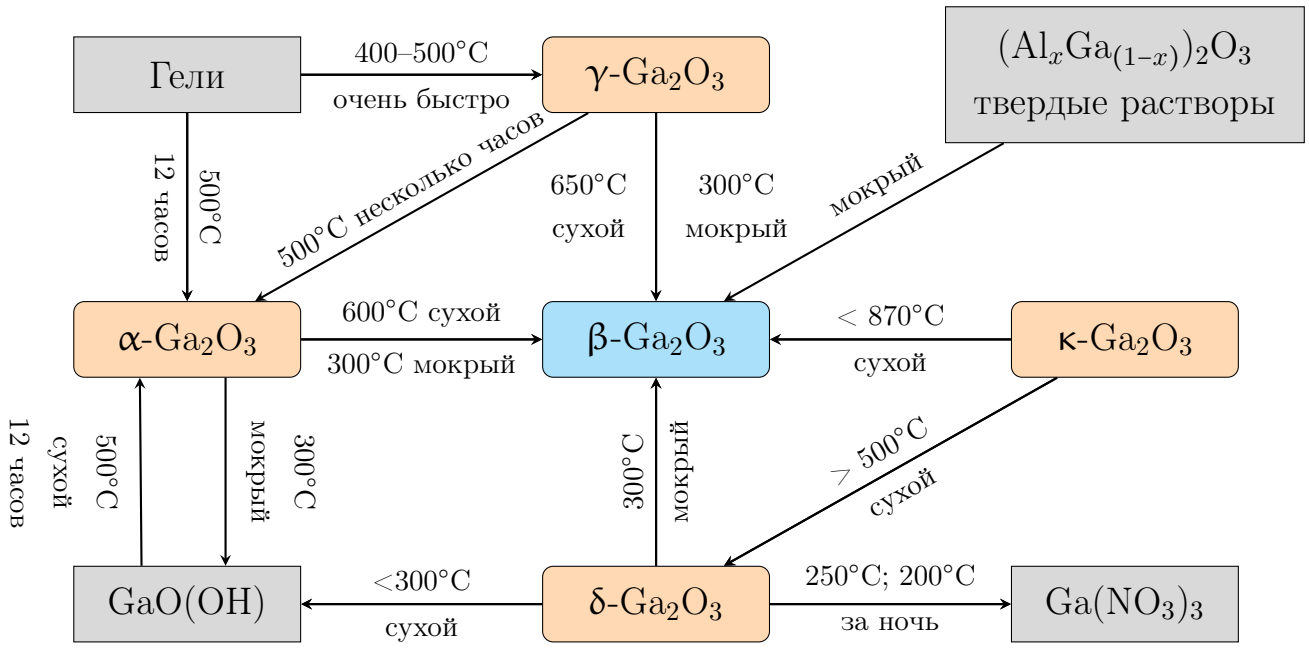


Рисунок 1 — Схема конверсии основных полиморфов оксида галлия [16; 17]

при температуре 1800 °C кристаллизуется в моноклинной пространственной группе C2/m (рисунок 2а).

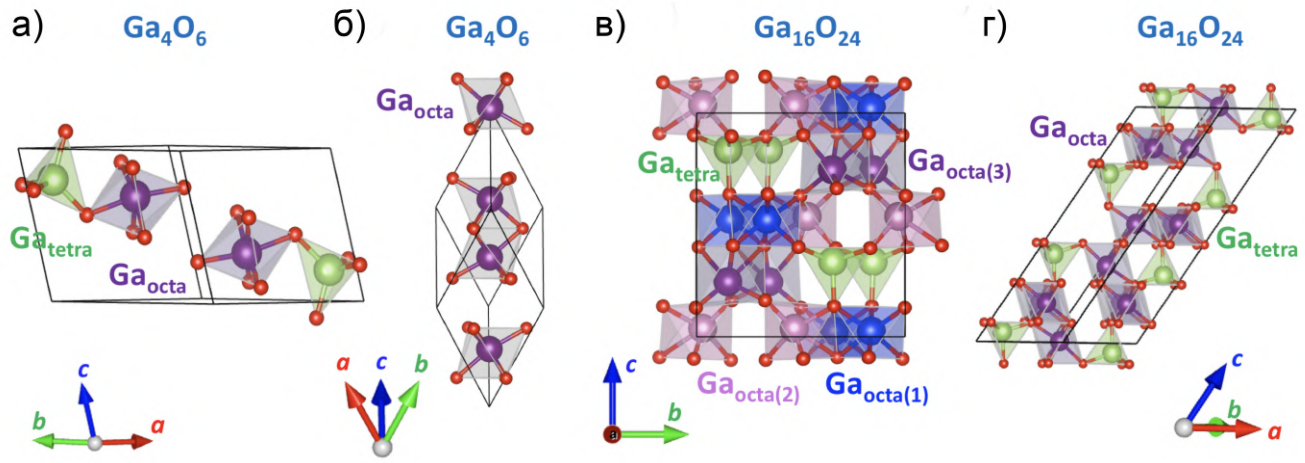


Рисунок 2 — Примитивные ячейки различных полиморфов Ga_2O_3 и основные неэквивалентные позиции для катионов: (а) β-Ga_2O_3, (б) α-Ga_2O_3, (в) κ-Ga_2O_3 и (г) γ-Ga_2O_3 [6; 18—20]

Для данной сингонии существует две неэквивалентных позиции Ga^{3+}: в первой (Ga1) позиции, атом Ga^{3+} связан с четырьмя атомами O^{2-}, образуя тетраэдры GaO_4, которые делят углы с семью октаэдрическими позициями GaO_6 и углы с двумя тетраэдрами GaO_4. Углы разориентации октаэдров варьируются в пределах 56–64°; во второй Ga2 позиции атом Ga^{3+} связан с шестью атомами O^{2-}, формируя GaO_6-октаэдры, которые имеют общие углы с семью

Таблица 2 — Сравнения свойств и технологии полиморфов β-Ga_2O_3 исследуемых в данной работе

Полиморф	**Структура**	**Запрещенная зона, эВ**	**Теплопроводность, Вт/(м·К)**	**Методы получения**	**Уровень приборов**
β	C2/m	4,85	20	EFG, VB, CZ, OCCC, HVPE, Mist-CVD, MBE, MOCVD	-диоды Шоттки*; -гетеровыпрямители*; -полевые транзисторы*; -фотодетекторы.
α	$R\bar{3}c$	5,2	10	HVPE (+ELOG), Mist-CVD, MBE	-диоды Шоттки; -полевые транзисторы; -фотодетекторы*.
κ	$Pna2_1$	4,6	4	HVPE (+ELOG), MOCVD, MBE, Mist-CVD	-диоды Шоттки*; -фотодетекторы.
γ	$Fd\bar{3}m$	4,5	–	MBE, PLD	-диоды Шоттки*.

* результат получен/исследован в рамках данной работы.

соответствующими GaO_4-тетраэдрами и грани с четырьмя соответствующими GaO_6-октаэдрами. Расстояния между связями Ga–O варьируются в пределах 1,94–2,08 Å (см. рисунок 2а) [6; 19; 21].

Также атомы O занимают неэквивалентных O^{2-}-позиции: в первой (O1) и второй (O2) позиции O^{2-} связан с тремя атомами Ga^{3+}; в третьей (O3) позиции O^{2-} связан с четырьмя атомами Ga^{3+}, образуя смесь искаженных угловых и краевых OGa_4-тетраэдров (см. рисунок 2а) [6; 19—22].

α-Ga_2O_3. Одним из метастабильных полиморфов оксида галлия является тригональный α-Ga_2O_3, кристаллизующийся в пространственной группе $R\bar{3}c$, переходящий в β-полиморф при температурах около 600 °C (см. рисунок 1). α-Ga_2O_3 имеет структуру типа корунда. Ga^{3+} связан с шестью атомами

O^{2-}, образуя набор разупорядоченных GaO_6-октаэдров. Углы разупорядочения октаэдров варьируются в пределах 48–61°. O^{2-} связан с четырьмя эквивалентными Ga^{3+} атомами, формируя смесь OGa_4 тригональных пирамид (рисунок 2б) [6; 20].

κ-Ga_2O_3. Изначально данный полиморф ошибочно причислили к гексогональной сингонии, присвоив ему литеру «ε». Это произошло из-за особенностей роста κ-Ga_2O_3 на несобственных подложках – этот полиморф рос 120°-вращательными нанодоменами [8]. Подробнее о росте данного полиморфа изложено в разделе 1.1.2.

κ-полиморф кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pna2_1$ (см. рисунок 3), а фазовый переход в β-фазу происходит при температурах примерно 870 °C. Существует 4 неэквивалентных позиции Ga (три октоэдрические GaO_6 со слабой разницей в длинах связей Ga-O, и еще одна тетраидрическая GaO_4) (рисунок 2в) [6; 20].

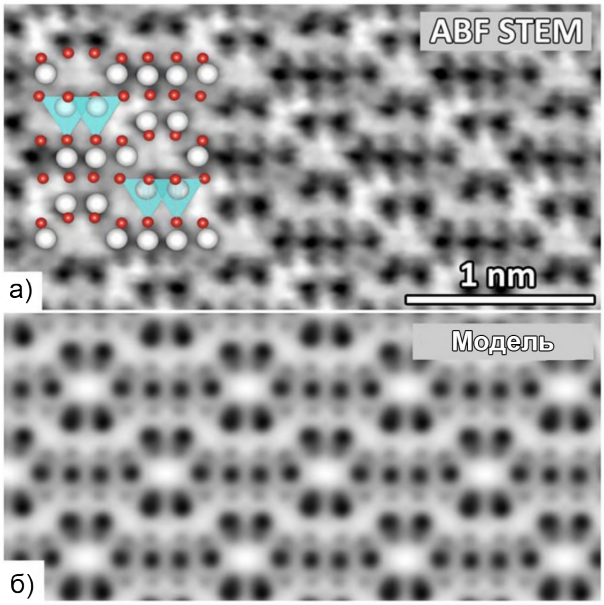


Рисунок 3 — Изображение с просвечивающего микроскопа для (а) HVPE эпитаксиальных слоев κ-Ga_2O_3, полученных с применением латерального заращивания, и (б) симуляция для структуры κ-полиморфа [23]

γ-Ga_2O_3. Также оксид галлия может кристаллизоваться в кубической сингонии с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и переходить в β-фазу при 650 °C

(см. рисунок 4). У γ-Ga_2O_3 с решеткой дефектной шпинели есть две неэквивалентные позиции Ga^{3+} в октоэдрической и две в тетраэдрической пустоте (рисунок 2г) [6; 20; 24].

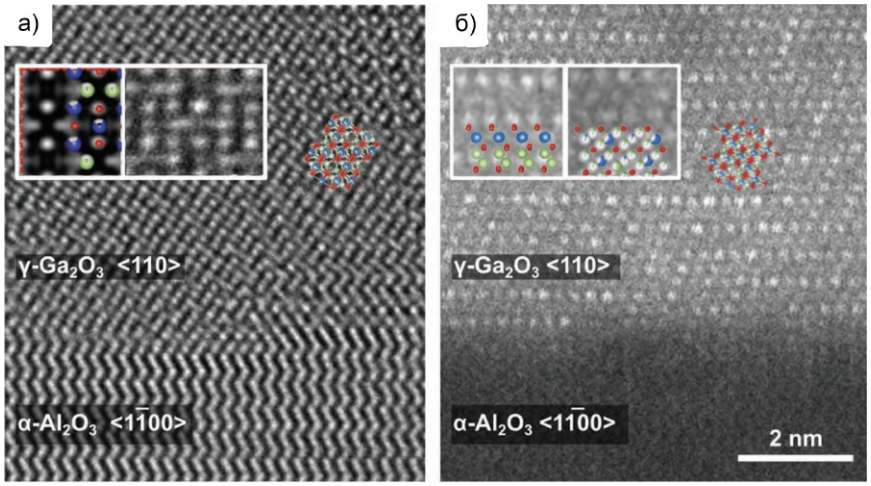


Рисунок 4 — Изображения с просвечивающего электронного микроскопа для эпитаксиальных слоев γ-Ga_2O_3 [24]

1.1.1 Зонная структура полиморфов Ga_2O_3

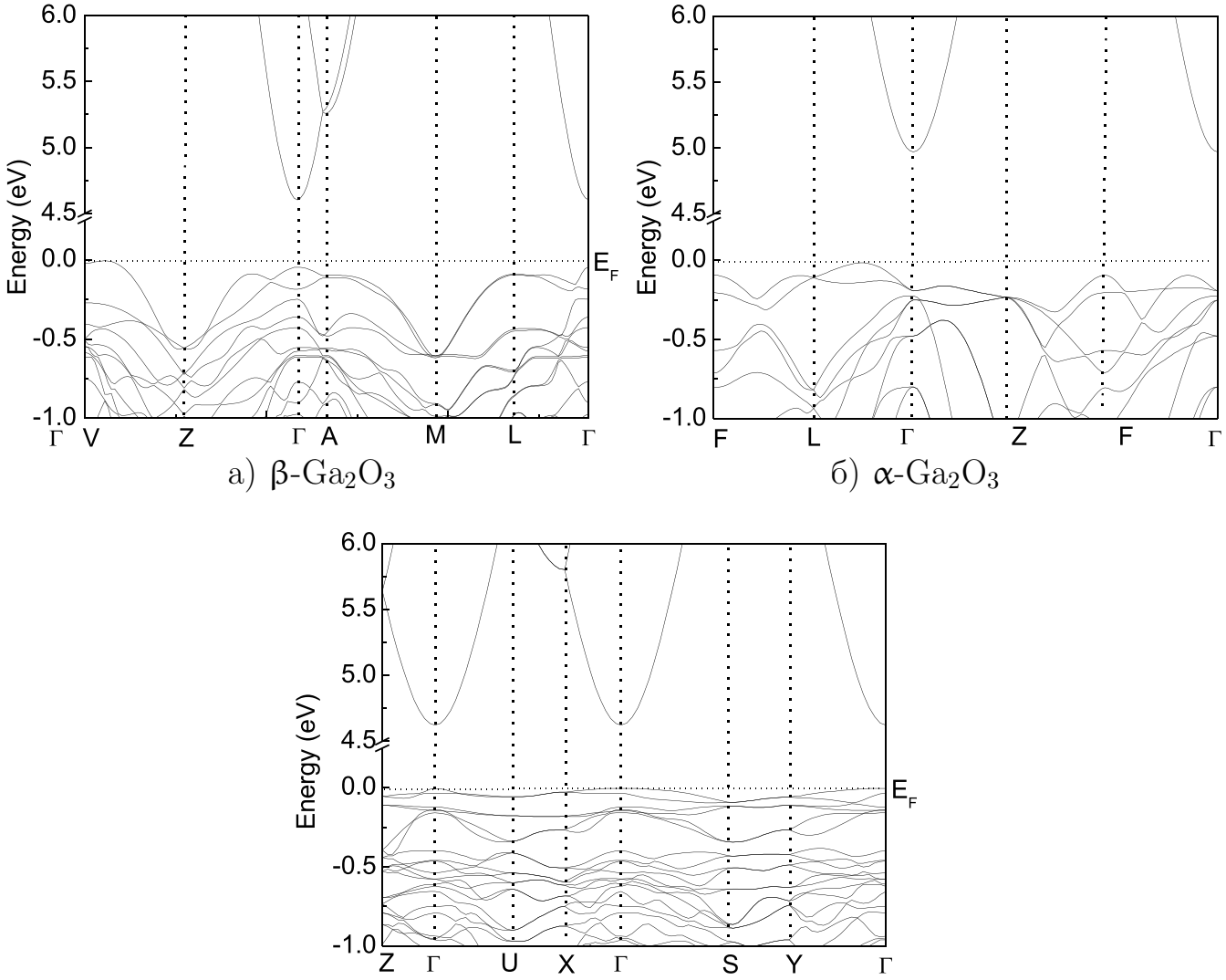
В публикации [25], для β-, α- и κ-полиморфов показано, что зоны преимущественно состоят из O2p состояний, когда зона проводимости состоит из Ga4s [25].

Непрямой переход для β-Ga_2O_3 с максимумом зоны проводимости в направлении V-Z на 0,1 эВ меньше прямого перехода (см. рисунок 5а).

Из расчетов для α-Ga_2O_3 прямой и непрямой переходы отличаются на 0,177 эВ для максимума валентной зоны в направлении Г-L (см. рисунок 5б).

Для κ-Ga_2O_3 непрямой переход вдоль Г-X отличается от прямого всего на 5 мэВ (см. рисунок 5в). Экспериментальные измерения ARPES также подтверждают прямозонный характер данного полиморфа [26].

Несмотря на большие различия в симметрии полиморфов, свойства зон и их строение очень похожи. В работе [27] показаны различия в октаэдрически и тетраэдрически координированных атомах Ga в полиморфах, которые приводят к заметным изменениям в плотности состояний как для валентных



а) β-Ga_2O_3 б) α-Ga_2O_3

в) κ-Ga_2O_3

Рисунок 5 — Зонные диаграммы, рассчитанные для полиморфов Ga_2O_3 [25]

и более глубоких состояний, так и для состояний зоны проводимости. В измерениях XPS и HAXPES для α-полиморфа картина разительно отличается от β- и κ-полиморфов, поскольку в ней присутствуют только октаэдрически координированные Ga позиции [27].

1.1.2 Рост и технология Ga_2O_3

Помимо привлекательных электрических свойств, интерес научного сообщества к оксиду галлия обусловлен возможностью выращивать объемные кристаллы классическими методами кристаллизации из расплава, эта возмож-

ность является редкой в контексте ультра-широкозонных полупроводников. Например, для GaN, AlN, SiC и алмаза получения кристаллов из расплава классическими методами, весьма желательное для повышения экономической эффективности, не представляется возможным [28; 29].

Отсюда такое невероятное внимание к β-Ga_2O_3 и большие ожидания от его будущего применения в контексте приборов. Уже сейчас отработаны методы получения объемных кристаллов и пленок, унаследованные с прошлого поколения полупроводников, и проработаны новые подходы [11].

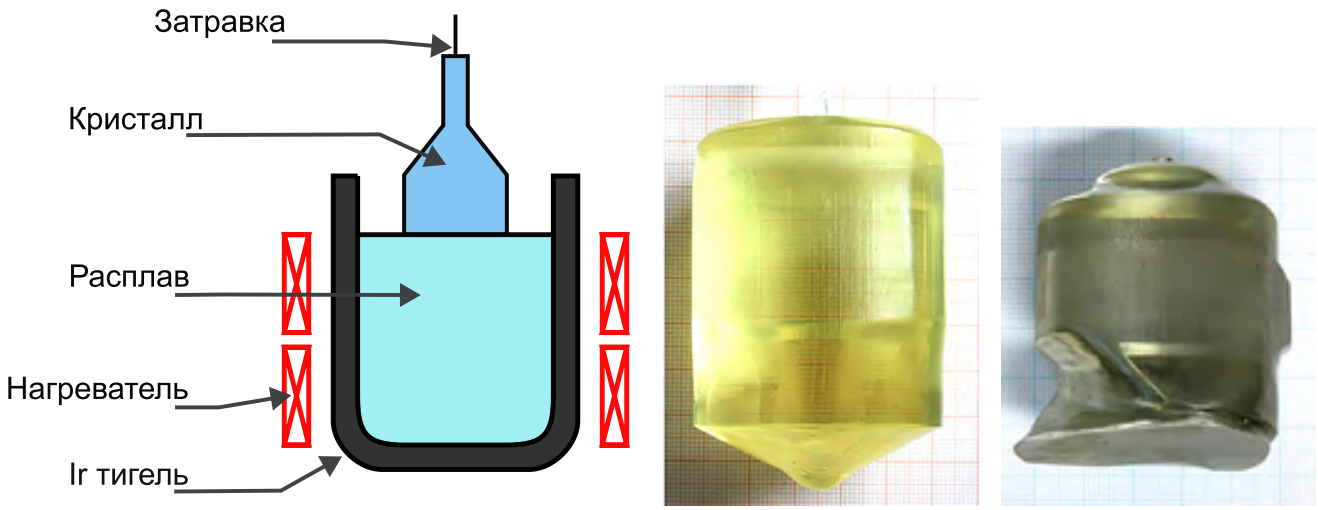
Метастабильные полиморфы Ga_2O_3, несмотря на отсутствие возможности получать объемные кристаллы, имеют ряд технологических и/или физических преимуществ. У α-полиморфа, как упоминалось ранее, структура типа корунда, что позволяет выращивать данный материал на дешевых сапфировых подложках [30—32]; κ-Ga_2O_3 можно выращивать используя ELOG на тех же подложках сапфира [23; 33]; γ-полиморф – растет в сильно неравновесных условиях, однако его получение возможно при конвертацией из β-полиморфа путем имплантаци высокоэнергетических ионов (см. раздел 4.2) [34; 35].

Но несмотря на преимущества объемного роста Ga_2O_3 над другими широкозонными полупроводниками, существует ряд технологических ограничений, связанных с p-тип легированием, травлением, пассивацией и поиском диэлектрика для формирования приборных структур с желаемыми свойстами. Все это будет обсуждаться в разделах ниже.

1.1.2.1 Объемный рост β-Ga_2O_3

Метод Чохральского. Наиболее заметной особенностью этого метода является рост крупных буль или цилиндрических слитков монокристалла. Для роста слитков материал высокой чистоты расплавляется в тигле, а затем затравка погружается в расплав. Стержень, удерживающий затравку, вытягивается вверх, при этом вращаясь вокруг оси и разрастаясь с диаметра затравки до диаметров около 2 дюймов (рисунок 6а).

На сегодняшний день диаметр кристаллов β-Ga_2O_3, которые растят методом Чохральского, достигает 2 дюймов (рисунок 6б,в) [36]. Направление



а) б) в)

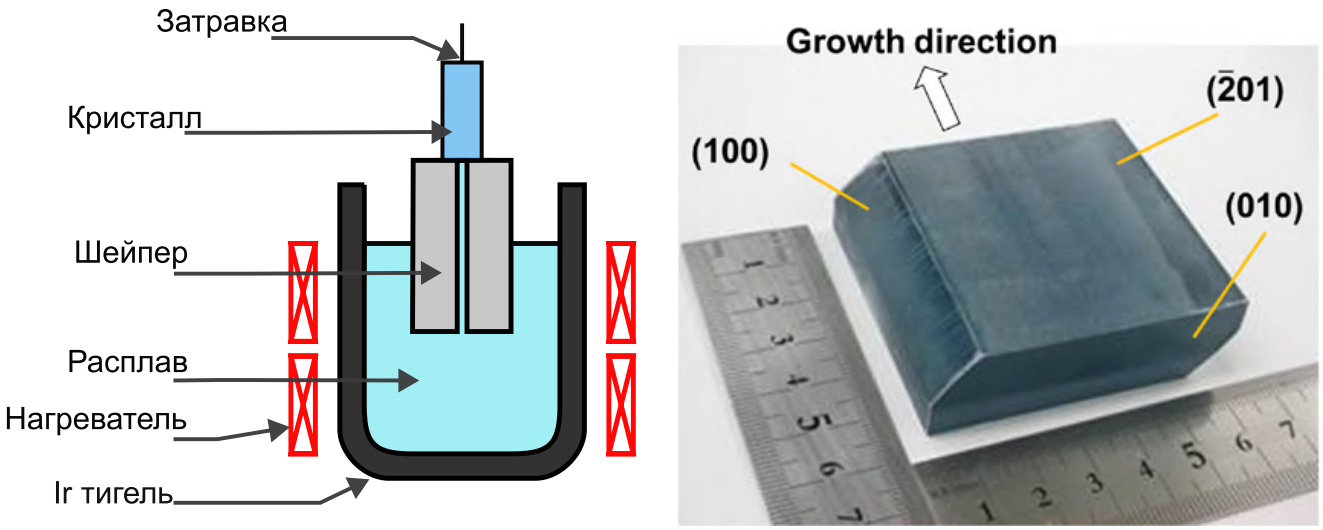
Рисунок 6 — (а) Рост методом Чохральского и 2-х дюймовые кристаллы β-Ga_2O_3 (б) легированный Mg и (в) нелегированный [36]

роста предпочтительнее осуществлять вдоль кристаллографического направления [010], вдоль обеих плоскостей спайности (100) и (001).

В ранней работе [37] было обнаружено, что концентрацию CO_2 в ростовой атмосфере можно использовать для регулировки совершенства кристаллов и стабильности роста. Однако, более крупный кристалл требует более высокой концентрации кислорода в атмосфере роста – вплоть до 100 % [36; 37], что вновь приводит к проблеме горения тигля и лимитирует дальнейшее увеличение диаметра слитка.

Метод Степанова. Данный метод может обеспечить получение профилированных кристаллов с постоянной площадью поперечного сечения вдоль направления роста, в том числе сечения произвольной формы. В этом методе расплав подается к границе роста через капилляры на поверхность шейпера, где формируется форма растущего кристалла. Расплав формирует пленку расплава на поверхности, отсюда англоязычное название этого метода EFG – Edge-defined Film-fed Growth (рисунок 7а). Основными преимуществами этого метода являются: рост чистых объемных кристаллов и прямоугольных сложных форм, высокая скорость роста [38].

В работе [38] продемонстрирован рост крупных и высококачественных монокристаллов β-Ga_2O_3 с использованием метода Степанова (рисунок 7б). Были получены полупроводниковые подложки без двойниковых границ диаметром до 4 дюймов. Плотность дислокаций в ориентированных пластинах была порядка



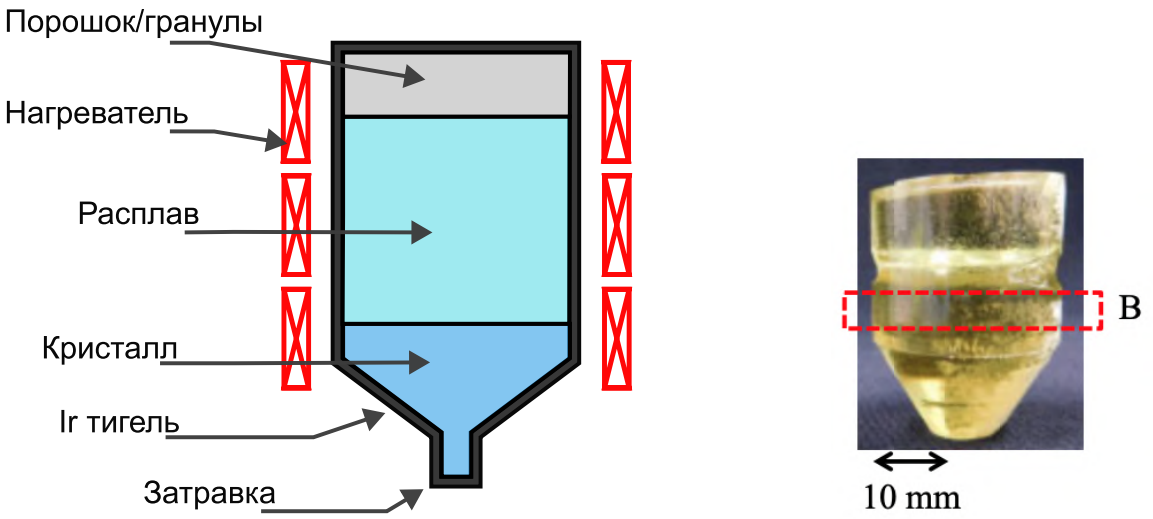
а) б)

Рисунок 7 — (а) Рост методом Степанова и (б) выращенный 4-х дюймовый кристалл β-Ga_2O_3 [38]

10^3 $см^{-2}$. Кроме того, была показана возможность роста более крупных кристаллов до 6 дюймов этим методом [38]. На данный момент компания «Novel Crystals» изготавливает коммерческие подложки β-Ga_2O_3 именно методом Степанова [15].

Метод Бриджмена. Рост кристалла определяется направленной кристаллизацией, управляемой движением тигля, с осевым градиентом температуры в вертикальной или горизонтальной печи. Сначала требуется, чтобы поликристаллический материал полностью расплавился в горячей зоне, а затем он должен медленно охлаждаться с конца затравочного кристалла, таким образом монокристалл постепенно формируется вдоль направления длины капсулы (рисунок 8а). Одной из особенностей этого метода выращивания β-Ga_2O_3 является использование платино-родиевого (70–30%) тигля, который может выдерживать высокую концентрацию кислорода.

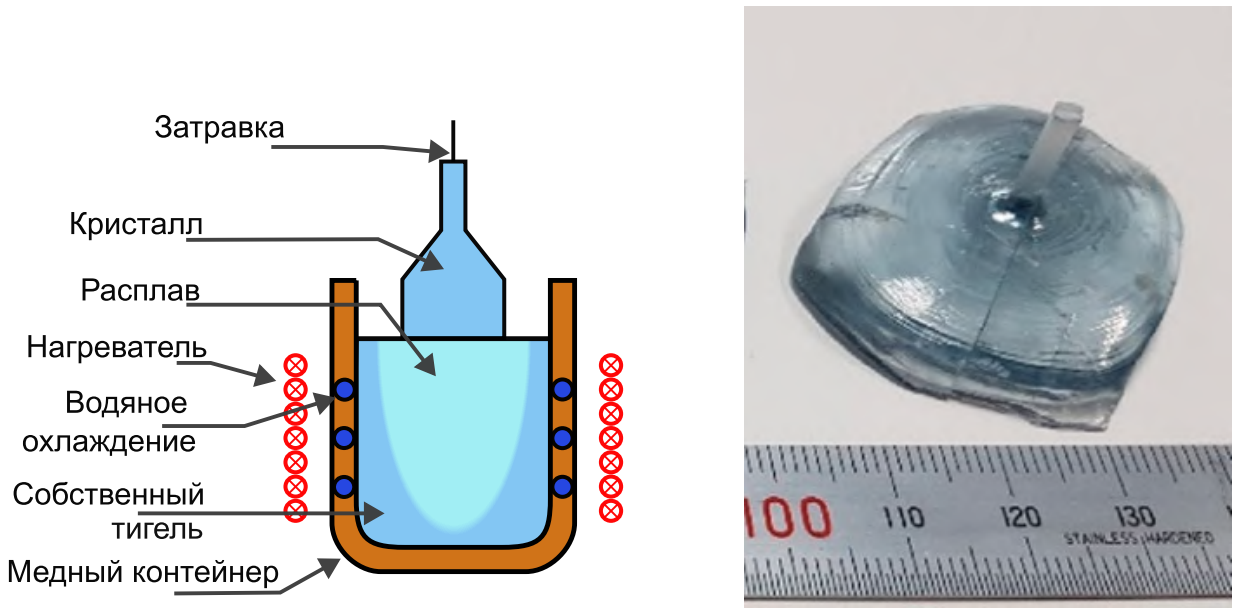
В работе [39] исследовались структурные дефекты в пластинах (100) монокристаллов β-Ga_2O_3 диаметром около 1 дюйма, выращенных методом направленной кристаллизации Бриджмена (рисунок 8б). Не было обнаружено областей с высокой плотностью дислокаций для пластин (100). На данный момент заявлены кристаллы диаметром 6 дюймов [40] высокого структурного совершенства, что может в перспективе привести к переходу на данный метод.



а) б)

Рисунок 8 — (а) Рост методом Бриджмена и (б) выращенный 1 дюймовый кристалл β-Ga_2O_3 [39]

Метод холодного собственного тигля. Данный метод представлен в 2024 группой из Университета Тохоку, Япония [41]. Суть метода заключается в вытягивании слитка как в методе Чохральского, но вместо дорогостоящего Ir-тигля, стенки ростовой установки специально охлаждаются, удерживая внешний слой β-Ga_2O_3 ниже точки плавления, что позволяет использовать сам оксид галлия как тигель (рисунок 9а) [41].



а) б)

Рисунок 9 — (а) Рост методом холодного собственного тигля и (б) выращенный 1 дюймовый кристалл β-Ga_2O_3 [41]

В сравнении с другими методами, главным преимуществом собственного тигля является уход от дорогого Ir-тигля, что является перспективой для дальнейшего удешевления получения подложек β-Ga_2O_3. Более того, решена проблема со сгоранием и попаданием продуктов горения тигля в расплав; это объясняет высокое качество кристаллов, сравнимых по плотности дислокаций с кристаллами, получаемыми методом Степанова [41]. Сравнение данных методов представлено в таблице 3.

Таблица 3 — Объемные методы роста β-Ga_2O_3

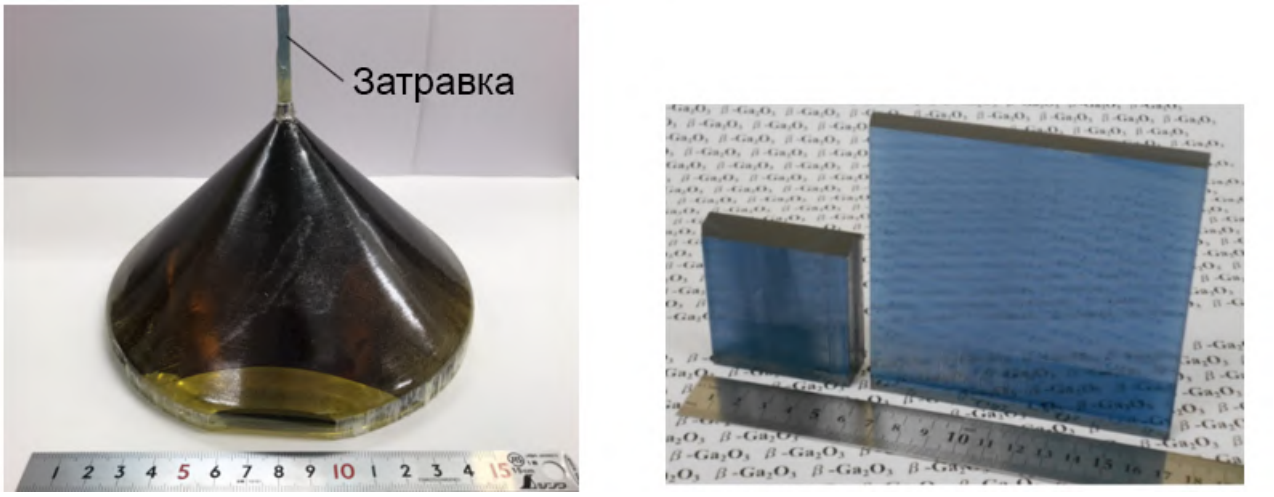
Метод роста	**Форма слитка**	**Диаметр слитка, дюйм**	**Плотность дислокаций, $см^{-2}$**	**Направления роста**
Метод Чохральского	цилиндр	до 2	от 10^4	только [010]
Метод Бриджмана	цилиндр	до 6	от 10^3	[100], [010], [001]
Метод Степанова	параллелепипед	до 6	от 10^3	только [010]
Метод холодного тигля	цилиндр	до 2*	от 10^3	только [010]

* прогресс с 2023 года [41].

Объемные кристаллы и подложки β-Ga_2O_3 на их основе претерпели огромный прорыв в диаметре, что благоприятно с кажется на их себестоимости и низким энергозатратам на рост. Кроме того, на данный момент, лучшим методом массового производства подложек является метод Степанова, в котором хорошо контролируются размеры кристалла, обеспечивается низкая плотность дефектов и высокое качество кристаллов. Коммерциализацией β-Ga_2O_3 подложек, выращенными методом Степанова, занимается компания «Novel Crystals», которая еще в 2018 году показала возможность получения 6 дюймых подложек данным Степанова. В 2024 году компания также продемонстрировала 6 дюймовые кристаллы, выращенные методом Бриджмена [40].

В оппозицию результатам достигнутым с методами Степанова и Бриджмана, недавно появившийся метод холодного собственного тигля, возможно, будет предпочтительней как более дешевая альтернатива методу Степанова для

получения подложек β-Ga_2O_3 и как метод, лишенный недостатков метода Чохральского из-за горения Ir-тиглей при высокой концентрации O_2.



(а) (б)

Рисунок 10 — Кристаллы, выращенные компанией «Novel Crystals»: (а) 6 дюймов методом Бриджмана и (б) 6 дюймов методом Степанова [40]

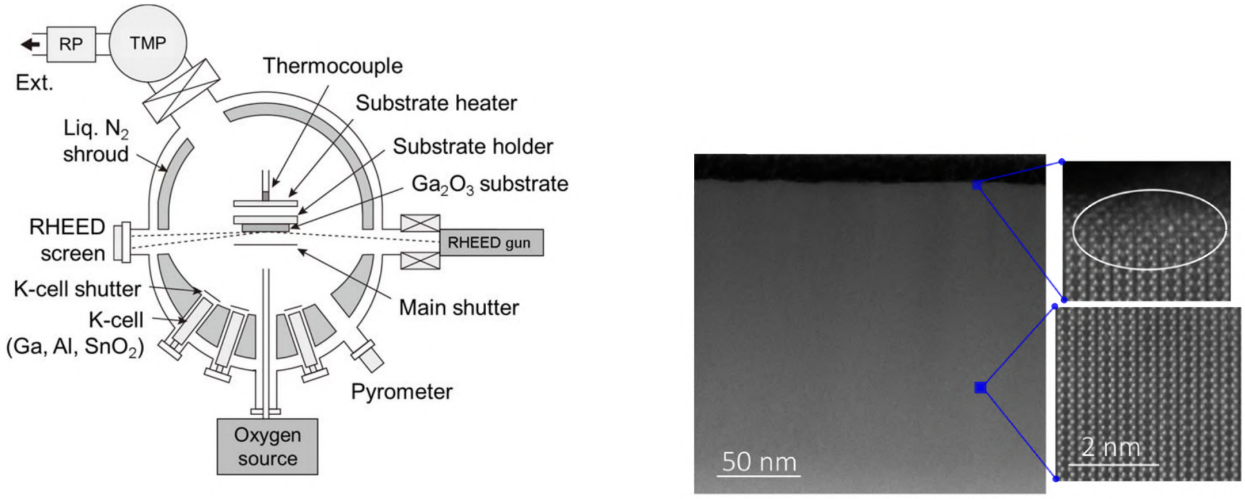
В России ростом β-Ga_2O_3 успешно занимаются лишь две ведущие исследовательские группы. Группа из ИТМО достигла значительного успеха, получив высокоомный кристалл диаметром 1 дюйм методом Степанова [42]. В свою очередь, группа В.И. Николаева из института им. Иоффе добилась выдающихся результатов, сумев вырастить проводящие 1-дюймовые кристаллы методом Чохральского, которые стали основой для проведения части исследований в данной работе (см. раздел 3.1.1) [43—45].

1.1.2.2 Эпитаксиальный рост Ga_2O_3

Сам по себе объемный материал не удовлетворяет необходимым критериям для разработки на нем приборных структур. Для точного контроля уровня легирования, создания изолирующих слоев и достижения низкой плотности дислокаций используют эпитаксиальные методы роста. Например для создания Ga_2O_3 устройств, выдерживающих напряжения порядка 1 кВ, необходимо использовать активные слои с концентрацией легирования на уровне 10^{15}–10^{16} $см^{-3}$, в то время как чистота металлического Ga (5N), где Si является главной загрязняющей примесью, обеспечивает концентрацию доноров не ниже

10^{17} см$^{-3}$. Проще контролировать легирование или компенсацию для эпитаксиальных процессов [11].

MBE. Молекулярно-лучевая эпитаксия (в англоязычной литературе MBE) – был самым популярным методом эпитаксиального роста Ga_2O_3 на ранних стадиях исследования. Как правило, его основным преимуществом является точный контроль параметров роста и легирования (рисунок 11а).



а) б)

Рисунок 11 — (а) Рост методом MBE и (б) выращенные эпитаксиальные слои β-Ga_2O_3 со скоростью 1,5 мкм/ч [46]

На начальных этапах попыток получения пленок β-Ga_2O_3 на собственных подложках недостатком метода MBE являлась низкая скорость роста – 10–130 нм/ч, хотя на данный момент существуют способы ее увеличения до 1,5 мкм/ч с использованием одновременной эффузии Ga и Ga_2O_3 для достижения более высоких концентраций адсорбента Ga_2O (рисунок 11) [47] с ухудшением качества пленок. Также решены проблемы с n-типом легирования (Si, Sn и Ge) и его компенсацией (Mg и Fe) [11].

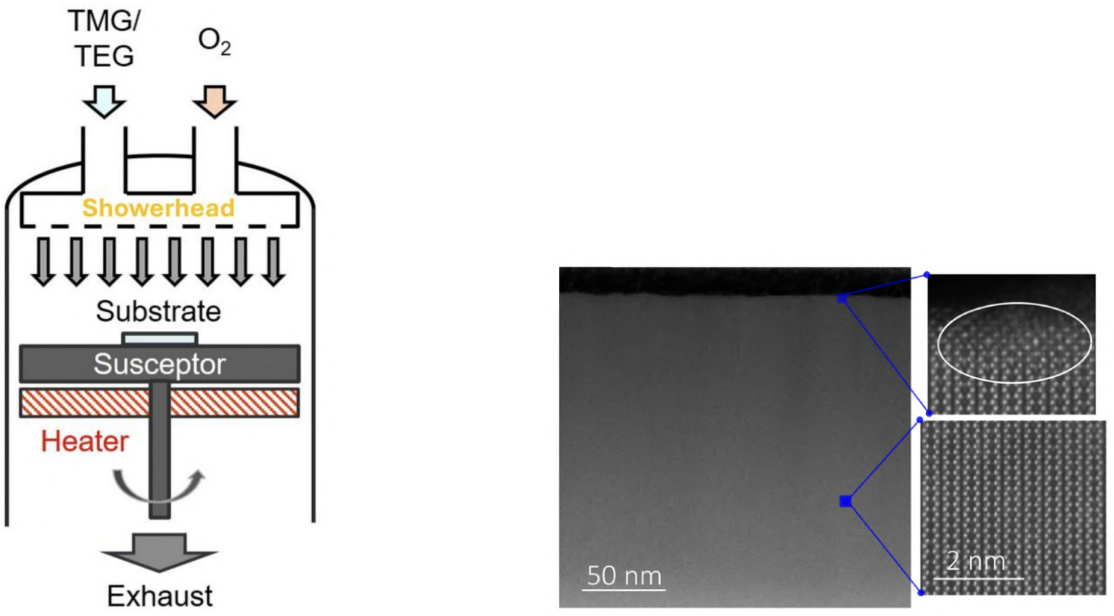
На ранних этапах были продемонстрированы пленки тройных растворов α-$(Al_{1-x}Ga_x)_2O_3$ [48].

Для κ-полиморфа была продемонстрирована возможность его выращивания методом MBE на сапфировых подложках [49].

Для γ-Ga_2O_3 показаны результаты по выращиванию методом MBE тройных составов γ-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ и псевдоморфных сверхрешеток γ-Al_2O_3/Ga_2O_3

без легирования [50; 51]. После демонстрации возможности роста различных полиморфов Ga_2O_3 методом MBE научное сообщество сфокусировалось на более эффективных методах роста, о чем будет рассказано ниже.

MOCVD. В методе метал-органической газофазной эпитаксии (в зарубежной литературе MOCVD) газообразные прекурсоры, такие как триэтилгаллий (TEGa) и кислородсодержащий источник (например, H_2O, O_2 или O_3), подаются в реакционную камеру, где они разлагаются на нагретой подложке, осаждась в Ga_2O_3 (рисунок 12а).



а) б)

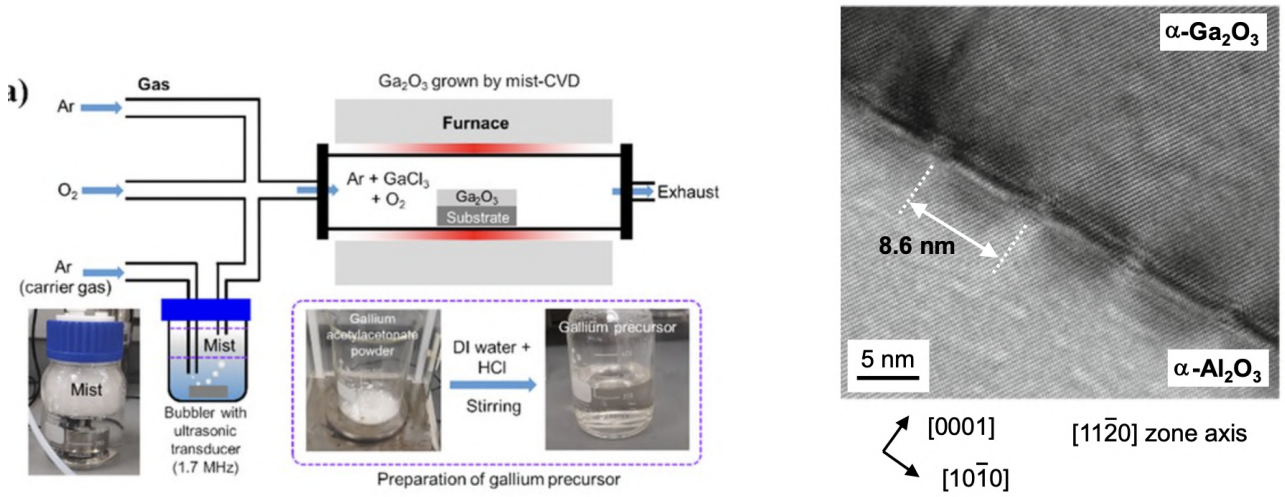
Рисунок 12 — (а) Рост методом MOCVD и (б) выращенный 1 дюймовый кристалл β-Ga_2O_3 [47]

Для β-Ga_2O_3 была показана возможность формирования пленки со скоростью роста около 1 мкм/ч, с концентрацией носителей $5 \cdot 10^{15}$–$2 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$ и подвижностью электронов 125–160 $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ [52]. Более поздние работы продемонстрировали возможность достижения более высоких значений подвижности, такие как в 176–194 $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ в области концентраций доноров 10^{15}–10^{16} $см^{-3}$ [11; 53; 54]. Эти уровни были достигнуты благодаря снижению скорости роста до менее чем 1 мкм/ч для уменьшения концентрации остаточных примесей.

Для κ-полиморфа было показано Si легирование с силаном с контролем концентрации n-легирования на уровне 10^{18}–$9 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ и подвижностью

$18\,см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ [55]. Также именно для пленок MOCVD была однозначно определена симметрия κ-оксида галлия, которая ранее ошибочно определялась как ε-фаза [8].

Mist-CVD. Метод химического осаждения из паровой фазы с использованием мелкодисперсного аэрозоля (mist-CVD в зарубежной литературе) достаточно удобен для выращивания оксидов металлов, поскольку не требует поддержания вакуума [56]. Как показано на рисунке 13, из водного раствора ацетилацетоната галлия (3) $Ga[C_5H_8O_2]_3$ ультразвуковым баблером создается мелкодисперсный аэрозоль. Эти частицы затем транспортируются в реакционную камеру инертным газом-носителем (например Ar) [46].



а) б)

Рисунок 13 — (а) Рост методом Mist-CVD и (б) выращенные эпитаксиальные слои α-Ga_2O_3 на сапфировых подложках [57]

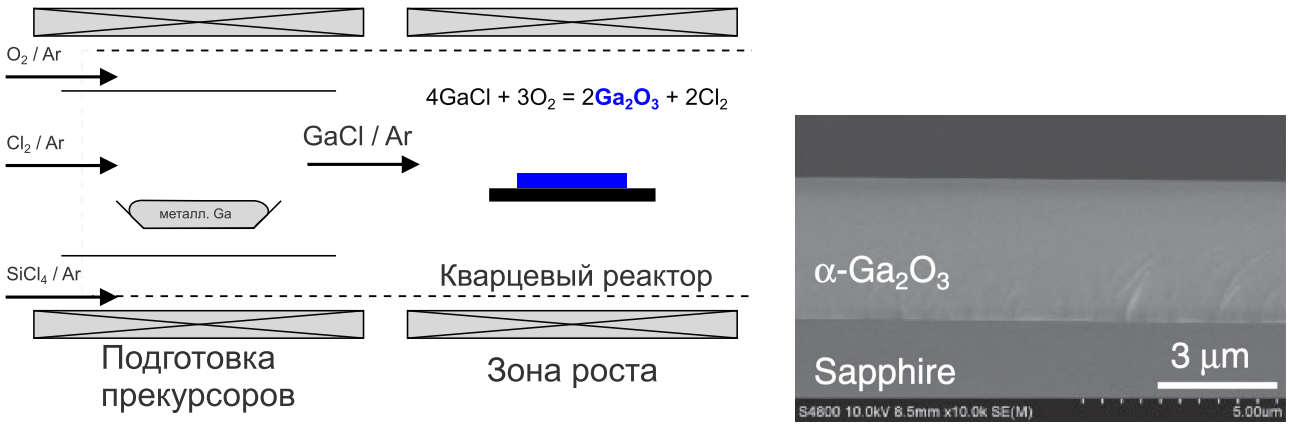
Для пленок β-полиморфа данный метод зачастую используется для роста на сапфире с буфферными слоями $(Al_xGa_{(1-x)})_2O_3$ для уменьшения плотности дислокаций [58]. Контролируемые концентрации доноров, показанные для β-Ga_2O_3, лежат в пределах $4 \cdot 10^{17}$–$3 \cdot 10^{20}\,см^{-3}$ с подвижностями 63–$57\,см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ для мелких доноров Si и Ge соответственно [59; 60].

Для α-полиморфа было показано легирование Si, для легирования Sn показан контроль концентрации электронов в диапазоне 10^{17}–$10^{19}\,см^{-3}$ с подвижностями 20–$60\,см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ [61]. Данным методом можно получать тройные составы с α-Al_2O_3 и оксиды p-типа, например, α-Ir_2O_3 обладает минимальной разницей параметра решеток с α-оксидом галлия (0,3 %), что перспективно для создания pn-гетеропереходов [62; 63].

Результаты для Mist-CVD слоев κ-Ga_2O_3 немногочисленны т.к. на момент появления интереса к κ-полиморфу сообщество перешло на более перспективные методы роста – HVPE.

Рост γ-Ga_2O_3 методом Mist-CVD на подложках $MgAl_2O_4$ без легирования показан еще в 2012 году, но с тех пор значительного прогресса в легировании или в толщине пленок не наблюдается [64].

HVPE. Галоидная газофазная эпитаксия (в зарубежной литературе HVPE) позволяет значительно увеличить скорости роста пленок. Источником Ga является GaCl, получаемый при нагревании металлического галлия и реакции с Cl_2 или HCl. Данная смесь транспортируется в зону осаждения с использованием инертного газа носителя (классический выбор – это Ar), где в результате реакции GaCl и O_2 в зоне роста происходит осаждения (рисунок 14а). Типичная температура роста для β-полиморфа составляет порядка 1000°C, когда температура для роста метастабильных полиморфов должна быть сильно ниже.



а) б)

Рисунок 14 — (а) Рост методом HVPE и (б) изображение скола выращеной пленки α-Ga_2O_3 на подложке сапфира (0001) [65]

Для гомоэпитаксиального β-Ga_2O_3 возможно получать непреднамеренно легированные эпитаксиальные слои со скоростями роста около 30 мкм/ч и концентрацией остаточных доноров порядка 10^{13} $см^{-3}$ (рисунок 14а) [46]. Введение n-тип легирования возможно при подаче в систему $SiCl_4$ с контролем уровня легирования в диапазоне 10^{15}–10^{18} $см^{-3}$ с приемлемыми подвижностями ($150\,см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ при концентрации доноров $3{,}2 \cdot 10^{15}\,см^{-3}$) [46].

HVPE пленки α-Ga_2O_3 выращивают при низких температурах (430–650 °C) [46; 65]. Для легирования пленок Ge достигнуты концентрации электронов на уровне $3 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ с подвижностями 20 см$^2 \cdot$ В$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$ [46]. Отсутствие собственных подложек говорит о необходимости искать пути улучшения качества эпитаксиальных слоев. Также показано легирование Sn в диапазоне 10^{17}–$5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ [66; 67]. Для α-полиморфа были совершены успешные попытки улучшения качества слоев методами латерального заращивания (ELOG) [68].

Условия роста κ-Ga_2O_3 методом HVPE не сильно отличаются от условий для α-полиморфа. Для получения κ-полиморфа обычно используют подложки GaN или AlN (0001). Достижимые скорости роста составляют около 20 мкм/ч. Качество пленок лимитируются 120°-вращательными нанодоменами, что может быть подавлено методами латерального заращивания (ELOG). Легирование Sn показано группой Николаева В.И. в контролируемом диапазоне 10^{14}–10^{16} см$^{-3}$ [33; 69]. Сравнительные параметры эпитаксиальных методов роста Ga_2O_3 представлены в таблице 4.

Скудные результаты для любых методов роста γ-Ga_2O_3 объясняются сложностью в получении пленок толщиной больше чем несколько сотен нанометров, и ограниченными температурами роста из-за метастабильности полимофра. Продемонстрированы результаты для легированых слоев методом PLD, где сложно контролировать концентрацию легирующей добавки. Для легирования Si получены PLD слои γ-полиморфа с концентрациями доноров $2 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ и подвижностями 1,6 см$^2 \cdot$ В$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$ на $MgAl_2O_4$ в 3 нм подложках [65].

В таблице 4 представлено сравнение основных параметров методов в контексте типичных скоростей, часто используемых прекурсоров и основные преимущества и недостатки. В целом, как научное сообщество, так и первые коммерческие компании отдают предпочтение методу HVPE как наиболее оптимальному.

Таблица 4 — Сравнение эпитаксиальных методов роста Ga_2O_3

Метод роста	**Скорость роста, мкм/ч**	**Источник III**	**Источник VI**	**Преимущества**	**Недостатки**
MBE	0,1	Ga, Ga_2O_3	O_3, O-плазма	-точный контроль	-низкие скорости роста; -высокий вакуум.
MOCVD	1	TMGa, TEGa	O_2, O_3, H_2O	-высокое качество слоев	-небезопасные прекурсоры; -высокие температуры роста.
Mist-CVD	0,1	ацетилацетонат галлия (3)	H_2O, O_2	-безопасные прекурсоры.	-низкие скорости роста
HVPE	10	GaCl, $GaCl_3$	O_2, O_3, H_2O	-высокие скорости роста; -низкие температуры роста.	-сложно получать растворы с Al.

1.1.3 Точечные дефекты и глубокие уровни в Ga_2O_3

Точечные дефекты в полупроводниках играют ключевую роль в формировании их электрических и оптических свойств. Изучение таких дефектов особенно важно, поскольку они могут выступать в качестве центров рекомбинации носителей заряда, создавать центры захвата в запрещенной зоне и определять механизмы электрической компенсации. Понимание природы точечных дефектов в Ga_2O_3 позволяет целенаправленно управлять параметрами материала, оптимизируя его характеристики для применения в приборах силовой электроники, детекторах и других высокотехнологичных устройствах.

Многие интересные свойства полупроводников обусловлены наличием дефектов в материале. Эти дефекты делятся на точечные (0D), линейные (1D),

плоские (2D) и объемные (3D). В данной работе речь будет идти в основном о точечных дефектах. Некоторые из дефектов могут оказаться полезными, например, дефекты могут создавать донорные или акцепторные уровни, уровни люминесценции, в то время как другие дефекты могут отвечать за безызлучательную рекомбинацию, захват носителей или избыточное рассеяние.

Точечные дефекты, в свою очередь разделяются на собственные и несобственные. Собственными дефектами являются любые дефекты не включающие в себя атомы, отличные от атомов самого вещества, т.е. вакансии, междоузельные атомы, пары Френкеля и любые прочие антиструктурные дефекты с участием атомов вещества. Несобственными же являются любые сторонние примеси, расположенные в решетке или в междоузлиях.

1.1.3.1 Нотация точечных дефектов

Перед началом обсуждения термодинамики дефектов, оптических переходов с их участием и характеризации их свойств необходимо определиться с правилами записи дефектов и дать определение их основным свойствами, которыми дефект может обладать.

Начнем с дефекта D, который заряжен нейтрально D^0, когда на соответствующем дефекту уровне есть электрон e^-, и который заряжен положительно D^+, когда электрон ушел с уровня. Такой дефект называется *донором*, и кинетика захвата носителей с участием такого дефекта может быть проиллюстрирована в формализме следующей квази-химической реакцией, предложенной Крегером [70]:

$$D^0 \leftrightharpoons D^+ + e^-. \tag{1}$$

Существует множество разных нотаций для обозначения дефектов и их зарядовых состояний, но в современной литературе зачастую используют представленные обозначения. Аналогично можно описать процессы высвобождения дырки h^+ с *акцепторного* уровня A:

$$A^0 \leftrightharpoons A^- + h^+. \tag{2}$$

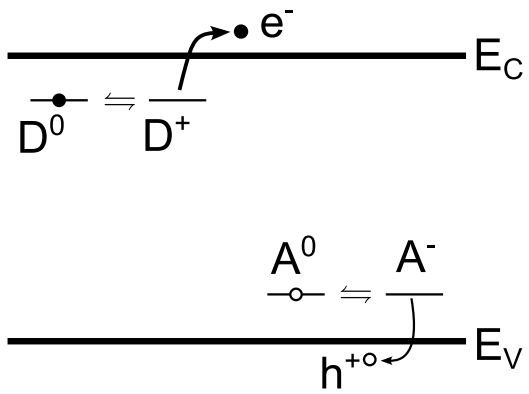


Рисунок 15 — Переходы с участием мелких доноров и мелких акцепторов

В случае конкретной донорной примеси, например Si в β-Ga_2O_3 можно использовать химическое обозначение примеси и уточнить какое именно положение в решетке оно занимает, в данном случае (уравнение (3)) кремний занимает положение в подрешетке галлия в тетраидрической координации (Ga_I) [12].

$$\mathrm{Si}^{0}_{\mathrm{Ga_I}} \leftrightharpoons \mathrm{Si}^{+}_{\mathrm{Ga_I}} + e^{-}. \tag{3}$$

Для обозначения вакансий и междоузлий используют символ $\mathrm{V}_{\#}$ и индекс $\#_i$ соответственно:

$$\mathrm{V}^{0}_{\mathrm{O_{II}}} \leftrightharpoons \mathrm{V}^{+2}_{\mathrm{O_{II}}} + 2e^{-}, \qquad \mathrm{O}^{0}_{i} \leftrightharpoons \mathrm{O}^{-}_{i} + h^{+}. \tag{4}$$

Также с помощью этой нотации можно записывать процесс образования дефектов. Например, формирование дефекта Шоттки в формализме квазихимических реакций можно записать следующим образом:

$$\mathrm{null} \leftrightharpoons \mathrm{V}^{0}_{X} + \mathrm{X}^{0}_{i}. \tag{5}$$

Продолжая параллель с химическими реакциями, из закона действующих масс активность пропорциональна $[\mathrm{V}^{0}_{X}] = [\mathrm{X}^{0}_{i}] = n/N$, где n – число пар Шотки, а скорость такой реакции можно записать как:

$$
\begin{aligned}
k &= \frac{[\mathrm{V}_X^0][\mathrm{X}_i^0]}{[N]}, \\
\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) &= \frac{[\mathrm{V}_X^0][\mathrm{X}_i^0]}{[N]}, \\
\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) &= \frac{n^2/N^2}{N/N} = n^2/N^2
\end{aligned}
\tag{6}
$$

Откуда получаем, что равновесная концентрация пар Шоттки n будет:

$$
n = N \exp\left(-\frac{\Delta G}{2kT}\right). \tag{7}
$$

1.1.3.2 Термодинамика точечных дефектов

Наличие дефектов в материале – равновесное состояние системы, и это можно показать из термодинамических соображений. Если взять, например, дефект Шоттки (вакансия и междоузельный атом), то внутренняя энергия U системы с n вакансиями, с энергией образования одной из них E^f, будет:

$$
U = nE^f. \tag{8}
$$

А энтропия перемешивания S будет определяться числом перестановок W n образованных вакансий из N доступных позиций, так и таким же числом перестановок W n образованных междоузельных атомов из N доступных позиций:

$$
\begin{aligned}
S &= k\ln(W^2) = k\ln\left(\underbrace{\frac{N!}{(N-1)!n!}}_{\text{вакансии}} \cdot \underbrace{\frac{N!}{(N-1)!n!}}_{\text{междоузлия}}\right), \\
S &= 2k\ln\left(\frac{N!}{(N-1)!n!}\right).
\end{aligned}
\tag{9}
$$

Запишем свободную энергию F системы с дефектами Шоттки и используем формулу Стирлинга для упрощения факториала:

$$\begin{aligned} F &= U - TS = nE^f - 2kT \ln\left(\frac{N!}{(N-1)!n!}\right) \\ &= nE^f - 2kT\left[N\ln N - N - \{(N-n)\ln(N-n) - (N-n)\} - (n\ln n - n)\right]. \end{aligned} \tag{10}$$

И минимум свободной энергии будет соответствовать равновесной концентрации дефекта Шоттки:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = E^f - 2kT\ln\left(\frac{N-n}{n}\right) = 0. \tag{11}$$

Для $n \ll N$ уравнение (11) перепишется:

$$n \approx N\exp\left(-\frac{E^f}{2kT}\right). \tag{12}$$

Что привело нас к тому же результату, что и в уравнении (7) [71].

1.1.3.3 Интерпретация DFT расчетов энергий образования точечных дефектов

Точечные дефекты играют важную роль в формировании электрических свойств материалов, но для бинарных соединений низкой сингонии, таких как Ga_2O_3, эксперименты по изучению свойств дефектов затруднены. Научное сообщество впервые сталкивается с моноклинной симметрией бинарного соединения в контексте изучения электрических свойств точечных дефектов. Первопринципные подходы на основе теории функционала плотности (DFT) для моделирования свойств дефектов являются мощным инструментом для исследований в области, где дефекты определяют свойства материала.

На данный момент существует множество подходов для решения различных задач в рамках теории функционала плотности, у которых существуют свои преимущества и недостатки. Одной из основных трудностей является приближение обменно-корреляционного потенциала, используемого в DFT.

Стандартные функционалы, такие как LDA и GGA, недооценивают ширину запрещенной зоны полупроводников, что затрудняет предсказание электронных свойств. Более точные подходы, такие как гибридные функционалы и методы GW, требуют существенно больших вычислительных затрат, что делает их применение ограниченным для сложных систем [13]. Тем не менее уже сейчас сформировались подходы для моделирования свойств точечных дефектов, в том числе некоторые экспериментальные данные для Ga_2O_3 были объяснены и подтверждены в синергии DFT-расчетов и классических экспериментов [12; 72].

В контексте свойств дефектов, энергия образования является важнейшей физической характеристикой, из которой возможно определить стабильные зарядовые состояния дефекта, оценить область его локализации и спрогнозировать электрические и оптические свойства материала. По определению, энергия образования дефекта X^q в зарядовом состоянии q будет [13]:

$$E^f[X^q] = E_{\text{tot}}[X^q] - E_{\text{tot}}[\text{bulk}] - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{\text{corr}}, \tag{13}$$

где $E_{\text{tot}}[X^q]$ – энергия суперячейки с дефектом;
$E_{\text{tot}}[\text{bulk}]$ – энергия суперячейки без дефекта;
$\sum_i n_i \mu_i$ – поправка на хим. потенциал составляющих дефекта;
E_{corr} – электростатическая поправка на эффекты суперячейки.

Из уравнения видно, что при захвате электрона на дефекте из-за роста энергии Ферми E_F энергия образования дефекта $E^f[X^q]$ увеличивается кратно заряду q электронов, захваченных на дефекте X^q (см. рисунок 16). При достижении уровнем Ферми значения $\varepsilon(+/0)$ энергия образования дефекта в зарядовом состоянии $q = +1$ становится больше энергии нейтрального дефекта $q = 0$, отсюда, из термодинамических соображений, дефекту «выгоднее» захватить на себя электрон, создавая в запрещенной зоне глубокий уровень $\varepsilon(+/0)$.

При дальнейших увеличениях энергии Ферми, в зависимости от валентности и/или окружения дефекта, возможны его различные зарядовые конфигурации. Некоторые дефекты могут создавать как центры захвата дырок, так и центры захвата электронов. Некоторые зарядовые состояния могут быть термодинамически невыгодными и могут быть сильно связаны с локальной конфигурацией дефекта при изменении зарядового состояния на дефекте, физика которой описана в следующем разделе.

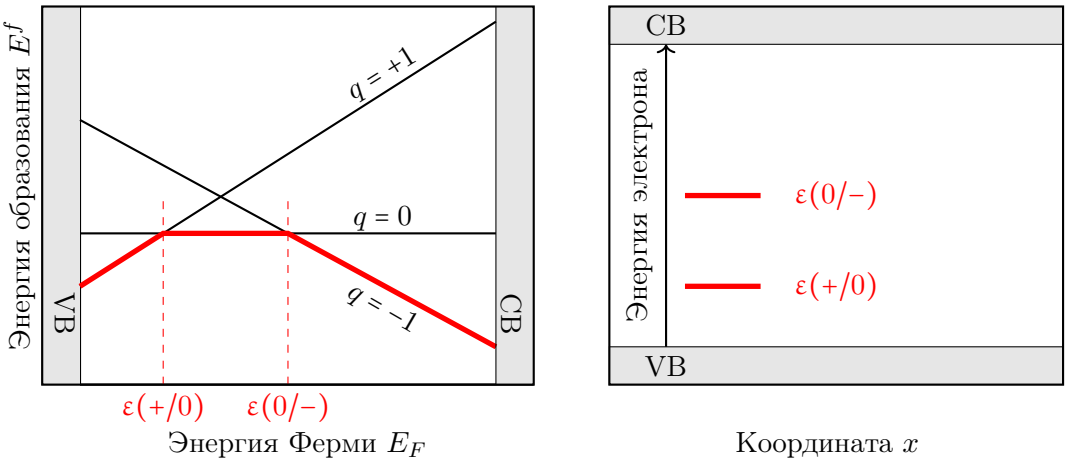


Рисунок 16 — Связь энергии образования E^f дефекта в (а) различных зарядовых состояниях с (б) положением ГУ в запрещенной зоне полупроводника

1.1.3.4 Взаимодействие с фононами

Помимо рассмотрения электрон-электронных взаимодействий, в широкозонных полупроводниках с сильной энергией связи важно учитывать эффекты связанные с взаимодействием электронов с колебаниями кристаллической решетки (фононами). Например, некоторые дефекты в разных зарядовых состояниях могут иметь различную конфигурацию с соседними атомами, что может приводить к наличию барьера на захват электрона или к метастабильным состояниям дефекта [13; 71]. Также оптические свойства дефектов невозможно рассматривать без учета электрон-фононного взаимодействия, на котором построен ряд методик для изучения свойств ГУ в полупроводниках (см. главы 2.2.4 и 2.2.6).

1.1.3.5 Захват по мультифононному механизму

Взаимодействие электрона с решеткой обычно рассматривается в рамках адиабатического приближения, которое предполагает, что тяжелые ионы остаются неподвижными в отличии от быстрых электронов [71; 73]. Это позволяет

работать с проблемой в приближении Борна-Оппенгеймера и разделять волновую функцию состояния на электронную и колебательную составляющие. Линеаризация гамильтониана взаимодействия электрона с фононами приводит к смещению параболической зависимости между упругой энергией и конфигурационной координатой решетки Q [71]. В результате после электронного перехода центр дефекта смещается в новое равновесное положение, уменьшая суммарную электронную и упругую энергию (см. рисунок 17).

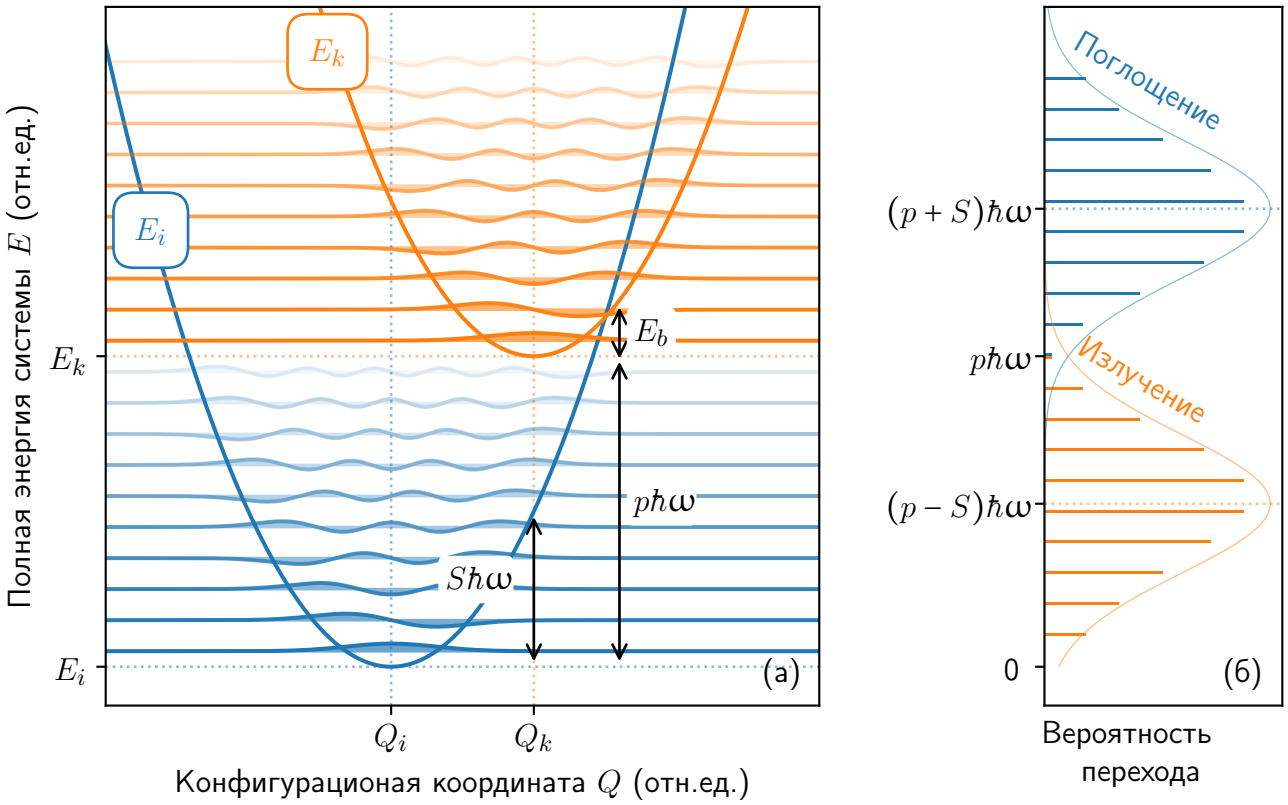


Рисунок 17 — (а) Конфигурационная диаграмма, представляющая полную энергию дефекта как сумму электронной и фононной составляющей. (б) Иллюстрация вероятности переходов для подобных систем

Когда релаксация в основном определяется одной координатой (например, симметричной релаксацией атомов вокруг вакансии), она изображается в виде одномерной конфигурационной диаграммы с координатой Q (см. рисунок 17). Эта упрощенная модель описывает, как дефект переходит между равновесными положениями в результате захвата электрона и последующего пространственного перераспределения соседних атомов. Диаграмма на рисунке 17 отражает основные энергетические соотношения для дефекта в основном состоянии Q_i, в

котором электрон захвачен на ГУ, и в возбужденном состоянием Q_k, где электрон свободен. Энергия дефекта в различных состояниях изменяется за счет релаксации решетки, влияющей на конфигурацию связей [71; 73].

Высокие энергии оптических фононов в β-Ga_2O_3 и глубина дефектных уровней не позволяют не учитывать процессы эмиссии и захвата носителей на уровни по мультифононному механизму [74]. Сечения захвата по такому механизму в пределе сильного электрон-фононного взаимодействия ($S > 6$ [71]) проиллюстрировано на рисунке 17 и описывается уравнением [73; 75]:

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{\frac{\hbar\omega}{4\pi SkT}} \exp\left(-\frac{(p-S)^2\hbar\omega}{4SkT}\right) \tag{14}$$

где S – среднее число излученных фононов.

Что делает сечение захвата носителей функцией с сильной зависимостью от температуры, а при $kT \ll E_b$ захват носителей и вовсе становится затруднительным. Можно переписать уравнение (14):

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{\frac{\hbar\omega}{4\pi SkT}} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \tag{15}$$

1.1.3.6 Легирование n-типа в Ga_2O_3. Мелкие донорные уровни

Как уже говорилось в главе о зонной структуре β-Ga_2O_3, минимум зоны проводимости состоит из Ga 4s-состояний, и дисперсия этого состояния в Γ точке зоны Бриллюэна определяет эффективную массу электрона. Как и у многих других оксидных полупроводников (например ZnO, SnO_2 и т.д.) эффективная масса в оксиде галлия достаточно низкая ($m_e^* = 0{,}28-0{,}34\,m_0$)[20]. А энергия s-состояний в данном материале ниже, чем в некоторых оксидах s-металлов (например MgO), что означает высокое значение сродства к электрону у β-Ga_2O_3 (χ = 4,0 эВ), это, в свою очередь, очень удобно для легирования n-типа.

Проведенные группой Ван де Валле [21] первопринципные расчеты показывают, что Si и Ge предпочтительно занимают тетраидрическую Ga(I) позицию, тогда как Sn выгоднее занимать октоэдрическую Ga(II) позицию в

решетке β-Ga_2O_3 [21]. Отсюда следует, что для достижения n-легирования достаточно вводить заместительный дефект Si_{Ga}, Ge_{Ga} или Sn_{Ga}, для уменьшения степени компенсации необходимо прибегать к росту в условиях обогащения Ga, а для повышения растворимости легирующей примеси приближаться к условиям обогащения O [76; 77]. В главе 1.1.2 упоминалось успешное использование элементов подгруппы кремния как легирующей добавки для достижения n-типа проводимости, что подтверждает водородоподобное поведения данных примесей [78].

Для образцов β-Ga_2O_3, выращенных методом Чохральского с различной концентрацией электронов, была показана энергия ионизации в 36,3 мэВ [79; 80], что достаточно хорошо совпадает с предсказаниями из метода эффективной массы ($\mathcal{E}_R \cdot \frac{(m_e^*/m_0)}{(\varepsilon/\varepsilon_0)^2} = 38{,}1$ мэВ) [78]. Для концентраций электронов ниже $10^{17}\,см^{-3}$ были показаны подвижности порядка $220\,см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ при комнатной температуре [81]. А свыше концентраций порядка $10^{17}\,см^{-3}$ наблюдается значительное экранирование потенциала донорной примеси, что уменьшает энергию ионизации $\propto \sqrt[3]{N_d}$ вплоть до 16 мэВ [79; 80].

Предел Мотта ($a_0^* \cdot N_C^{1/3} = 0{,}25$) для данного материала составляет около $2 \cdot 10^{18}\,см^{-3}$, последующее увеличение концентрации мелкой донорной примеси повлечет за собой вырождение. Было показано достижение концентрации электронов $2 \cdot 10^{20}\,см^{-3}$ с низкими (из-за рассеяния на ионизированных донорах) подвижностями в $26\,см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ [82]. Данный прием набирает популярность для создания p-проводящих слоев, о чем будет упомянуто в следующем разделе.

1.1.3.7 Проблемы с p-тип легированием в Ga_2O_3 и глубокие акцепторы

Потолок валентной зоны β-Ga_2O_3 состоит из сильно локализованных O 2p-состояний, что означает относительно плоскую валентную зону и высокую эффективную массу дырок $m_h^* = 3{,}86\,m_0$ для β-полиморфа и $m_h^* = 11{,}81\,m_0$ для κ-полиморфа [83]. Также, относительно низкая энергия O 2p-состояний говорит о проблемах с поиском мелких акцепторов [20].

Экспериментальные и теоретические поиски акцепторов для создания даже слабой p-тип проводимости пока не увенчались значительными успехами.

В работе [22] представлены первопринципные расчеты поведения основных возможных дефектов, создающие глубокие уровни вблизи зоны проводимости (см. рисунок 18). Самые мелкие акцепторные примеси создают уровни $E_V + (0{,}65{-}75)$ эВ, что недостаточно для поддержания концентрации дырок в зоне проводимости даже на уровне 10^{15} см$^{-3}$ [84].

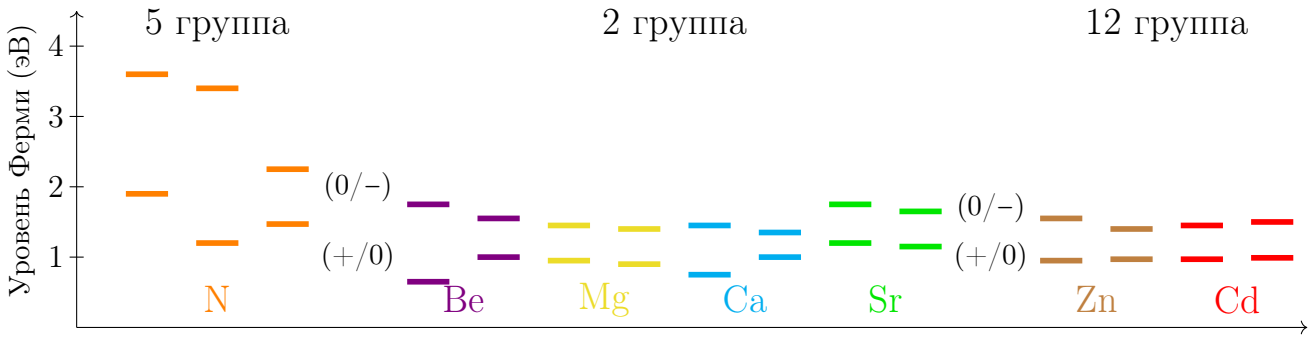


Рисунок 18 — Основные акцепторные примеси и их состояния для β-Ga_2O_3 [22]

Относительный успех был достигнут для создания прыжковой p-тип проводимости для образцов β-полиморфа легированного Zn [84] или в условиях роста с высокой нонцентрацией V_{Ga} [85]. Тем не менее такой подходы не решает вопроса, связанного со сложностью инжекции дырок из-за их сильной локализации на прыжковых состояниях, в последнее время научное сообщество сфокусированно на создании гетеропереходов с p-тип оксидами (см. раздел 1.2.2).

1.1.3.8 Глубокие уровни в полиморфах Ga_2O_3

Результаты первопринципных расчетов для β- [12; 19; 86; 87], α- [88] и κ-Ga_2O_3 [89; 90] представлены на рисунке 19. Интерпретация используемых подходов для подобных расчетов обсуждается в разделах 1.1.3.2 и 1.1.3.3. Конфигурации атомов Ga и O описаны в разделе 1.1 и представлены на рисунке 2. Используемая нотация точечных дефектов представлена в разделе 1.1.3.1.

Собственные дефекты Ga. На рисунках 19а,б,в представлены расчеты методом функционала плотности собственных дефектов связанных с Ga,

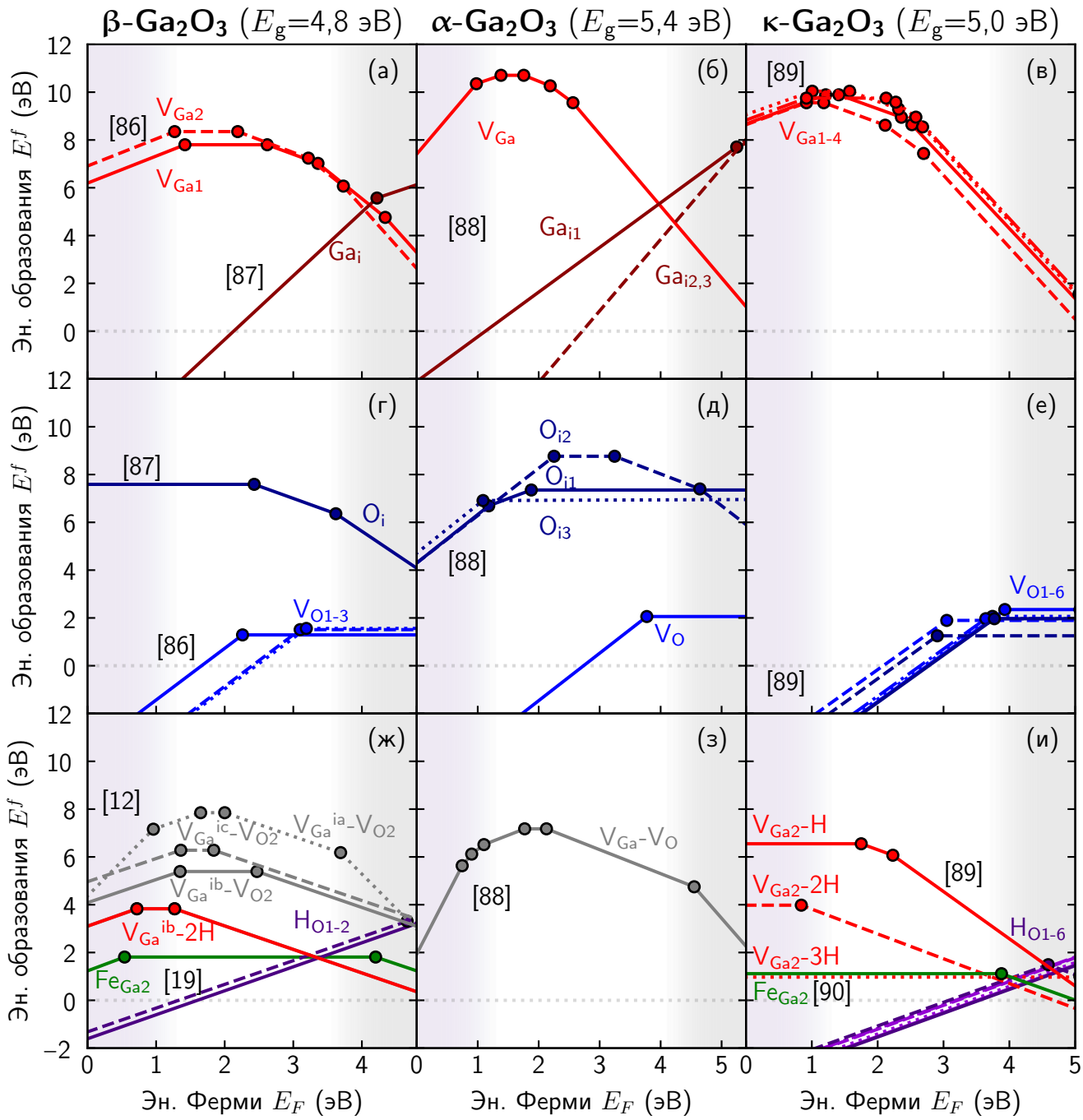


Рисунок 19 — Первопринципные расчеты для основных дефектов в β-, α- и κ-полиморфах (первая, вторая и третья колонка), представляющие значения энергии образования для собственных дефектов, связанных с Ga (а, б, в), с O (г, д, е), и прочих дефектов (ж, з, и) в условиях обогащения Ga

для трех основных полиморфов. Несмотря на различные конфигурации атомов Ga, V_{Ga} во всех трех полиморфах является трехзарядным акцептором с уровнями вблизи центра запрещенной зоны для α- и κ-полиморфов, тогда как для полиморфа β уровни (-2/-3) расположены вблизи зоны проводимости и имеют низкую энергию образования E^f для роста в условиях с избытком O

[19], и гипотетически могут быть детектированы методиками, описанными в разделе 2.2 (область детектирования методом РСГУ выделена серым цветом на рисунке 19).

Кроме того, в α-Ga_2O_3 зарядовое состояние V_{Ga}^{+2} нестабильно и вблизи зоны проводимости V_{Ga} создает центр с отрицательной корреляционной энергией «negative-U» (U = ε(+3/+2) - ε(+2/+1)<0), где захват электрона на центр приводит не к отталкиванию при захвате последующих электронов, а меняет координацию дефекта таким образом, что термодинамически выгодным состоянием является захват сразу двух электронов [71; 73].

Междоузельный Ga_i в β-, α-, и, скорее всего, в κ-полиморфе является трехзарядным донором. В β- и α- Ga_i может формировать уровень вблизи края зоны проводимости, поддающийся детектированию различными методами из раздела 2.2.

Однако у α-полиморфа одна из вариаций междоузельного Ga_{i1} всегда находится в состоянии +2 и является двухзарядным мелким донором, Ga_{i2} всегда находится в состоянии +3, несмотря на положение уровня Ферми, а, следовательно, является трехзарядным мелким донором. Ga_{i3} может создавать достаточно мелкий уровень ε(+3/+2) вблизи зоны проводимости [88].

Энергия образования данного дефекта в β- и α-полиморфах для p-тип материала будет мала даже в условиях обогащения O, что будет являться еще одной преградой для достижения высокой концентрации p-легирования [19].

Собственные дефекты O. Вакансии кислорода V_O во всех трех полиморфах являются двухзарядными донорами с negative-U свойствами [19; 88; 89]. В условиях обогащения Ga, данный собственный дефект обладает самой низкой энергией образования, но создает уровни достаточно далеко от края зоны проводимости, что затрудняет обнаружение данного дефекта методиками исследования ГУ.

Междоузельный кислород O_i в β- и α-полиморфах ведет себя по-разному. В β-Ga_2O_3 данный дефект является двухзарядным донором с энергией около ~1,5 эВ от зоны проводимости, а также имеет очень низкую энергию активации диффузии ~0,1 эВ [19]. В α-Ga_2O_3 конфигурация O_{i2} является двухрядным акцептором с уровнем ε(+3/+2) вблизи зоны проводимости в пределах детектирования методиками исследования ГУ. Тогда как конфигурации $O_{i1,3}$ являются

расщепленными, что означает формирование связи O-O и соответствующие сложности при захвате электронов после нейтрального состояния [88].

Прочие важные дефекты. Дивакансии V_{Ga}-V_O β- и α-полиморфах обладают достаточно высокой энергией образования и могут являться трехзарядными донорами с уровнями ε(-1/-3) на границе детектирования методом РСГУ. Для β-Ga_2O_3 предпочтительнее образование расщепленных вакансий $V_{Ga}^{ib,c}$-V_{O2}, но при высокой энергии Ферми термодинамически предпочтительным становится образование V_{Ga}-V_O (см. пересечение серых линий на рисунке 19ж).

Междоузельный водород H_i и водород на месте кислорода H_O теоретически предсказан как мелкий донор в β- [19] и κ-Ga_2O_3 [89], и показан практически в α-полиморфе [91].

Также приведены расчеты для вакансий Ga декорированных водородом V_{Ga}-nH для β- и κ-Ga_2O_3 [19; 89]. Показано, что вакансия галлия из трехзарядного акцептора при добавлении одного атома H на дефект уменьшает свое максимальное зарядовое состояние на 1, а при захвате 3 атомов H становится нейтральным [19; 89]. Более того, уменьшается энергия образования дефектов с увеличением захваченных H, что для конфигурации V_{Ga}-2H может создавать донорный уровень вблизи валентной зоны ε(+1/0) в β-Ga_2O_3 и акцепторный уровень ε(0/-1) для κ-Ga_2O_3, которые могут быть детектированы ОРСГУ (область детектирования методом ОРСГУ выделена фиолетовым цветом на рисунке 19). Для β-полиморфа даже заявляется о получении n-типа проводимости при декорировании вакансии V_{Ga} одним атомом H (V_{Ga}-1H) и достижении p-типа при декорировании вакансии V_{Ga} четыремя атомами H (V_{Ga}-4H) [92].

Акцептор железа Fe_{Ga} для β-Ga_2O_3 убедительно связан с центром с названием E2 [12], теория также предсказывает наличие акцепторного уровня и в κ-полиморфе [90].

Несмотря на кажущуюся малочисленность вариаций собственных дефектов в области детектирования для методов РСГУ и ОРСГУ достаточно трудно связать ГУ с конкретным дефектом в Ga_2O_3. Дефекты во всех полиморфах легко образуют комплексы, которые зачастую имеют меньшую энергию образования, а из-за низких сингонии полиморфов и большого числа неэквивалентных

позиций атомов создается огромное число вариаций дефекта, который мог бы объяснять наличие того или иного ГУ в Ga_2O_3 [19; 88; 89].

Тем не менее, для разработки устройств на основе полиморфов Ga_2O_3 на любом уровне развития технологии материалов, будь это уже успешные попытки создания силовых устройств на основе β-Ga_2O_3, попытки улучшить качество пленок на α-, или κ-Ga_2O_3 или вообще исследование возможности получения n-типа γ-Ga_2O_3, важно понимать, какие ГУ и каким конкретно образом они влияют на процессы рекомбинации, захвата и эмиссии носителей, а значит, и на ключевые параметры приборов.

Таким образом, исследование глубоких уровней играет решающую роль в разработке приборов на основе Ga_2O_3, что и определяет актуальность следующей главы, посвященной анализу таких устройств.

1.2 Место оксида галлия в контексте приборов электроники

Современная электроника развивается вместе с совершенствованием полупроводников и их технологии: от кремния (Si) к арсениду галлия (GaAs), затем к широкозонным SiC и GaN, а теперь – и к ультраширокозонным AlN, Ga_2O_3 и алмазу (C). Оксид галлия в ряду 4-го поколения выделяется технологичностью, отличными электрическими и оптическими характеристиками, о применении которых подробно будет рассказано в разделах 1.2.1 — 1.2.4.

Сравнительные перспективы для применения различных материалов в контексте силовой или опто-электроники можно определить из сравнительных характеристик, представленных в таблице 5.

Пробивные напряжения E_{crit}. Критический анализ, посвященный вопросу связи между значением ширины запрещенной зоны и пробивными напряжениями, подтверждает эмпирически наблюдаемую зависимость $E_{\text{crit}} \propto E_g^2$ [93]. И как раз из-за больших значений E_{crit} научное сообществ проявляет огромный интерес к применению Ga_2O_3 в силовой электронике. Оценочные пробивные поля в 8 МВ/см позволяют на порядки уменьшить сопротивления во включенном состоянии для выпрямителей и для транзисторов относительно GaN или SiC (см. разделы 1.2.1 — 1.2.3)

Таблица 5 — Сравнение параметров материалов полупроводников разных поколений в контексте силовой электроники [14]

Параметр	**Si**	**SiC**	**GaN**	**AlN**	**β-Ga_2O_3**	**Алмаз**
BFOM ($\mu\varepsilon_S E_{\text{crit}}^3$)	1	400	400	9700	3000	23000
JFOM ($v_{\text{sat}} E_{\text{crit}}$)	1	18	22	68	54	70
HMFOM ($\sqrt{\mu} E_{\text{crit}}$)	1	7	6	21	12	40
HCAFOM ($\varepsilon_s \sqrt{\mu} E_{\text{crit}}^2$)	1	38	61	460	270	650
HTFOM ($\kappa_{\text{th}} \varepsilon_s^{-1} E_{\text{crit}}^{-1}$)	1	0,44	0,10	0,10	0,01	0,80

Скорость насыщения электронов v_{sat}. Атомы, составляющие Ga_2O_3 достаточно легкие, что приводит к относительно высоким энергиям оптических фононов, а Ga4s состояния, определяющие дисперсию в зоне проводимости приводят к достаточно малым эффективным массам. Для доминирующего механизма рассеяния электронов на оптических фононах $v_{\text{sat}} \propto \sqrt{\hbar\omega_{\text{op}}/m^*}$ предсказывается порядка $2 \cdot 10^7$ см/с [94], что снижает потери при переключении.

BFOM. Параметр Балиги [95] (или BFOM) представляет сравнительную характеристику материала в контексте его электрических потерь при переключении, когда сопротивление устройства определяется его дрейфовой областью (см. знаменатель уравнения (24)). Данный параметр является ключевым для устройств, которые должны быть в постоянно включенном состоянии и блокировать большие обратные смещения (барьеры Шоттки, гетеропереходы и т.д.). Из значений в таблицее 5 хорошо видно, что данный параметр для β-Ga_2O_3 на порядки выше таковых у широкозонных полупроводников предыдущего поколения (SiC и GaN), которые определяют современный уровень силовой электроники. В этом разрыве и кроется основной интерес к Ga_2O_3 системе, с ее преимуществом получать объемные кристаллы, проводить на них гомоэпитаксию и получать слои высокого совершенства для силового применения в выпрямителях и транзисторах (см. разделы 1.2.1 — 1.2.3). Помимо этого, материалами с хорошими перспективами в силовой электронике являются AlN и алмаз, которые по параметру BFOM в разы обгоняют β-Ga_2O_3. Тем

не менее, как уже говорилось в разделе 1.1.2, эти системы сильно ограничены технологией в получении подложек большой площади, что сильно удорожает себестоимость итогового силового прибора.

JFOM. Параметр Джонсона [96] (или JFOM) позволяет сравнить материалы в контексте потерь при переключении для силовых устройств. Данная сравнительная характеристика применяется в контексте униполярный транзисторов, предназначенных для переключения на своей граничной частоте. β-Ga_2O_3 также в разы перспективнее широкозонных полупроводников предыдущего поколения (SiC и GaN), но из-за высоких скоростей насыщения электрона v_{sat} не сильно отстает от AlN и алмаза.

HMFOM. Параметр Хуанга HMFOM [97] учитывает определяет минимальные потери мощности на приборе независимо от доминирующего механизма. Т.е. чем больше пробивные напряженности поля, тем меньшего сопротивления включения можно достичь, поэтому потери на постоянном токе уменьшаются с ростом площади устройства, тогда как динамические потери на переключение растут с увеличением площади. HMFOM отражает минимум мощности для оптимизированной приборной структуры. β-Ga_2O_3 обладает такими же преимуществами над предыдущим поколением, но проигрывает AlN и алмазу.

HCAFOM. Параметр Хуанга HCAFOM [97] является комплиментарным параметру HMFOM. HCAFOM соответствует оптимальной площади приборной структуры для достижении минимума потерь. Чем больше данный параметр, тем меньше должна быть площадь устройства для достижения минимальных потерь. Как уже говорилось, β-Ga_2O_3 лучше предыдущего поколения, но хуже AlN и алмаза. Тем не менее, данный параметр не учитывает особенностей технологии – несмотря на перевес в сторону AlN и алмаза по параметрам, себестоимость устройств из AlN и алмаза будет очень высокой.

HTFOM. Параметр Хуанга HTFOM [97] определяет относительный прирост температуры прибора при его эксплуатации. Тут большинство полупроводников проигрывают Si, т.к. отвод осуществляется с большей площади

кристалла, тогда как приборы на широкозонных материалах можно делать малой площади при таких же сопротивлениях включения $R_{\text{on,sp}}$.

Подводя сравнительные итоги для различных поколений полупроводников в контексте силовой электроники, переход на четвертое поколение повлечет за собой значительное улучшение характеристик выпрямителей и полевых транзисторов. Но несмотря на значительный перевес AlN и алмаза по всем сравнительным параметрам, важнейшим фактором на данный момент является гибкость технологии Ga_2O_3. Даже если устройства на AlN или алмазе будут в разы лучше таковых на Ga_2O_3, их стоимость будет выше на порядки из-за проблем с технологией и сложностей ее масштабирования. Отсюда можно прийти к выводу, что Ga_2O_3 является компромиссом между характеристиками приборов и простотой технологии.

1.2.1 Выпрямители на основе барьеров Шоттки

Простейший полупроводниковый прибор, который, тем не менее, полностью раскрывает потенциал Ga_2O_3 в силовой электронике – это выпрямитель на основе барьера Шоттки (БШ).

Для идеального контакта металл-полупроводник диффузия электронов происходит из материала с меньшей работой выхода в материал с большей работой выхода. Если работа выхода из, допустим, n-тип полупроводника меньше работы выхода металла ($\varphi_s < \varphi_m$), то уходящие из полупроводника электроны оставляют за собой ионизированные донорные примеси, появляется встроенное поле, препятствующее движению электронов из полупроводника. При достижении равновесия, суммарный ток через структуру будет равен 0, уровень Ферми для всей системы выравнивается и сформированный потенциальный барьер со стороны металла будет:

$$\varphi_{\text{B0}} = \varphi_m - \varphi_s. \tag{16}$$

Уравнение (16) представляет собой правило Шоттки-Мотта для идельного контакта металл-полупроводник.

Ток через такую структуру может быть рассмотрен через две основные модели: термоэлектронная и полевая эмиссии. Рассматривая контакт металл-полупроводник в рамках термоэлектронной эмиссии, уравнение (17б) будет описывать ток насыщения в модели термоэлектронная эмиссии, а уравнение (17а) описывает ВАХ идеального барьера Шоттки в такой модели [98]:

$$J(V) = J_{\text{s}} \cdot \left(\exp\left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right), \tag{17а}$$

$$J_{\text{s}}^{(\text{TE})} = A^{**}\, T^2 \cdot \exp\left(-\frac{q\varphi_{\text{B0}}}{kT} \right), \tag{17б}$$

где V – приложенное смещение, В;
$A^{**} = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$ – постоянная Ричардсона, $\text{А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$.

Данное приближение всегда работает при прямых смещениях и зачастую работает при слабых обратных смещениях для полупроводников с низкой концентрации донорной примеси N_D.

Но стоит учесть, что для высоких потенциальных барьеров в широкозонных материалах (в том числе и для Ga_2O_3), где значения φ_{B0} составляют единицы эВ, измеренные в температурных зависимостях ВАХ зачастую ниже, чем значения полученные из ВФХ, что само по себе противоречиво. Эта проблема связана с флуктуацией потенциала на поверхности полупроводника и протеканием тока по областям с более низким потенциальным барьером. В измерениях ВФХ, значение отсечки по напряжениям V_{bi} представляет собой усредненную по всей площади контакта высоту барьера Шоттки со стороны полупроводника [99; 100]. Проблема решается заменой значения идеального барьера на эффективный с учетом нормального распределения флуктуации потенциала под металлическим контактом [99; 100]:

$$\varphi_{\text{B0}}^{\text{eff}} = \varphi_{\text{B0}} - \frac{\sigma^2}{2kT}, \tag{18}$$

где σ – среднеквадратичное отклонение флуктуации потенциала, эВ.

В контексте оксида галлия, без учета флуктуации поверхностного потенциала значения барьера Шоттки могут быть недооценены на 175 мэВ, а, соответственно, и токи насыщения – на порядки величины [100]. Отсюда при

измерении температурной зависимости ВАХ и построении результатов измерений в координатах $\varphi_{B0}^{eff} - 1/2kT$ возможно точно определить как высоту барьера Шоттки, так и его флуктуацию.

Для умеренного уровня легирования ($N_D \gg 10^{13}\,\text{см}^{-3}$) в полупроводнике электрон, в силу заряда изображения, создает в металле эффективный положительный заряд, который уменьшает эффективную высоту барьера Шоттки [98]. Это приводит к увеличению тока при большом обратном смещении через структуру пропорционально $J/J_0 \propto \exp(\Delta\varphi_{B0})$:

$$\Delta\varphi_{B0} = \sqrt{\frac{qF_m}{4\pi\varepsilon_s}}, \tag{19}$$

где F_m – максимальное поле на границе металл-полупроводник, В/см.

Поле на границе металл-полупроводник F_m сильно зависит от приложенного смещения, это означает, что ток на обратной ветке ВАХ также зависит от приложенного смещения пропорционально $J \propto \sqrt[4]{V}$. На прямой ветке данная зависимость влияет на наклон экспоненциального участка, что требует ввода коэффициента идеальности n, как меру отклонения от модели термоэлектронной эмиссии:

$$J(V) = J_s \cdot \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right), \tag{20а}$$

$$J_s^{(IFL)} = A^{**}\,T^2 \cdot \exp\left(-\frac{q(\varphi_{B0} - \Delta\varphi_{B0})}{kT}\right), \tag{20б}$$

где n – коэффициент идеальности, отн.ед.

Для высокого уровня легирования ($N_D \gg 1 \cdot 10^{17}\,\text{см}^{-3}$) термоэлектронная эмиссия перестает корректно описывать ВАХ из-за наличия туннельной составляющей тока сквозь потенциальный барьер. Теперь ток через структуру определяется не только носителями, преодолевающими потенциальный барьер φ_{B0}, но и туннелированием н.з. сквозь него [101; 102]. Аналитическое приближение для тока, обусловленного полевой эмиссией в барьере Шоттки на больших обратных смещениях, приведено ниже [98]:

$$J^{(\mathrm{FE})}(V) = \frac{A^{**}T}{k}\int_{E_F}^{+\infty}\mathcal{T}(\mathcal{E})\cdot\ln\left[1+\exp\left(\frac{E_F-\mathcal{E}}{k_BT}\right)\right]d\mathcal{E} \propto \frac{\varphi_{B0}+V}{\varphi_{B0}}\cdot\exp\left(-\frac{2q{\varphi_{B0}}^{3/2}}{3E_{00}\sqrt{\varphi_{B0}+V}}\right), \tag{21}$$

где $\mathcal{T}$ – коэффициент прохождения барьера Шоттки.

Полагаясь на теоретические предсказания с высокими пробивными напряжениями в Ga_2O_3, данный механизм должен быть доминирующим и, в случае высоких утечек, определять границу пробоя диодов Шоттки (см. раздел 4.1).

Тем не менее, высокие потенциальные барьеры и низкий уровень легирования не всегда могут объяснить высокие обратные токи диодов Шоттки на Ga_2O_3. Для диодов Шоттки на β-Ga_2O_3 показаны утечки по механизму Пуля-Френкеля [103; 104], тунелирование через ГУ [105] и прыжки по ГУ [106; 107], которые в сильных полях описываются аналитическими моделями согласно уравнениям (22а), (22б) и (22в) соответственно [108—110]:

$$J^{(\mathrm{PF})}(V) \propto F_{\mathrm{m}}\cdot\exp\left(-\frac{q(\phi_t-\sqrt{qF_{\mathrm{m}}/4\pi\varepsilon_s})}{kT}\right), \tag{22а}$$

$$J^{(\mathrm{TAT})}(V) \propto \exp\left(-\frac{4\sqrt{2qm}}{3\hbar F_{\mathrm{m}}}\phi_t^{3/2}\right), \tag{22б}$$

$$J^{(\mathrm{VHR})}(V) \propto \exp\left(\frac{qFr_a}{2kT}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right), \tag{22в}$$

где $\phi_t = E_C - E_t$ – энергия глубокого уровня, эВ;
r_a – локализация состояния ГУ, см.

БШ на β-Ga_2O_3. Для данного материала в литературе отмечено использование различных металлов (Ni, Pt, W, Cu, Pd, Ir) для создания барьеров Шоттки к β-Ga_2O_3 [5; 111—114] (см рисунок 20).

Из анализа представленых в статьях результатов и подгонки данных по высотам барьеров Шоттки φ_{B0} как функции от работы выхода металла φ_{m} получаем уравнение с рисунка 20 (красная линия). Становится возможным оценить плотность поверхностных состояний и изгиб зон из-за закрепления уровня Ферми [98]:

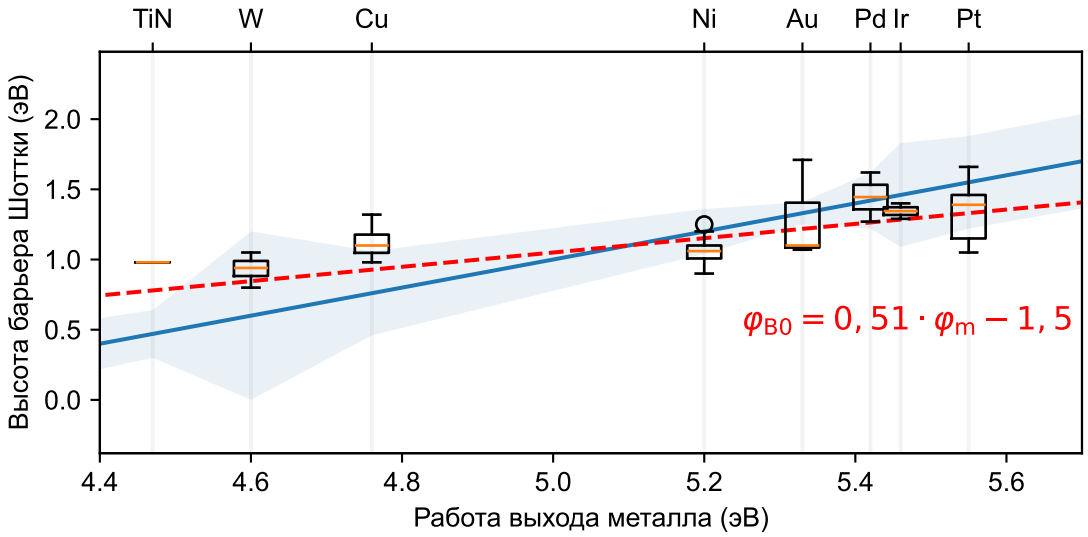


Рисунок 20 — Высота барьера Шоттки для разных металлов к β-Ga_2O_3 как функция работы выхода металла. Синяя линия представляет собой модель Шоттки-Мотта, пунктирная красная линия – модификация модели Шоттки-Мотта с учетом поверхностных состояний ($\varphi_{B0} = 0{,}51 \cdot \varphi_m - 1{,}5$) [5]

$$\varphi_{B0} = c_2 \varphi_m + c_3, \tag{23а}$$

$$D_{it} \approx \frac{(1 - c_2)\varepsilon_i}{q^2 c_2 \delta}, \tag{23б}$$

$$\phi_0 \approx \frac{E_g}{q} - \frac{c_2 \chi + c_3}{1 - c_2}, \tag{23в}$$

где c_2 и c_3 – коэффициенты подгонки;

ϕ_0 – глубина закрепления уровня Ферми, эВ;

ε_i – диэлектрическая проницаемость поверхностного слоя, Ф/см;

δ – толщина поверхностного слоя, см.

Для оценки возьмем толщину поверхностного слоя δ порядка 5 Å, а ε_i равную диэлектрической проницаемости вакуума. Тогда полученные оценки составят $D_{it} \approx 1{,}1 \cdot 10^{13}\,\text{см}^{-2}\,\text{эВ}^{-1}$ и уровень Ферми закреплен на расстоянии 1,1 эВ от края зоны проводимости. В таком положении уровень Ферми может быть закреплен глубокими акцепторными состояниями, обусловленными вакансиями кислорода на поверхности [100], центром E3 [115] или уровнем квазинейтральности из-за большого количества различных собственных дефектов на поверхности [116; 117].

Потенциальной сферой применения таких БШ является силовая электроника. Основными критериями оценки силового выпрямителя являются его пробивные напряжения и его сопротивление включения (см. уравнение (24) и рисунок 21). На данный момент результаты, демонстрируемые различными группами, еще далеки от теоретических пределов для БШ на β-Ga_2O_3 и ограничены двумя основными причинами пробоев: 1) локальный перегрев из-за высокой напряженности электрических полей [118; 119]; 2) дефекты в активной области устройства (дислокации и несовершенства поверхности) [11; 102; 120].

$$R_{\text{on}} = \frac{4V_{\text{BD}}^2}{\varepsilon_S \mu E_{\text{crit}}^3}, \tag{24}$$

где V_{BD} – напряжение пробоя, В.

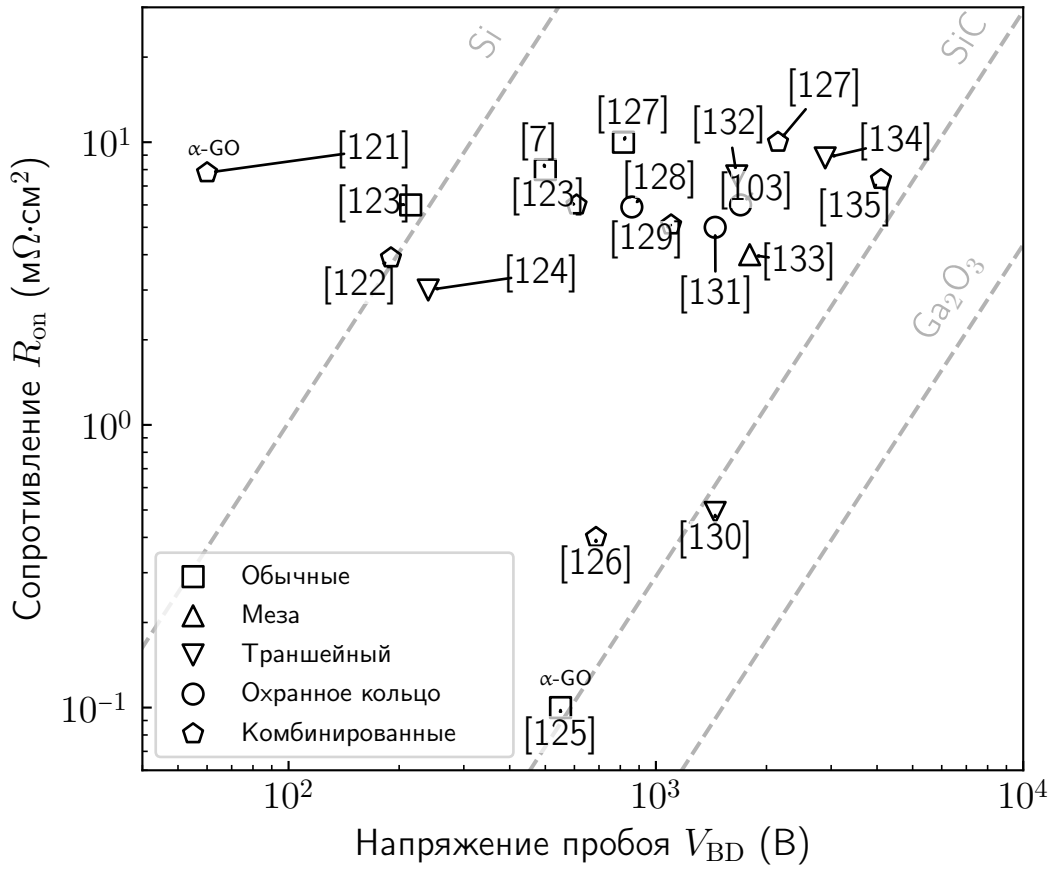


Рисунок 21 — Достигнутый уровень для силовых барьеров Шоттки на Ga_2O_3

Первая причина пробоя может быть устранена применением ряда методов для оттеснения высоких полей на периферию устройства. Например, применение полевых плат показывает значительное улучшение в достижении высоких пробивных напряжений для БШ на β-Ga_2O_3, увеличивая напряжения пробоя с

400–850 В до 1,4–2,1 кВ [127; 129]. Также применение охранных колец позволяет достичь пробивных напряжений до 1,4–1,9 кВ [103; 128; 133].

Более технологически сложными приемами являются создание траншейных или меза-структур [136]. Для траншейных структур средние значения пробивных напряжений лежат в диапазоне 1,4–2,9 кВ [130; 132; 134]. Самые высокие значения пробивных напряжений для БШ получены для меза структур или меза-структур с дополнительным применением вышеозвученных приемов. Они составляют 1,9–4,1 кВ [135; 137—139].

С дефектами поверхности в контексте БШ бороться сложно, т.к. активная область устройства буквально расположена на поверхности эпитаксиальных слоев. А пассивация дефектов значительно ухудшит сопротивление включения. Поэтому дефекты поверхности – это одна из причин использования в исследованиях научными группами только выпрямителей с диаметром $\ll 1$ мм, т.к. при достижимой плотности дислокаций на эпитаксиальных слоях в $10–100\,\text{см}^{-2}$ [102] есть большие шансы вовсе не попасть на дефект. Но обойти данную проблему может создание гетеропереходов Ga_2O_3 с полупроводниками p-типа, о чем будет сказано в следующих разделах.

БШ на метастабильных полиморфах Для α-полиморфа, компания FLOSFIA сообщила о создании силового барьера Шоттки с очень низким контактным сопротивлением $0{,}1\,\text{мОм}\cdot\text{см}^2$ [7].

Первые барьеры Шоттки для κ- и γ-Ga_2O_3 получены автором в ходе подготовки данной диссертации, результаты были показаны в [140—142] и будут детально рассмотрены в разделах 3 и 4 данной диссертации. Данные результаты представляют собой, в первую очередь, исследовательский интерес, нежели применение данных полиморфов в силовых выпрямителях на данном этапе исследований.

1.2.2 Выпрямители на основе гетеропереходов

Если для силового прибора высокая скорость переключения не является приоритетной, то для задач блокирования тока при высоких напряжениях, предпочтительнее использовать гетеропереходы на основе Ga_2O_3. В сравнении

с барьерами Шоттки, гетероструктуры обеспечивают низкие токи утечек из-за более высокого встроенного барьера, высокие пробивные напряжения из-за плавного распределение электрического поля по глубине структуры и повышенные рабочие температуры устройства.

Как обсуждалось в разделе 1.1.3.7, одним из главных недостатков системы Ga_2O_3 является сложность в получении p-типа. Поэтому первыми попытками решить проблему в контексте силовой электроники являются использование p-тип оксидов металлов (PtO_2 [139; 143], CuO [144] и NiO [128; 137; 138; 145; 146]) для создания гетеропереходов на Ga_2O_3 (см. рисунок 22).

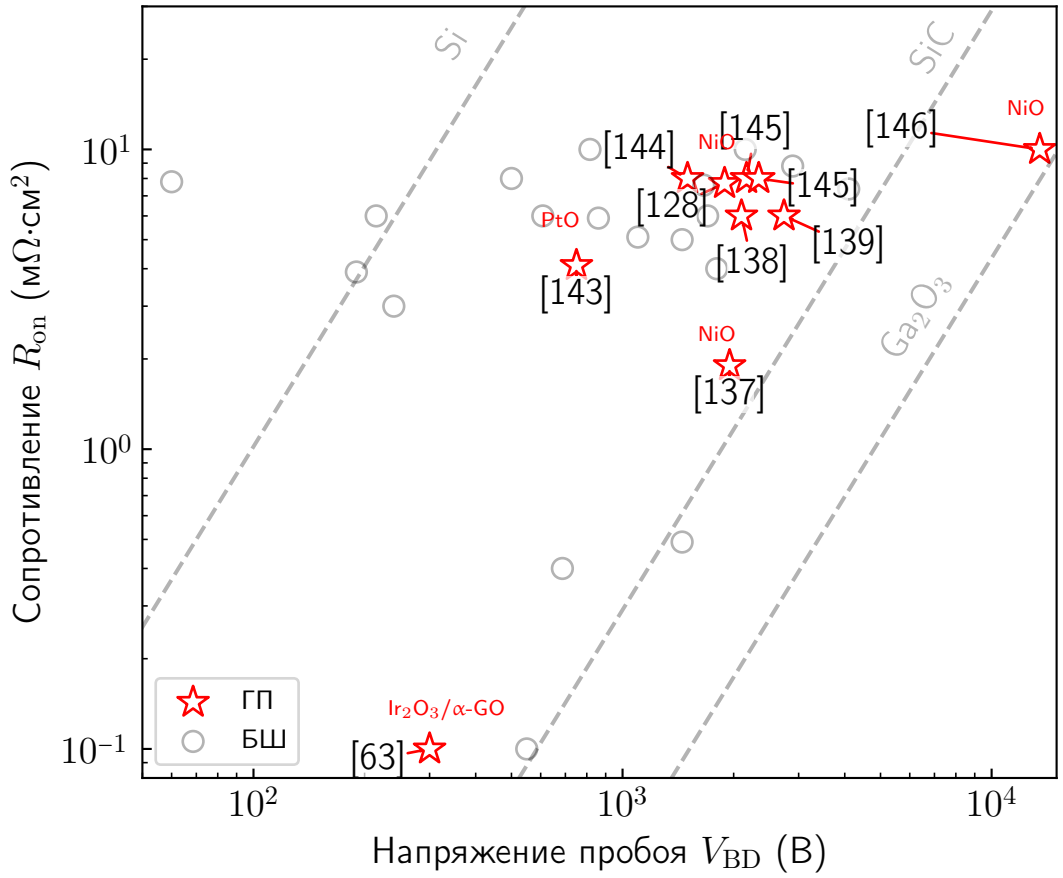


Рисунок 22 — Уровень для силовых выпрямителей на основе гетеропереходов на Ga_2O_3

Помимо теоретических улучшений характеристик выпрямителей при переходе от барьеров Шоттки к гетеропереходам с оксидными p-слоями, сами собой решились еще 2 ключевые проблемы. Первая – это пассивация дефектов в активной области устройства, которые теперь в меньшей степенни влияют на обратный пробой устройства. В барьерах Шоттки через всю активную область

устройства проходят дислокации (что может приводить к пробою по дислокационным каналам), а на поверхности, где встроенное электрическое поле достигает максимума, находятся дефекты поверхности (что может приводить к поверхностному пробою) [95]. Слои p-типа уменьшают степень сосредоточения поля в области высокой концентрации дефектов на гетерогранице, что приводит к увеличению напряжения пробоя [11]. А вторая решенная проблема – это более плавное распределение электрического поля на краю приборной структуры. Оксид выступает как полевая плата и/или охранное кольцо [147]. Структуры с геометрией, представленной на рисунке 23, демонстрируют пробой в различных областях структуры в зависимости от концентрации н.з. в нижнем слое p-NiO [147]. Видно, как для слоев с низкой концентрацией н.з. поле практически не выходит за границы анода и резко увеличивается на границе анода, тогда как при высокой концентрации н.з. поле уже концентрируется на границе слоя NiO [147].

Даже с простым использованием p-слоя возможно значительно улучшить пробивные характеристики выпрямителя. Большинство работ демонстрируют высокие пробивные напряжения для различных p-оксидов. Типичные значения для гетеропереходов с NiO показаны на уровне 1,5–2,1 кВ для выпрямителей без оптимизации структуры [144; 145]. Показаны высокие пробивные напряжения 2,1 кВ для выпрямителей большой площади [138], а рекордные значения сопротивления включения ~10 мОм $\cdot$ см^2 при напряжениях пробоя в 13,5 кВ близки к теоретическому пределу для Ga_2O_3 и продемонстрированны группой из университета Флориды [146].

1.2.3 Транзисторы

Помимо БШ и ГП на Ga_2O_3 продемонстрированны простейшие полевые транзисторы с изолированными затворами (MOSFET), с затворами в виде барьеров Шоттки (MESFET) и затворами с гетеропереходами (HJFET), сопротивление включения и пробивные напряжения которых представлены на рисунке 24.

Достигнутые результаты для MOSFET на β-Ga_2O_3 демонстрирует пробивные напряжения вплоть до 1–3 кВ с сопротивлениями во включенном состоянии 7–60 мОм $\cdot$ см^2. Также для MOSFET на α-Ga_2O_3 продемонстрированы про-

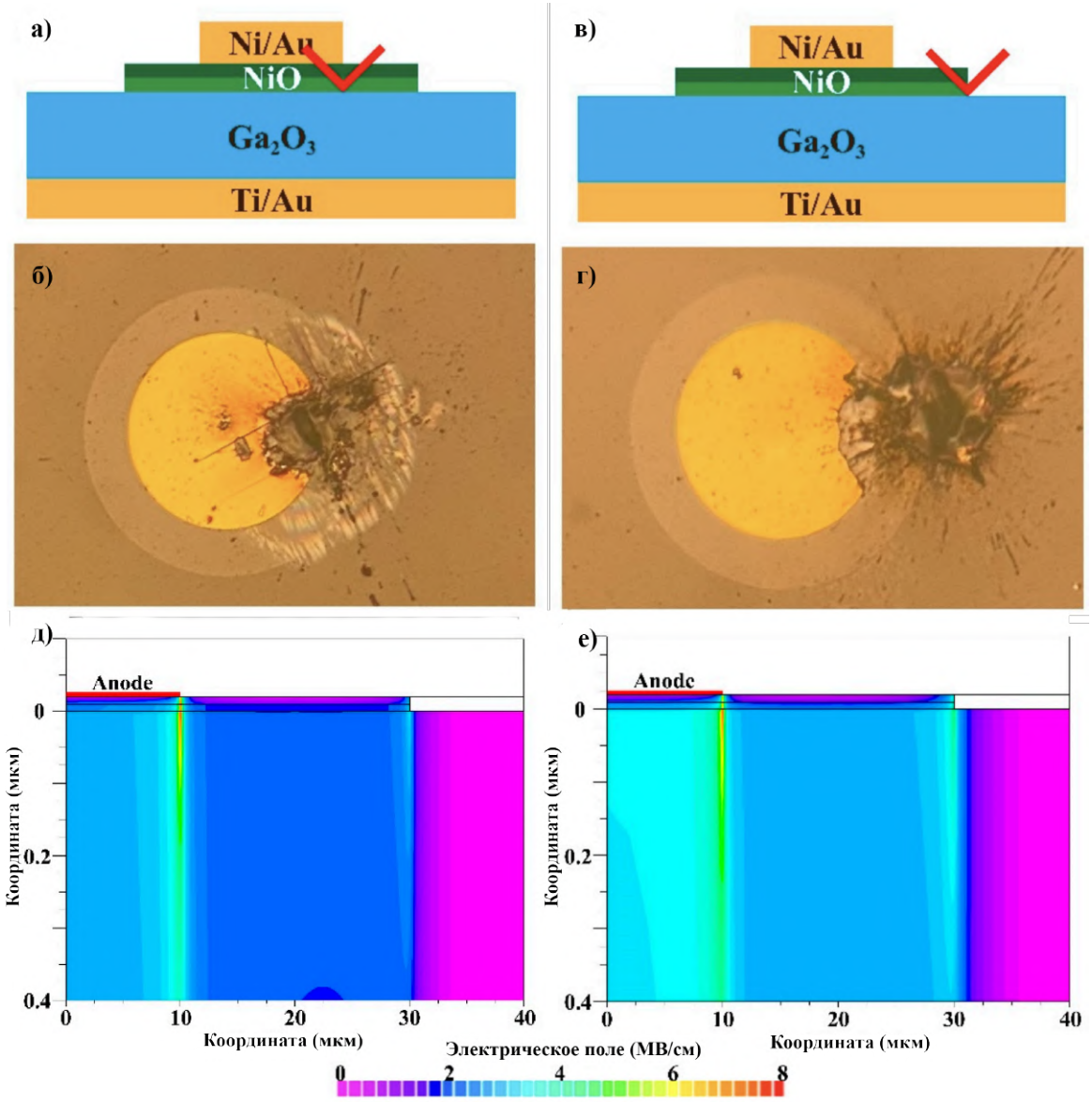


Рисунок 23 — Иллюстрация к пробою гетероструктур на основе NiO/β-Ga_2O_3. Схематический вид с указанием локации пробоя (а), (в) и пробой гетероструктуры со слоем NiO (б), (г). Распределение поля в структуре со слоями NiO для концентрации н.з. в нижнем слое NiO (д) 10^{17} см$^{-3}$ и (е) 10^{19} см$^{-3}$ [147]

бивные напряжения V_{BD} = 2,8 кВ при высоких сопротивлениях включения ($R_{\text{on,sp}} \approx 25$ мОм $\cdot$ см^2) [161].

MESFET структуры не демонстрируют принципиальных улучшений в пробивных характеристиках, тем не менее максимальное пробивное напряжение в 10 кВ ($R_{\text{on,sp}} \approx 4000$ мОм $\cdot$ см^2) показано как раз для такой структуры в работе [149].

Использование гетеропереходов для управления током канала полевого транзистора (HJFET) показывает значительное улучшение в сопротивлении включения в диапазоне 1–10 мОм $\cdot$ см^2 без улучшений в пробивных характе-

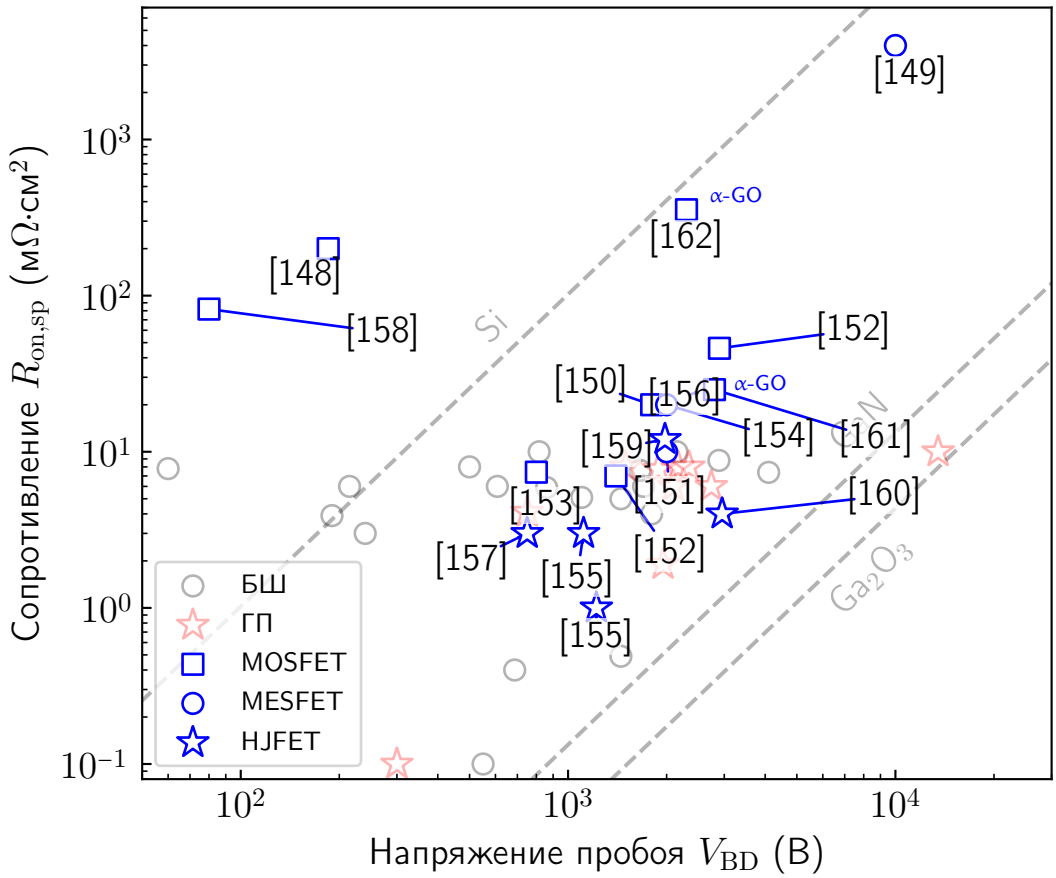


Рисунок 24 — Достигнутый уровень для силовых выпрямителей на основе гетеропереходов на Ga_2O_3

ристиках. Например, в работе [155], были использованы p-тип слои NiO, что позволило достигнуть значений сопротивления включения $1\,\text{мОм}\cdot\text{см}^2$ при пробивных напряжениях в 1,22 кВ.

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют, что характеристики полевых транзисторов на основе Ga_2O_3 уже приближаются к теоретическим пределам, установленным для SiC и GaN устройств. Однако сохраняется значительный потенциал для оптимизации через совершенствование технологии: уменьшение плотности дислокаций, создание меза-, траншейных- или плавниковых (FinFET) структур, легирование и компенсация активных и буферных слоев структур, что открывает перспективы для создания нового поколения силовых электронных устройств с улучшенными характеристиками.

1.2.4 Солнечно-слепые фотодетекторы

Помимо силовых применений Ga_2O_3 потенциально интересен как материал для фотодетекторов в области UVC, как более эффективная альтернатива кремниевым УФ фотодетекторам с системой фильтров или фотодетекторам на основе SiC. Даже исходя из значений запрещенной зоны и текущего уровня технологии оксида галлия простейшие фотодетекторы на основе данного материала должны превосходить в фоточувствительности Si и SiC фотодетекторы с фильтрами на видимую область спектра [163].

С самых первых попыток создания фотодетекторов на Ga_2O_3 исследовательские группы получали высокие значения фоточувствительности R (уравнение (25)) для фотодиодов и MSM-структур, несмотря на низкое кристаллическое совершенство активных слоев фотодетекторов, что, казалось бы, должно приводить к ухудшению характеристик фотодетектора (см. рисунок 25) [164].

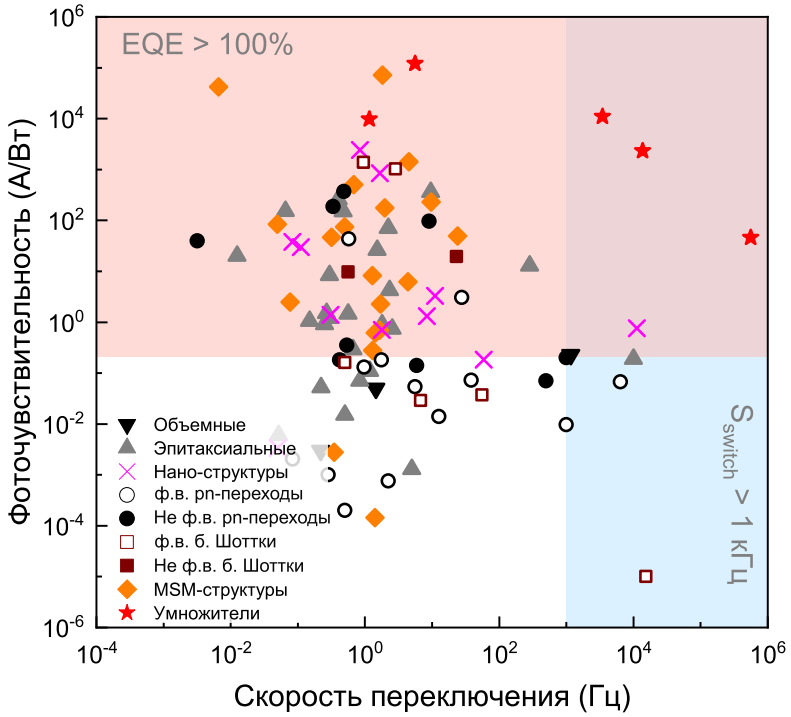


Рисунок 25 — Фоточувствительность и скорость переключения для солнечно-слепых фотодетекторов на основе Ga_2O_3, полученные различными научными группами на данный момент. Красным выделена область с EQE $>$ 100 %, синим выделена область со скоростью переключения S $>$ 1 кГц [164].

$$R(\lambda) = \frac{J_{\text{ph}}}{P_{\text{in}}(\lambda)} = q\,\text{EQE}(\lambda)\frac{\lambda}{hc}, \tag{25}$$

где λ – длина волны, см;

J_{ph} – плотность фототока А/см^2;

P_{in} – падающая оптическая мощность, Вт/см^2;

h – постоянная Планка, Дж/Гц;

c – скорость света, см/с.

Более того, для фотодетекторов на основе Ga_2O_3 характерны значения внешнего квантового выхода (EQE) более 100 %, долгие времена нарастания и спада фототока (см. рисунок 25) и обратная корреляция фоточувствительности с «равновесностью» метода получения активного слоя образца (см. рисунок 26в), что расходится с классической теорией фоточувствительности барьеров Шоттки.

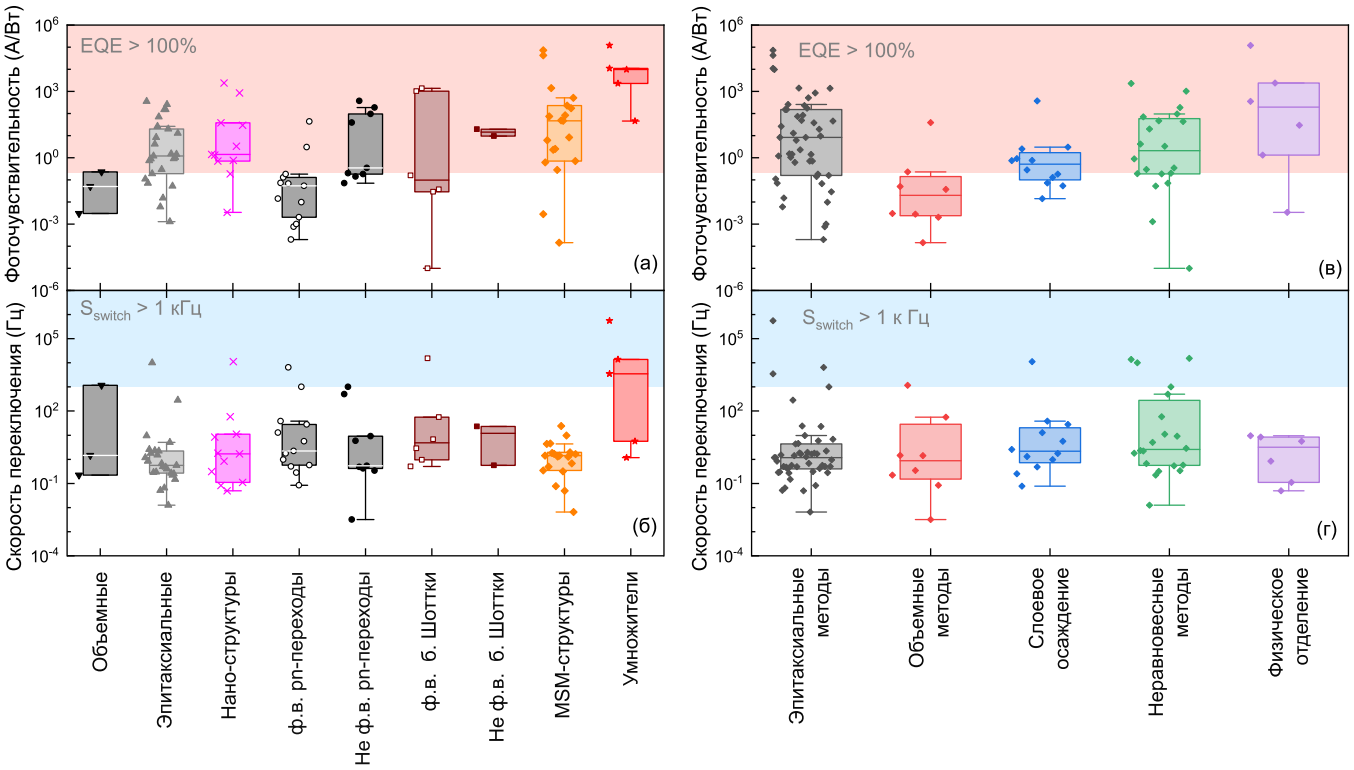


Рисунок 26 — Фоточувствительность (а, в) и скорость переключения (б, г) для фотодетекторов в зависимости от типа устройства (а, б) и в зависимости от метода получения активного слоя фотодетектора (в, г) [164].

На рисунках 25 и 26 приведен анализ 92 работ, отсортированных по методам роста, полиморфам и типам фоточувствительной структуры. Категория «эпитаксиальные методы» содержит в себе устройства, полученные методами

MOCVD, HVPE, Mist-CVD, MBE, PECVD; категория «объемные методы» содержит в себе методы EFG, FZ, CZ; категория «слоевое осаждение» состоит из методов PLD и ALD; к категории «неравновесные методы» причислены RFMS, RF-распыление, золь-гель; в категории «физическое отделение» представлены результаты для отделенных чешуйчатых и нитевидных нано-кристаллов [164].

Данные показывают, что большинство устройств обладают высокой квантовой эффективностью и нехарактерными медленными скоростями переключения ($S = {}^{2\pi}/_{(\tau_{\text{rise}} + \tau_{\text{fall}})}$). Более того, нет видимой корелляции между фоточувствительностью и скоростью работы устройства. Это труднообъяснимо в рамках классической теории работы фотодетекторов и MSM-структур, ведь долгие времена спада и нарастания фототока должны определяться временами жизни носителей в приборной структуре или/и временем перезарядки RC-цепочки [164].

На данный момент опубликованы сотни работ по данной тематике, но видимые улучшения в понимании данного феномена отсутствуют. Феноменологическая модель, объясняющая высокие фоточувствительности и долгие времена нарастания/спада фототока, приведена в разделе 4.5.

1.3 Мотивация исследования

Несмотря на успешную демонстрацию работоспособных выпрямителей, транзисторов и фотодетекторов на основе Ga_2O_3, ключевые проблемы, связанные с глубокими уровнями (ГУ), остаются нерешенными. Физическая природа дефектов, формирующих ГУ в оксиде галлия, изучена недостаточно, особенно для метастабильных полиморфов, где соответствующие исследования крайне малочисленны. Это препятствует разработке эффективных подходов к минимизации влияния ГУ на характеристики приборов на основе Ga_2O_3.

Следующие главы посвящены методам исследования глубоких уровней в широкозонных материалах, изучению ГУ в полиморфах оксида галлия и анализу влияния ГУ на параметры приборов на основе различных полиморфов Ga_2O_3.

Глава 2. Методы исследования глубоких уровней в широкозонных полупроводниках

На данный момент лишь оптические методы, описанные в разделе 2.2.6, позволяют получить информацию о конфигурационных параметрах дефекта (рисунок 17) с сильной электрон-фононным взаимодействием. В разделе 3.1.1.4 разработан подход для определения температурной зависимости сечения захвата в рамках классических методик определения параметров ГУ (РСГУ, АС) [165].

2.1 Решение уравнения непрерывности для глубоких уровней

В разделах ниже будут рассматриваться процесса захвата и эмиссии носителей заряда на ГУ. Основные процессы электронных переходов с участием ГУ представлены на рисунке 27.

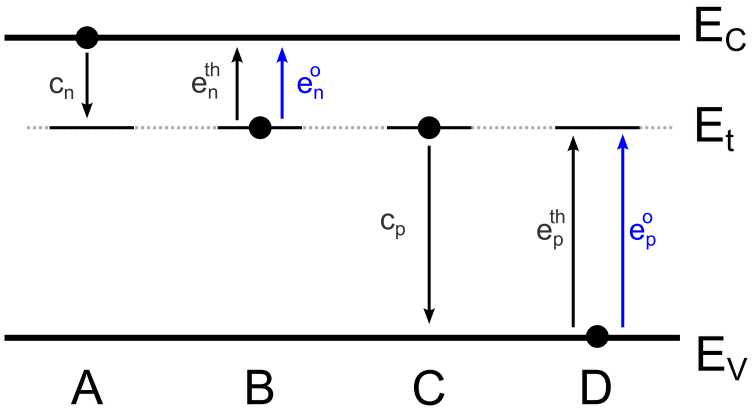


Рисунок 27 — Кинетика носителей с участием ГУ. Синим цветом обозначены переходы, индуцируемые оптическим возбуждением

Для ГУ, у которых вероятность захвата дырки и электрона примерно равны ($c_n n p_t \approx c_p p n_t$), за процессом A должен следовать процесс C (рисунок 27). Такие уровни называются центрами рекомбинации. Также имеют место быть процессы генерации через уровни, где вероятности эмиссии с уровня для электрона и дырки примерно равны ($e_n n_t \approx e_p p_t$), т.е. если произойдет процесс B, то

за ним с большой вероятностью последует процесс D (рисунок 27). Обычно равенство вероятностей эмиссии и захвата выполняется для ГУ вблизи середины запрещенной зоны, и процессы генерации/рекомбинации через такие уровни описываются статистикой Шокли-Рида-Холла.

Но очень часто бывает, что уровень лежит ближе к одной из зон. Тогда для уровня вблизи зоны проводимости (валентной зоны) вероятность захвата электрона (дырки) сильно выше чем вероятность захвата дырки (электрона), как и вероятность эмиссии электрона (дырки) обратно в зону. В таком случае за процессом A следует процесс B (рисунок 27). Такие центры называются центрами прилипания или центрами захвата.

2.1.1 Термические захват и выброс носителей с глубокого уровня

Запишем уравнение непрерывности для электронов n в зоне проводимости и для дырок p в валентной зоне и пока будем рассматривать переходы без оптического возбуждения:

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = A - B = c_n n p_t - e_n n_t, \tag{26а}$$

$$-\frac{\partial p}{\partial t} = C - D = c_p p n_t - e_p p_t. \tag{26б}$$

Запишем потоки для электронов и дырок через ГУ:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_t}{\partial t} &= -\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial t} = (A - B) - (C - D), \\ &= c_n n p_t - e_n n_t - c_p p n_t + e_p p_t, \\ &= (c_n n + e_p) p_t - (c_p p + e_n) n_t. \end{aligned} \tag{27}$$

Для ГУ в любой момент времени выполняется условие $N_t = n_t + p_t$:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = (c_n n + e_p) N_t - n_t (c_n n + e_p + c_p p + e_n). \tag{28}$$

Пусть в начальный момент все уровни заполнены электронами ($n_t(t=0) = N_t$) а в области пространственного заряда концентрация свободных н.з. $n = p = 0$, тогда решение уравнения непрерывности для центра захвата (28) будет:

$$\begin{aligned} n_t(t) &= N_t \left[\frac{c_n n + e_p}{c_n n + e_p + c_p p + e_n} + \frac{c_p p + e_n}{c_n n + e_p + c_p p + e_n} e^{-(c_n n + e_p + c_p p + e_n)t} \right], \\ &\approx N_t \left[\frac{e_p}{e_p + e_n} + \frac{e_n}{e_p + e_n} e^{-(e_p + e_n)t} \right]. \end{aligned} \tag{29}$$

Для центров захвата в верхней половине запрещенной зоны скорости эмиссии электронов намного больше скоростей эмиссии дырок ($e_n \gg e_p$), а следовательно можем упростить (29):

$$n_t(t) = N_t e^{-e_n t}. \tag{30}$$

Температурную зависимость коэффициента эмиссии e_n возможно определить допуская, что в стационарном состоянии процессы эмиссии и захвата электрона на уровень приходят в равновесие, т.е.:

$$e_n \mathcal{F}(E_t - E_F) = c_n n (1 - \mathcal{F}(E_t - E_F)), \tag{31}$$

где $\mathcal{F}(E_t - E_F)$ – вероятность найти электрон на уровне E_t;
$c_n = \sigma_n \langle v_{th} \rangle$ – коэффициент захвата, см^3/с.

Зная плотность состояний в зоне проводимости, можем представить n в виде $n = N_C \mathcal{F}(E_C - E_F)$ и выразим e_n из уравнения (31):

$$\begin{aligned} e_n &= \sigma_n \langle v_{th} \rangle N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_t}{kT} \right), \\ &= \sigma_n \gamma_n T^2 \exp\left(-\frac{E_C - E_t}{kT} \right), \end{aligned} \tag{32}$$

где $\gamma_{n,p} = 4\sqrt{6} k^2 \pi^{3/2} h^{-3} m^*_{e,h}$, см$^{-2} \cdot$ К$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$.

Измерить сечение захвата ($\sigma_{n,p}$) на уровень, энергию активации уровня ($E_a = |E_{C,V} \mp E_t|$) и его концентрацию N_t можно методами, описанными в главах 2.2.1, 2.2.2, 2.2.5, 2.2.7 и 2.2.8.

2.1.2 Оптические процессы захвата и выброса носителей с глубокого уровня

Для описания процессов, стимулированных монохроматическим излучением, удобно переписать уравнение (26) без учета термических процессов захвата и эмиссии (измерения при низкой температуре), а скорость эмиссии с уровня в таком случае связана с потоком фотонов энергии $h\nu$ как $e^o_{n,p}(h\nu) = \sigma^o_{n,p}(h\nu)\,\Phi(h\nu)$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_t}{\partial t} &= -e^o_n n_t + e^o_p p_t,\\ &= -(e^o_n + e^o_p)n_t + e^o_p N_t,\\ &= -(\sigma^o_n + \sigma^o_p)\Phi n_t + \sigma^o_p \Phi N_t.\end{aligned} \tag{33}$$

Отсюда решение уравнения (33) для n_t будет:

$$n_t(t) = N_t\left[\frac{\sigma^o_p}{\sigma^o_n + \sigma^o_p} + \frac{\sigma^o_n}{\sigma^o_n + \sigma^o_p}e^{-(\sigma^o_n+\sigma^o_p)\Phi t}\right]. \tag{34}$$

Теперь видно, что скорость релаксации концентрации электронов на центре будет зависеть от плотности потока фотонов и оптических сечений захвата электронов и дырок. Определить спектральную зависимость оптического сечения захвата на глубокий уровень, его энергию активации и концентрацию можно методами, описанными в главах 2.2.4 и 2.2.6.

2.2 Методы характеризации глубоких центров

Как уже было упомянуто ранее, состояния в запрещенной зоне, индуцированные дефектами в кристаллической решетке, можно условно разделить на «мелкие» или «глубокие» в зависимости от их положения в запрещенной зоне относительно ближайшего края зоны. Мелкие уровни обладают водородоподобными волновыми функциями, распространяющимися на множество параметров

решетки материала, тогда как глубокие уровни характеризуются сильно локализованными волновыми функциями [166]. Их влияние на кристаллическую решетку существенно различается: ионизация мелкого уровня практически не приводит к искажению окружения дефекта, поскольку электрон на мелком уровне сильно делокализован [78], в то время как электрон глубокого центра, наоборот локализован сильно. Ионизация или захват заряда на дефект может значительно изменить конфигурацию окружения дефекта. Такое локальное релаксационное искажение влияет и на энергетическое положение глубокого уровня в запрещенной зоне, что имеет ключевое значение при сравнении оптических и термических характеристик глубоких уровней.

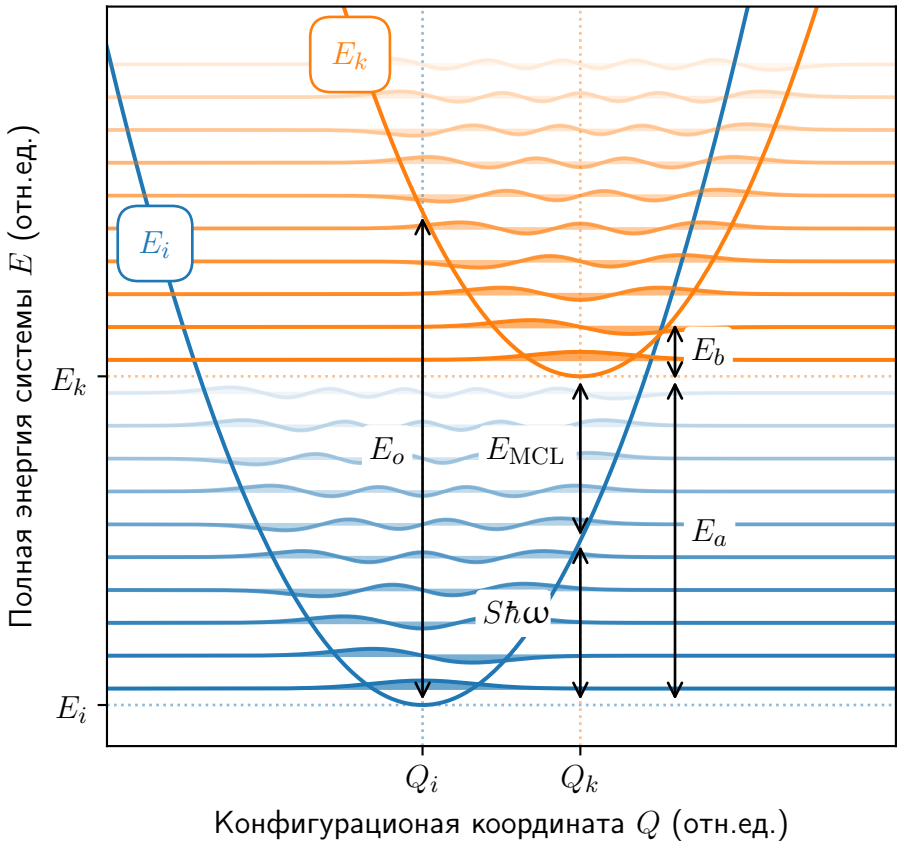


Рисунок 28 — Иллюстрация к измеряемым параметрам для методик с оптическим и термическим заполнением глубоких центров

Конфигурационная диаграмма (рисунок 28) позволяет установить взаимосвязь между оптической энергией ионизации (E_o), энергией пика в микрокатодолюминисценции (MCL) (E_{MCL}) и тепловой энергией ионизации (E_a). Оптические переходы происходят значительно быстрее, чем колебания решетки, поэтому конфигурация дефекта Q_k не изменяется во время испускания

фотона. После захвата электронов конфигурация дефекта релаксирует, испуская фононы с общей энергией $S\hbar\omega$, где S — параметр Хуана-Риса (см. рисунок 17) [73]. При повторном поглощении фотона энергии E_o электрон дефекта возбуждается в зону проводимости в конфигурации Q_i, после чего происходит релаксация решетки в состояние Q_k с выделением энергии $S\hbar\omega$. Таким образом, энергия глубокого уровня, измеренная методами микрокатодолюминисценции (MCL) и оптической спектроскопии глубоких уровней ОСГУ – E_o (раздел 2.2.6), отличается от термической энергии ионизации (E_a) на величину энергии испущенных фононов $S\hbar\omega$.

Тепловая же эмиссия электрона с ГУ в зону проводимости при мультифононном механизме определяет энергию как разницу между минимумами двух парабол $p\hbar\omega$. Тем не менее, из-за подхода в методиках исследования ГУ, температурная зависимость сечения захвата (см. раздел 1.1.3.5), которая входит в уравнение (48), тоже может давать вклад в измеряемую энергию активации, что в контексте широкозонных материалов может приводить к значительным завышениям E_a (см. раздел 3.1.1.4).

Несмотря на кажущуюся простоту и комплиментарность методик, в контексте Ga_2O_3 возникает ряд сложностей. И первая из них – это отсутствие краевой и экситонной люминисценции из-за сильной локализации дырок и непрямых переходов [167]. Это вызывает значительные трудности в контексте определения параметров дефектов, участвующих в оптических переходах. Вторая проблема связана со сложностями в изучении оптических переходов для центров не глубже 1 эВ [168]. Поэтому только методики с термическим заполнением дефектных остаются достаточно удобными для изучения ГУ, их концентрации и составления профиля концентрации ГУ по глубине исследуемой структуры.

В разделах ниже представлены основные методы исследования ГУ в п.п. структурах, рассмотрены особенности применения методик в широкозонных полупроводниках и области их применимости.

2.2.1 Спектроскопия адмиттанса

Метод Спектроскопии адмиттанса (СА) позволяет изучать свойства центров захвата для основных носителей заряда в п.п. структурах типа p-n перехода или барьеров Шоттки [169—171]. Основная идея заключается в модуляции заряда на центре захвата переменным напряжением на разных частотах и разных температурах, это позволяет оценить кинетику эмиссии носителей заряда с центра и определить параметры центра: его сечение захвата $\sigma_{n,p}$ и энергию активации $E_{C,V} - E_t$.

Для простоты разберем случай для барьера Шоттки n-типа, с площадью контакта A и уровнем легирования N_D (рисунок 29).

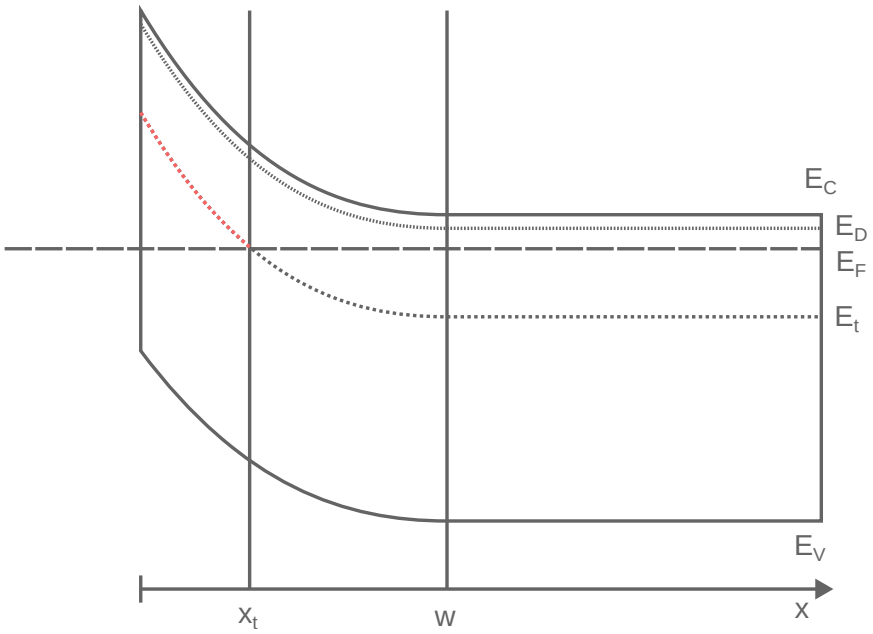


Рисунок 29 — Зонная диаграмма барьера Шоттки n-типа. Красным выделены незаполненные состояния с энегией $E_C - E_t$, находящиеся выше уровня Ферми E_F. На рисунке символом w отмечена граница области пространственного заряда, x_t – глубина зарядки центра, которая определяется пересечением уровня центра с уровнем Ферми.

Очевидно, что изменение заряда (dQ) на центре зависит от изменения координаты (dx) следующим образом:

$$dQ = qN_t A\, dx. \tag{35}$$

Когда граница ОПЗ (w) имеет следующую зависимость от напряжения:

$$dw = \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{2qN_D(V_{bi}+V)}}dV = \frac{\varepsilon_s}{qN_D}\frac{1}{w}dV. \tag{36}$$

Допуская, что край ОПЗ будет изменяться в малых пределах и концентрация N_t сильно меньше N_D то $dx \approx dw$, тогда:

$$dQ = qN_tA\,dw = N_tA\frac{\varepsilon_s}{N_D}\frac{1}{w}dV = A\frac{N_t}{N_D}\frac{\varepsilon_s}{w}dV. \tag{37}$$

И если поверх постоянного смещения V приложить переменное с амплитудой V_0 и частотой ω, то изменение заряда в системе будет:

$$\delta Q = A\frac{N_t}{N_D}\frac{\varepsilon_s}{w}\,\delta V_0\exp(j\omega t). \tag{38}$$

Ток носителей, ушедших с такого центра (39а) и заряд на центре (39б) будут:

$$i(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = e_nQ(t), \tag{39а}$$

$$Q(t) = \delta Q(t) - \int_0^t i(t)dt, \tag{39б}$$

Или

$$i(t) = e_n\left(\delta Q(t) - \int_0^t i(t)dt\right). \tag{40}$$

Для решения этого интегро-дифференциального уравнения воспользуемся методом Лапласса, перейдя от оригинала $i(t)$ к изображению $\mathcal{L}\{i(t)\}(s) = \int_0^\infty i(t)e^{-st}\,dt = I(s)$:

$$I(s) = \frac{e_n\chi\,\delta V_0}{s-j\omega} - e_n\frac{I(s)}{s}, \tag{41}$$

где $\chi = A\frac{N_t}{N_d}\frac{\varepsilon}{w}$.

Выразим отсюда $I(s)$:

$$sI(s) + e_n I(s) = \frac{s \cdot e_n \chi \delta V_0}{s - j\omega}, \tag{42а}$$

$$(s + e_n) I(s) = \frac{s \cdot e_n \chi \delta V_0}{s - j\omega}, \tag{42б}$$

$$I(s) = \frac{s}{s + e_n} \frac{e_n \chi \delta V_0}{s - j\omega}. \tag{42в}$$

Вернемся к оригиналу (43). Заметим, что при достаточно долгом измерении (т.е. при $e_n t \gg 1$) часть уравнения (43) стремится к 0.

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1}\{I(s)\}(t) = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{s}{s+e_n}\frac{e_n\chi\delta V_0}{s-j\omega}\right\}(t) = \frac{e^{-te_n}\left(e^{j(\omega+e_n)t}\omega - je_n\right)e_n\chi\,\delta V_0}{\omega - je_n} \\ = \underbrace{\frac{\chi\omega^2 e_n}{\omega^2+e_n^2}\delta V_0 \exp(j\omega t)}_{\text{синфазная}} + \underbrace{\frac{\chi\omega e_n^2}{\omega^2+e_n^2}\delta V_0 \exp\left(j\left(\omega t + \pi/2\right)\right)}_{\text{квадратурная}} + \\ + \underbrace{\left(\frac{e^{-e_n t}\chi e_n^3\,\delta V_0}{\omega^2+e_n^2} - j\frac{e^{-e_n t}\chi e_n^3\,\delta V_0}{\omega^2+e_n^2}\right)}_{\text{стремится к 0 при } t\to+\infty}. \end{aligned} \tag{43}$$

В итоге получаем уравнение тока, обусловленного выбросом носителей с центра захвата, где множитель перед $\exp(j\omega t)$ – синфазная, а перед $\exp(j(\omega t + \pi/2))$ – квадратурная составляющая тока:

$$i(t) \approx \frac{\chi\omega^2 e_n}{\omega^2+e_n^2}\delta V_0 \exp(j\omega t) + \frac{\chi\omega e_n^2}{\omega^2+e_n^2}\delta V_0 \exp\left(j\left(\omega t + \pi/2\right)\right). \tag{44}$$

Из определения адмиттанса $Y = G + j\omega C$, проводимость G_{trap} и емкость C_{trap}, обусловленная захватом н.з. будет:

$$G_{\text{trap}} = \frac{i_{\text{in-phase}}}{\delta V_0} = \frac{\chi\omega^2 e_n}{\omega^2+e_n^2} = \frac{\omega^2 e_n}{\omega^2+e_n^2}\frac{N_t}{N_D}\frac{\varepsilon}{w}A, \tag{45а}$$

$$C_{\text{trap}} = \frac{1}{\omega}\frac{i_{\text{quad}}}{\delta V_0} = \frac{\chi e_n^2}{\omega^2+e_n^2} = \frac{e_n^2}{\omega^2+e_n^2}\frac{N_t}{N_D}\frac{\varepsilon}{w}A. \tag{45б}$$

Отсюда полная емкость структуры будет $C = C_{\text{HF}} + C_{\text{LF}}$, где C_{HF} – емкость структуры на высокой частоте (без отклика ловушек) и C_{LF} – емкость структуры на низкой частоте (с откликом ловушек) рисунок 30:

$$C_{\text{HF}} = \frac{\delta Q}{\delta V} = \frac{dQ_D}{dV} = \frac{qN_D A\, dw}{qN_D(w/\varepsilon)\, dw} = \frac{\varepsilon A}{w}, \tag{46а}$$

$$C = C_{\text{HF}} + C_{\text{trap}} = \frac{\varepsilon A}{w} + \frac{\Delta C}{1 + \omega^2 \tau_n^2}, \tag{46б}$$

где $\tau_n = e_n^{-1}$, с;
$\Delta C = \frac{N_t}{N_D}\frac{\varepsilon_s A}{w}$, Ф.

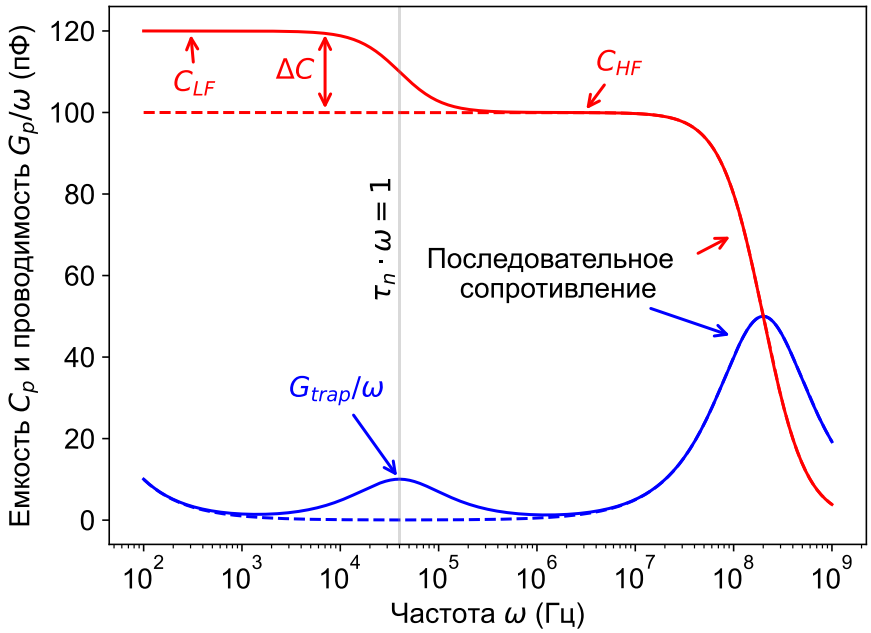


Рисунок 30 — Адмиттанс структуры с центрами захвата, где середина плеча в емкости (красная линия) соответствует пику в G/ω (синяя линия)

Взглянув на это уравнение можно заметить, что когда $\tau_n \cdot \omega = 1$ мы находимся на середине плеча ΔC т.е. (см. рисунок 31):

$$C(\omega = 1/\tau_n) = C_{\text{HF}} + \frac{\Delta C}{1 + \tau_n^{-2}\tau_n^2} = C_{\text{HF}} + \frac{\Delta C}{2}. \tag{47}$$

В таких условиях для величины G/ω создаются условия пика в ее частотной зависимости при $\tau_n \cdot \omega = 1$, и тогда амплитуда сигнала G/ω связана с ΔC как:

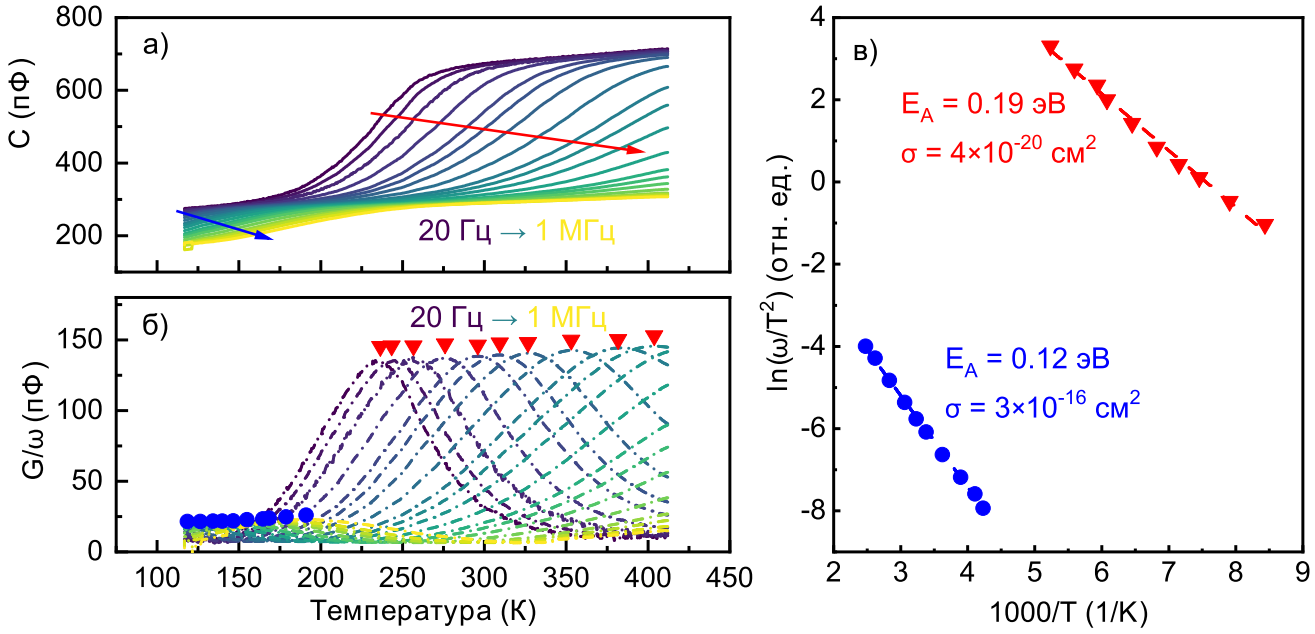


Рисунок 31 — Результаты CA для pn-гетероструктуры NiO/Ga_2O_3. (а) емкость C и (б) проводимость G/ω на различных частотах как функция температуры. (в) – график Аррениуса для двух ГУ и их параметры

$$G/\omega = \frac{\omega\tau_n \Delta C}{1+\omega^2\tau_n^2}. \tag{48}$$

Более того, можно уточнить значение ΔC с учетом заполнения центра вблизи точки x_t [171]:

$$\Delta C = \frac{\varepsilon A}{w}\frac{N_t}{N_D}\frac{1-\frac{x_t}{w}}{1+\frac{x_t}{w}\frac{N_t}{N_d}}. \tag{49}$$

Как только мы установили частотную зависимость емкости и проводимости структуры, становится возможным определить параметры центра захвата. Варьируя температуру и проводя измерения частотной зависимости адмиттанса структуры (см. пример реализации в главе 3), по пикам в температурной зависимости G/ω на разных частотах можно рассчитать энергию активации центра и его сечение захвата (рисунок 31c). Т.к. $\tau_n \cdot \omega_{\text{peak}} = 1$, то отсюда напрямую следует:

$$\omega_{\text{peak}} = e_n(T_{\text{peak}}) = \sigma_n \langle v_{th}\rangle N_C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \tag{50}$$

Можно воспользоваться особенностями в частотной зависимости емкости, и при слабых обратных смещениях концентрация, рассчитанная из ВФХ на низкой и высокой частотах будет ~ $(N_D + N_t)$ и ~ N_D соответственно (рисунок 32).

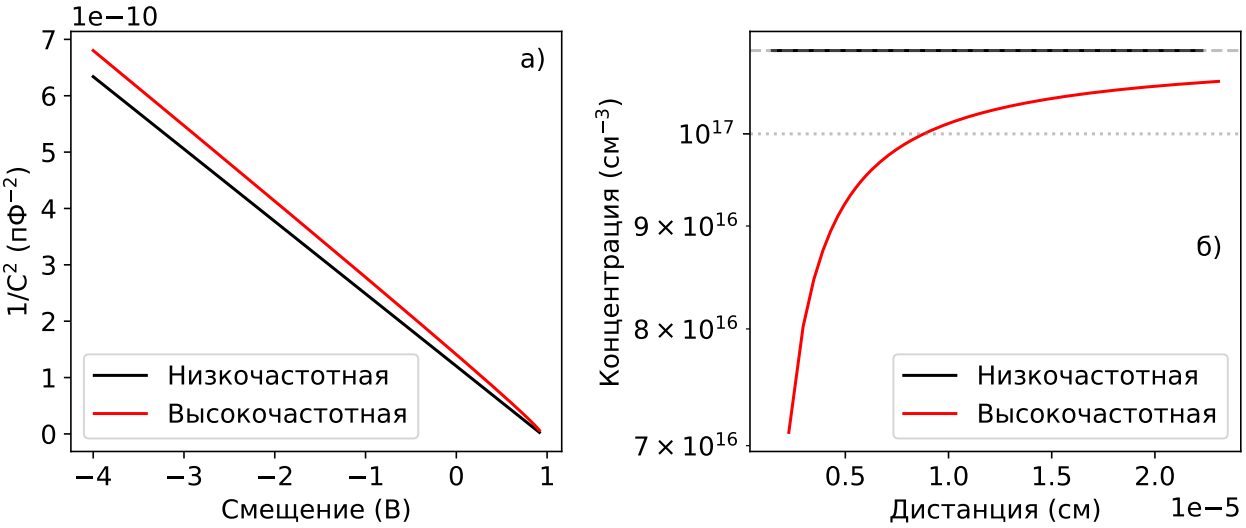


Рисунок 32 — Моделирование (а) ВФХ для барьера Шоттки с концентрацией мелких доноров N_D = 10^{17} см$^{-3}$ и глубокими донорами с концентрацией N_t = 10^{16} см$^{-3}$ на низкой (черная линия) и высокой частоте (красная линия) и (б) концентрации, рассчитанные из ВФХ на низкой и высокой частоте

Стоит учесть, что при больших обратных смещениях C_{HF}/C_{LF} асимптотически стремится к единице (рисунок 32а) [170; 172]. Отсюда измерения истинных концентраций легирующей примеси N_D и встроенный потенциалов V_{bi} без влияния ГУ становится затруднительно, но это позволяет разделить вклад в итоговую концентрацию свободных электронов от мелких и глубоких доноров (рисунок 32), используя особенности частотной зависимости емкости.

2.2.2 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней

Релаксационная спектроскопия глубоких уровней (РСГУ) – как и СА, это тоже емкостный метод, позволяющий характеризовать энергетические уровни захвата носителей в запрещенной зоне полупроводника. РСГУ обладает высокой чувствительностью к концентрации глубоких уровней по сравнению с СА и низкой чувствительностью к шуму.

Вместо измерения частотной зависимости емкости $C(\omega)$, как в методе СА, для реализации РСГУ необходимо записывать временные релаксации емкости $C(t)$ после подачи импульса прямого смещения, которые содержат в себе информацию о эмиссии носителей заряда с ГУ. Обрабатывать записанные релаксации емкости на разных температурах удобно методом временного окна, предложенным Лангом [173]. На рисунке 33 изображены рабочие смещения для исследуемой структуры и соответствующие области перезарядки ГУ.

Суть подхода заключается в представлении спектра РСГУ в виде $S = C(t_2) - C(t_1)$, где t_1 и t_2 – фиксированная пара временных точек релаксации ($t_2 = t_1 \cdot X$, X– некоторая постоянная). Полный вывод уравнений для РСГУ содержится в приложении А, а кинетика захвата и выброса носителей заряда с ГУ представлена в главе 2.1.1. В результате получим уравнение для спектра РСГУ, реализация которого представлена на рисунке 34б и описывается уравнением (51):

$$S(T) = C(t_2) - C(t_1) = C_0 \frac{n_t}{2N_D} \left(e^{-t_2 e_n} - e^{-t_1 e_n} \right). \tag{51}$$

Заметим, что с уменьшением температуры, на которой снимается релаксация, скорость эмиссии $e_n|_{T\to 0} \approx 0$ и, соответственно, сигнал будет $S|_{T\to 0} \approx 0$. На высоких температурах скорость эмиссии стремится к бесконечности $e_n|_{T\to\infty} \to \infty$, как и амплитуда сигнала РСГУ $S|_{T\to\infty} \approx 0$. Только на температурах, где e_n и t_1, t_2 одного порядка, сигнал принимает ненулевое значение. Чтобы найти точку экстремума $S(T)$, необходимо найти производную сигнала по температуре, приравнять ее к нулю и найти значения для t_1, t_2, соответствующие точке максимума/минимума сигнала:

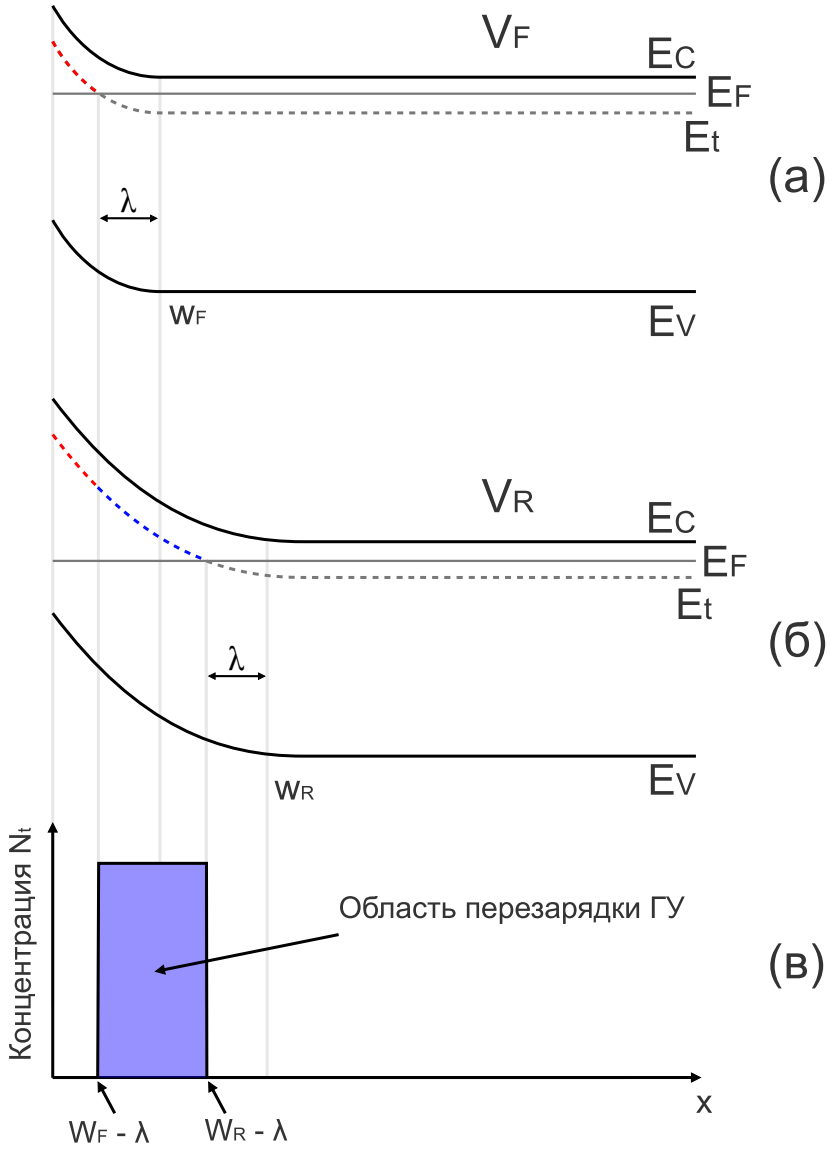


Рисунок 33 — Иллюстрация к измерению свойств ГУ методом РСГУ для барьера Шоттки n-типа. (а) – прямое смещение, заполнение ГУ. (б) – обратное смещение, выброс н.з. с ГУ и запись релаксации. (в) – область образца, с которой собирается сигнал РСГУ

$$
\begin{aligned}
0 &= \frac{d}{dT} S(T), \\
0 &= \frac{dS(T)}{de_n(T)} \frac{de_n(T)}{dT}, \\
0 &= C_0 \frac{n_t}{2N_D} \left(-t_2 e^{-t_2 e_n} + t_1 e^{-t_1 e_n} \right) \cdot \underbrace{\left(E_a/k + 2T \right) e_n}_{\text{всюду } >0}, \\
0 &= \left(-t_2 e^{-t_2 e_n} + t_1 e^{-t_1 e_n} \right).
\end{aligned}
\tag{52}
$$

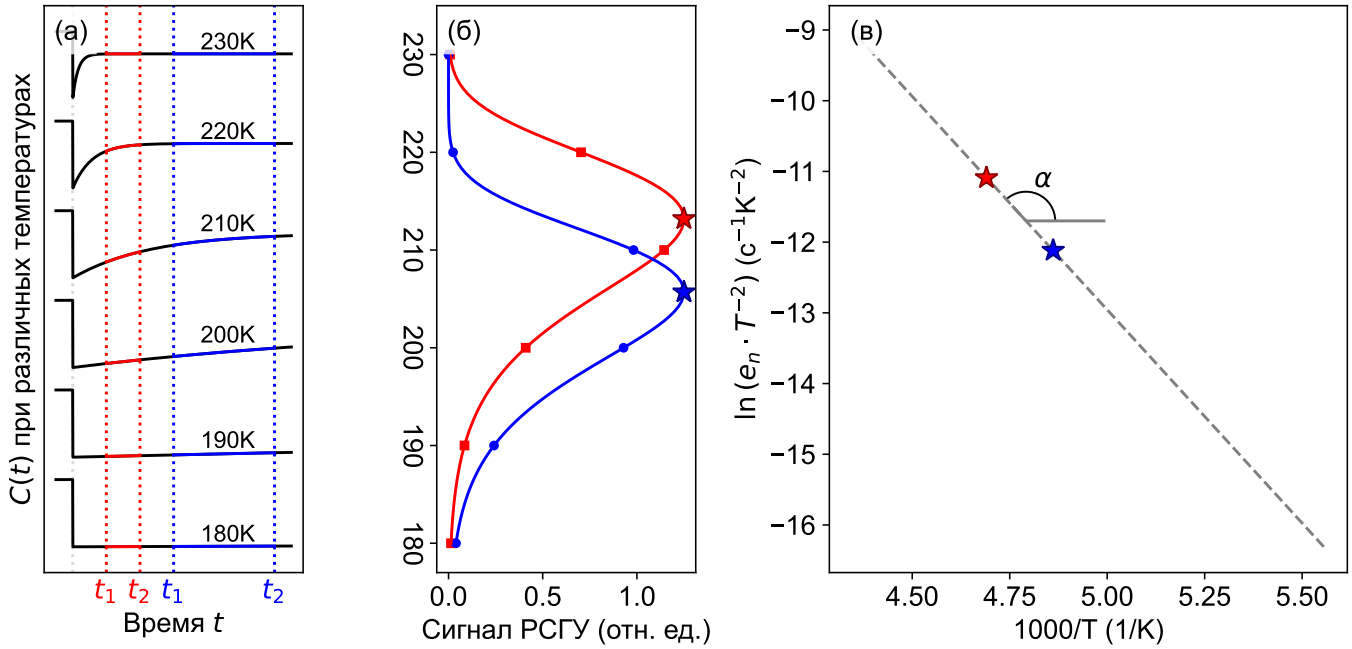


Рисунок 34 — Расчет спектра РСГУ из релаксаций, записанных при различных температурах. (а) – релксации, снятые при различных температурах, красным и синим выделены области для двух разных окон с $t_2/t_1 = X = 2$. (б) – спектр РСГУ для двух окон, пики отмечены звездочками. (в) – соответствующий данным окнам график Аррениуса для определения параметров ГУ

Отсюда положение пика в спектре РСГУ $S(T_{\text{peak}})$ будет определяться следующим условием:

$$e_n = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}. \tag{53}$$

Теперь становится возможным определить параметры ГУ, где E_a и $\sigma_{n,p}$ определяются из наклона и отсечки графика Аррениуса (рисунок 34в).

Для определения точного значения концентрации N_t необходимо учесть не только так называемую λ-поправку (см. приложение А), но и величину временного окна, заданного t_1 и t_2. Ведь сигнал в спектре РСГУ, полученный «нарезкой» релаксации, всегда меньше амплитуды самой релаксации. Для этого мы можем выяснить величину изменения емкости внутри окна, выразив ее в единицах $t_2/t_1 = X$. Соберем уравнения (51) и (53):

$$|S_{t_1,t_2}| \propto |e^{-e_n t_2} - e^{-e_n t_1}| = |e^{-\frac{X \ln X}{X-1}} - e^{-\frac{\ln X}{X-1}}| = |(1-X)X^{-\frac{X}{X-1}}|. \tag{54}$$

Выразим концентрацию ГУ N_t из полного сигнала РСГУ, с учетом (54) и (А.8) [174]:

$$N_t = 2N_D \frac{\Delta C}{C} \cdot \underbrace{\frac{X^{X/(X-1)}}{1-X}}_{\text{величина окна}} \cdot \underbrace{\frac{w_R^2}{(w_R-\lambda)^2-(w_F-\lambda)^2}}_{\lambda\text{–поправка}} \cdot \tag{55}$$

где $\lambda = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S(E_F-E_t)}{q^2 N_D}}$, см.

Помимо расчета параметров глубоких центров, метод РСГУ позволяет изучать ГУ по глубине структуры. Например, измеряя спектры с постоянным заполняющим напряжением $V_F = 0$ и варьируя обратные напряжения V_j (рисунок 35а), мы сможем определить концентрацию центров n_j в каждой из областей заполнения d_j согласно формулам ниже [175]:

$$N_i = \frac{\sum_{j=1}^{i} d_j n_j}{\sum_{j=1}^{i} d_j}, \tag{56а}$$

$$n_j = \frac{1}{d_j}\left[N_j \sum_{i=1}^{j} d_i - N_{j-1} \sum_{i=1}^{j-1} d_i\right]. \tag{56б}$$

Такой подход позволяет не только измерять профиль концентрации ГУ, но и изучать эмиссионные свойства в сильных электрических полях (рисунок 35б,в).

2.2.3 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней с преобразованием Лапласа

Несмотря на основное преимущество РСГУ – его высокую чувствительность, разрешающая способность этого метода оставляет желать лучшего. Концепт временных окон, используемый в обычном РСГУ, лимитирует возможность разделения сигнала от процесса эмиссии, происходящего с нескольких центров одновременно. Достаточно часто при записи релаксаций используют различные весовые функции, чтобы лучше разделять сигналы от нескольких

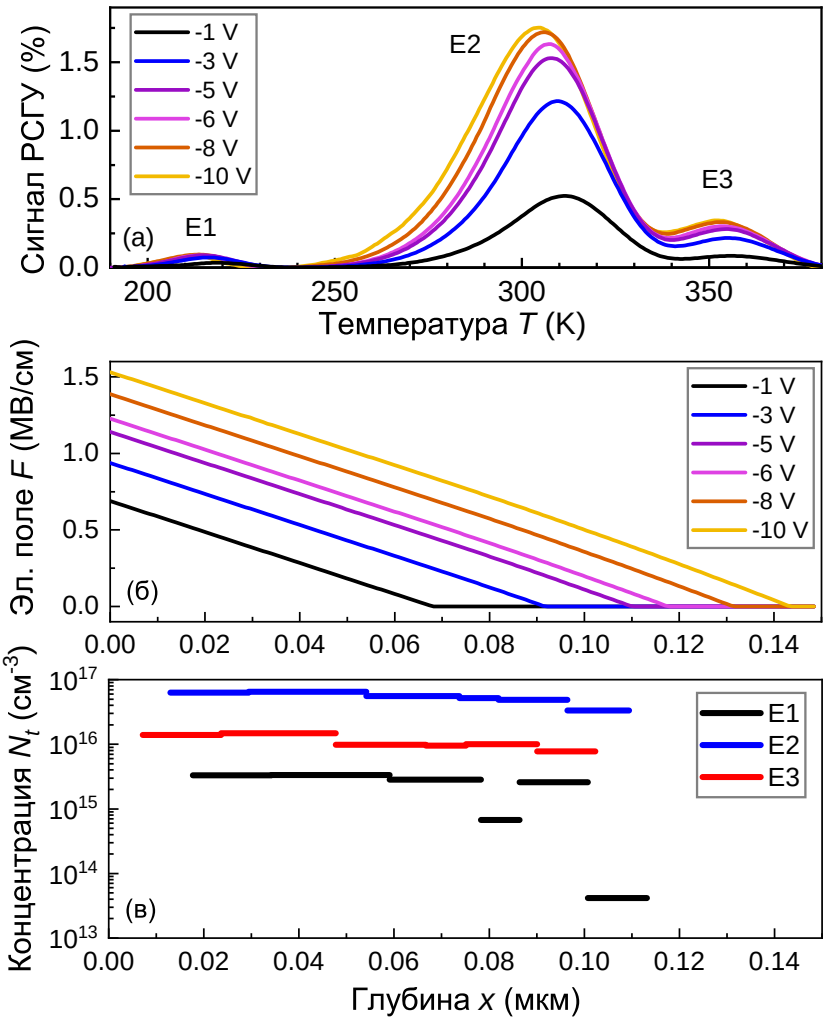


Рисунок 35 — Расчет профилей распределения ГУ по глубине барьера Шоттки n-типа на основе β-Ga_2O_3. (а) – спектры РСГУ для различных обратных смещений. (б) – распределение электрического поля по глубине структуры. (в) – рассчитанный по формуле (56б) профиль распределения концентрации ГУ.

ГУ в одной релаксации, но это не приводит к значительному улучшению в получаемых результатах. Совершенно другой подход к обработке информации был предложен с появлением достаточно быстрых ЭВМ и методов решения плохо обусловленых задач линейной алгебры [176].

Основой для метода Лаплас РСГУ служит преобразование Лапласа, извлекающее из формы кривой релаксации данные о характере ее изменения и представляющее их в виде спектральной функции $f(s)$ (рисунок 36):

$$F(t) = \int_0^\infty e^{-st} f(s) ds, \tag{57}$$

где $F(t)$ – функция от времени, представление процесса релаксации;

$f(s)$ – функция от частоты, представление спектральной функции.

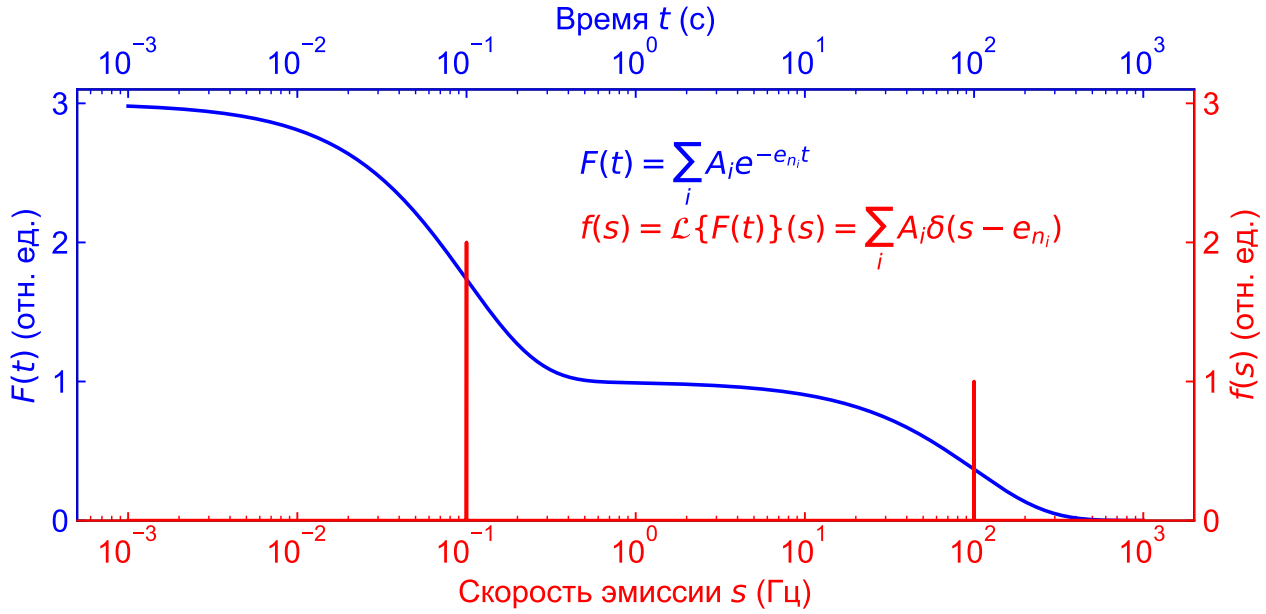


Рисунок 36 — Связь между экспоненциальной релаксацией (функция $F(t)$ в t-пространстве) и ее обратным преобразованием Лапласа (функция $f(s)$ в s-пространстве)

Реализация метода Contin [176], для численного поиска обратного преобразования Лапласа, изложена в [177]. Также в них содержится описание подходов используемых при решении плохо обусловленных задач [178], методов регуляризации и методов поиска оптимального решения плохо обусловленных задач [179].

Работа алгоритмов Лаплас РСГУ основана на минимизации функции ошибок, вид которой позволяет решить сразу две проблемы в контексте поставленной задачи. Во-первых, в модифицированной функции ошибок, помимо квадрата ошибки ($\|\eta - Cx\|_2^2$), присутствует сглаживающий функционал ($\alpha^2\|Rx\|_2^2$)[178], который позволяет избежать некорректной постановки задачи при поиске решения. Во-вторых, форма этого сглаживающего функционала поощряет разреженные решения задачи (равные нулю практически всюду, кроме областей совпадающих со скоростью эмиссии в релаксации), что совпадает с физической картиной процессов эмиссии с ГУ.

Преимущество данного подхода заключается в получении подробного результате при снятии всего одной релаксации. Например, при анализе релаксации методом временного окна, как в РСГУ, на выходе мы получим одно число, соответствующее некоторому одному значению скорости эмиссии для

всей релаксации. Мы можем варьировать временное окно для данной релаксации, и попытаться выяснить при каких временных окнах сигнал РСГУ будет принимать максимальное значение, и в пределе $t_2/t_1 \to 1$ амплитуда сигнала РСГУ будет $S\big|_{t_2/t_1 \to 1} \propto dC(t)/d(\ln t) = t \cdot dC(t)/dt$. Обработка релаксации таким образом называется изотермическим РСГУ и его результат представлен асимметричными пиками с полушириной около порядка от величины положения пика (рисунок 37 – синяя линия), и это максимум информации, который возможно извлечь из релаксации не прибегая к продвинутым методам.

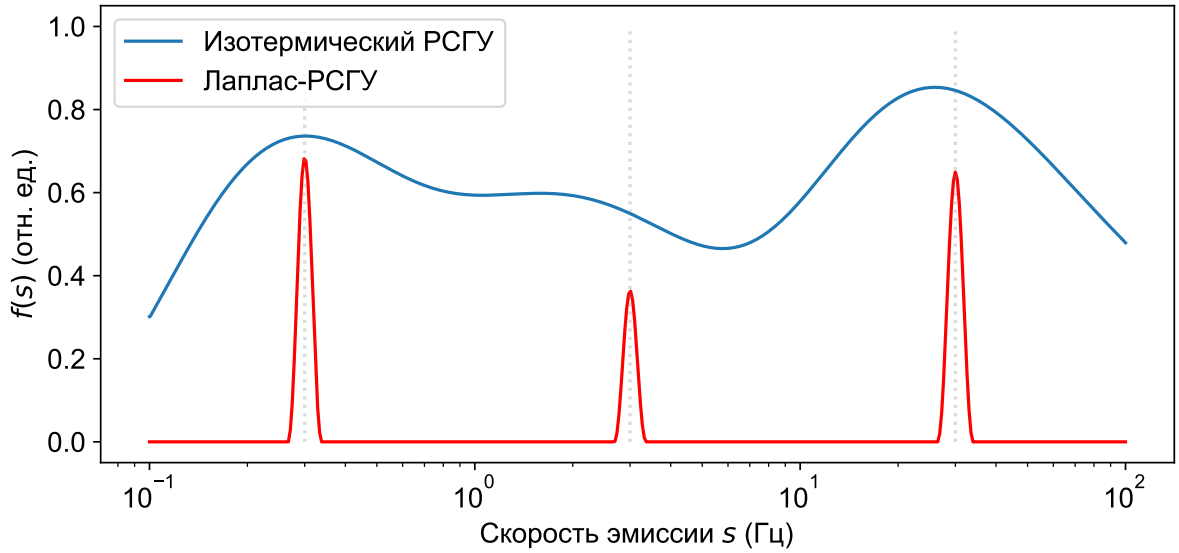


Рисунок 37 — Результаты, полученные двумя методами, и иллюстрация к их точности измерения скорости эмиссии

Результатом работы алгоритмов в основе Лаплас РСГУ являются разреженные решения (рисунок 37 – красная линия). Аналитические решения для экспоненциальных релаксаций имеют форму δ-функций, но для реальных данных, где в релаксациях присутствует шум, а в области перезарядки центров поле распределено не равномерно, решения имеют форму, похожую на функции Гаусса (рисунок 38). Разрешающая способность алгоритмов в основе Лаплас РСГУ как функция от соотношения сигнал/шум (SNR) будет $s_{i+1}/s_i = \exp\left(\pi^2/\operatorname{arccosh}\left(\pi \cdot \mathrm{SNR}^2\right)\right)$ [180] и составляет $s_{i+1}/s_i(\mathrm{SNR} = 500) = 2$ и $s_{i+1}/s_i(\mathrm{SNR} = 15000) = 1{,}6$.

Несмотря на данные ограничения конкретной экспериментальной установки, всегда можно улучшить соотношение SNR путем усреднения N-числа релаксаций, снятых на одной температуре. Для шума, имеющего нормальное

распределение, соотношение сигнал/шум будет расти SNR $\propto \sqrt{N}$, что накладывает свои требования к стабильности удержания температуры.

Отсюда отношение амплитуд двух параллельных процессов, участвующих в релаксации должно быть $e^{(s_2-s_1)t} \geqslant$ SNR. Это означает, что релаксация должна записываться, пока уровень шума не достигнет амплитуды самого длинного процесса.

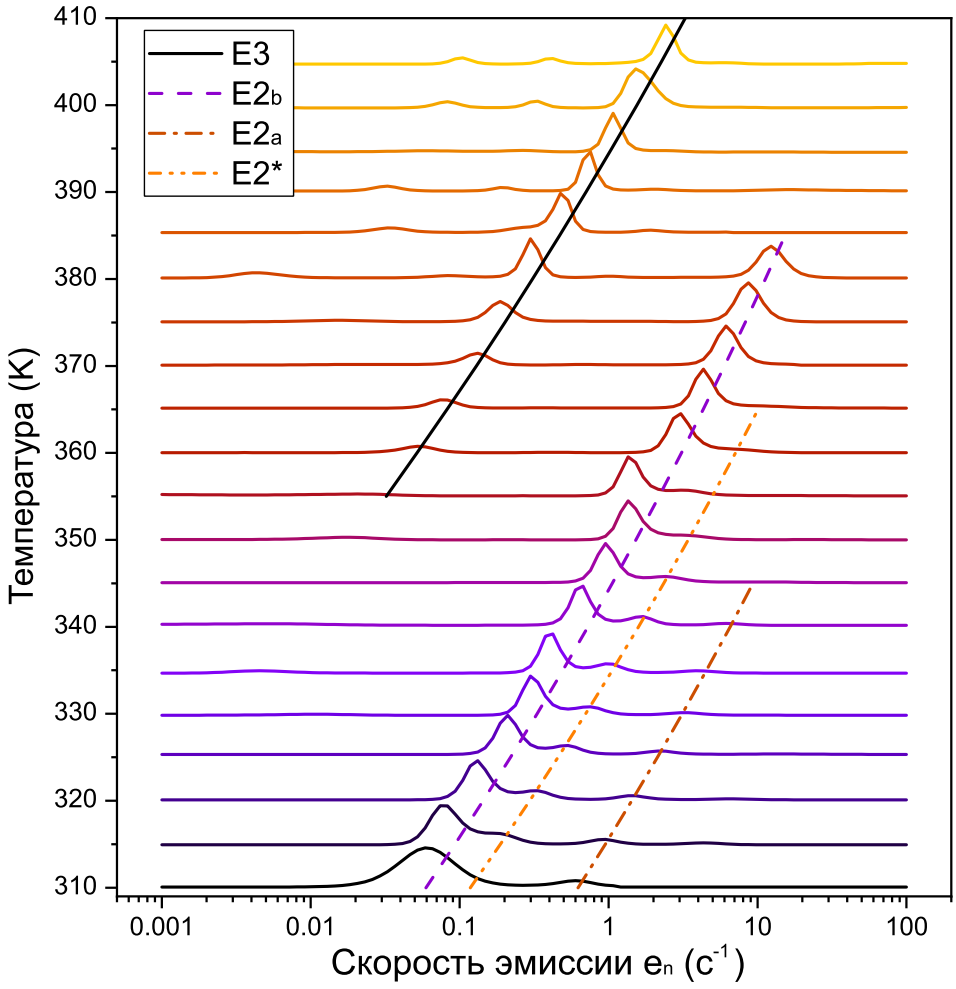


Рисунок 38 — Спектр Лаплас РСГУ для β-Ga_2O_3 n-типа с 4 ГУ. Такой уровень разрешения не достичь в классическом РСГУ

2.2.4 Метод фотоемкости

Емкостные методы также подходят и для изучения оптических свойств глубоких уровней в полупроводниках. Подход в методе Фотоемкости (ФЕ) за-

ключается в измерении спектральной зависимости емкости структуры и оценке концентрации и энергии фотоионизации центров. Собирая уравнения для концентрации электронов на центре во время облучения (33) и уравнение для емкости при перезарядке центров (А.7), получим основное уравнение для фотоемкости:

$$\begin{aligned} \frac{N_t}{N_D}\frac{e_n^o}{e_n^o + e_p^o} &= \left(\frac{C^2(t\to\infty)}{C_{\text{dark}}^2} - 1\right), \\ &\approx 2\frac{C(h\nu) - C_{\text{dark}}}{C_{\text{dark}}}. \end{aligned} \tag{58}$$

На самом деле форма спектральной зависимости емкости $C(h\nu)$ (рисунок 39) является функцией температуры и скорости записи спектра, но допуская, что температуры достаточно низкие, как и скорость развертки спектра, получим ступенчатую функцию с началом роста плеча, соответствующему энергии оптической ионизации глубокого уровня, а амплитуда плеча соответствует концентрации уровня (рисунок 40).

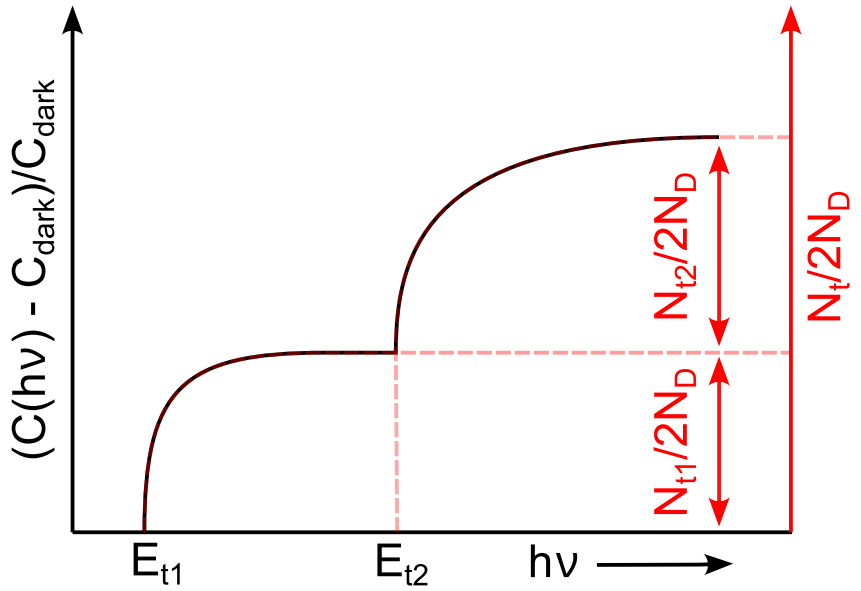


Рисунок 39 — Модельный спектр фотоемкости структуры с двумя центрами

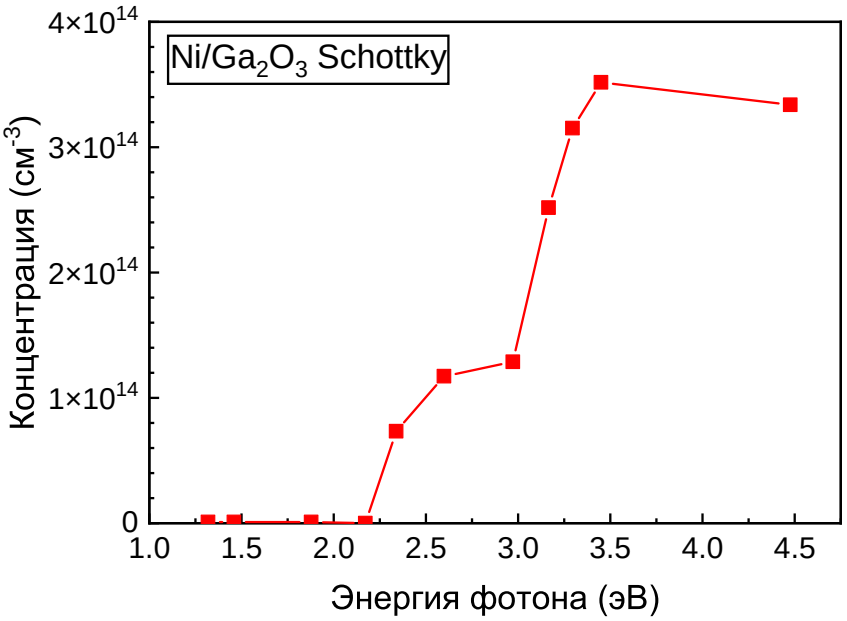


Рисунок 40 — Экспериментальный спектр фотоемкости структуры с двумя центрами с оптическими энергиями ионизации 2,1 эВ и 3,0 эВ

2.2.5 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней с оптическим заполнением

Не во всех случаях возможно заполнить уровни импульсом прямого смещения как в классическом РСГУ, например, для высокоомных образцов или для образцов без выпрямления скорость захвата носителей на глубокие уровни будет низкой и будет определяться концентрацией свободных носителей заряда. В таком случае возможно использовать монохроматическое излучение для захвата или выброса носителей с уровня (рисунок 41).

В случае для примесного излучения (с энергией фотонов меньше запрещенной зоны $h\nu < E_g$), где энергии фотона не хватает для генерации свободных н.з. по механизму зона-зона, уравнение (33) и уравнение для емкости при перезарядке центров (А.7) с учетом отсутствия прямого смещения даст нам спектр оптического РСГУ в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{N_t}{N_D}\frac{w_{h\nu}^2}{w_{\text{dark}}^2} &= \left(\frac{C^2(t)}{C_{\text{dark}}^2} - 1\right), \\ &\approx 2\frac{\Delta C}{C_{\text{dark}}}. \end{aligned} \tag{59}$$

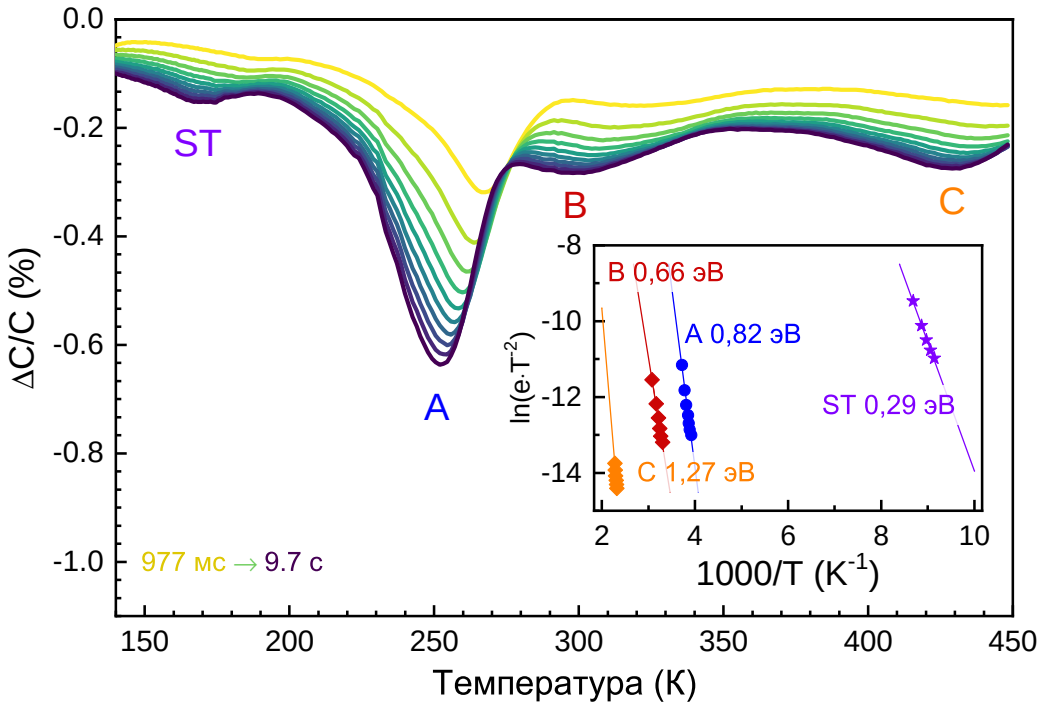


Рисунок 41 — Глубокие уровни в нижней половине запрещенной зоны, полученные методом оптического РСГУ с заполнением собственным светом

Т.е. при заполнении примесным излучением ($h\nu < E_g$) процесс эмиссии дырок с акцепторного уровня в верхней половине запрещенной зоны определяется скоростью оптического перехода зона – уровень, а сигнал в оптическом РСГУ определяется термической эмиссией электронов. Или для донорного уровня в нижней половине запрещенной зоны процесс эмиссии электронов определяется скоростью оптического перехода уровень – зона, а сигнал оптического РСГУ теперь представляет процесс эмиссии дырок.

Несмотря на смешанные процессы, вызванные термическими и оптическими переходами, измерив спектр классического РСГУ и сравнив его со спектром оптического РСГУ с заполнением примесным светом, можно разделить процессы захвата в верхней половине запрещенной зоны от захвата в нижней половине (рисунок 42).

Также возможно использовать в качестве заполняющего импульса собственный свет ($h\nu \geqslant E_g$). В таких условиях фотон $h\nu$ поглощается, создавая электрон и дырку. Из-за наличия встроенного поля они разделяются, и для барьера Шоттки n-типа электроны двигаются в сторону квазинейтральной области, практически не захватываясь на глубокие уровни в области пространственного заряда, а дырки, наоборот, двигаются в сторону, где могут быть

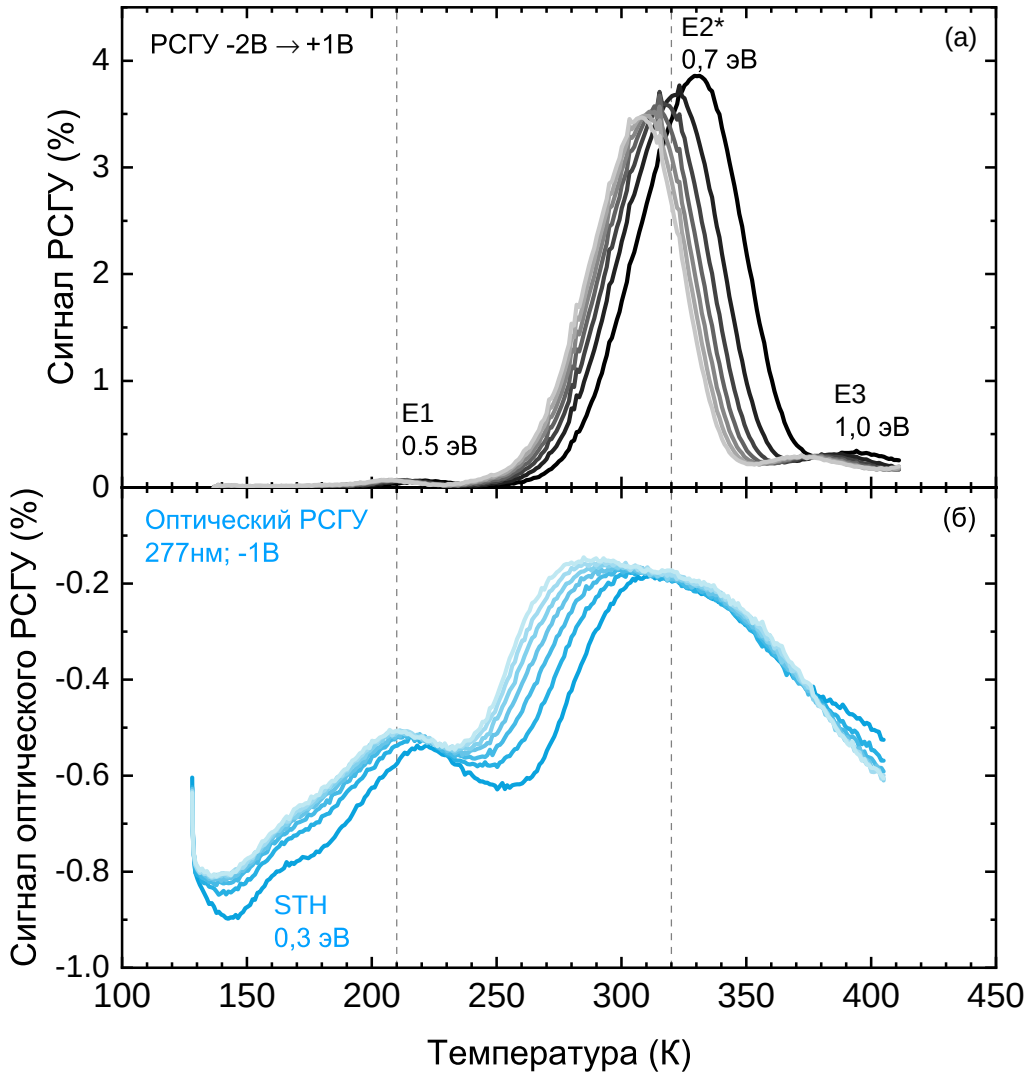


Рисунок 42 — Результаты (а) классического и (б) оптического РСГУ. Видно, что есть оптическое заполнение и термический выброс с уровней в нижней половине запрещенной зоны (STH), как и заполнение и выброс с уровней в верхней половине (E1, E2 и E3)

захвачены на пустые уровни в области пространственного заряда. Заполнение собственным светом напрямую вводит неосновные носители в ОПЗ, и после отключения света происходит процесс эмиссии при соответствующей температуре (рисунок 41).

2.2.6 Оптическая спектроскопия глубоких уровней

Несмотря на кажущуюся комплиментарность методов классического и оптического РСГУ у них существует значительные недостаток: эмиссия с центра, дающая пик в сигнале, происходит термически и ограничивается температурой, при которой может быть снят спектр. Например, для Ga_2O_3 с шириной запрещенной зоны в ~4,8 эВ можно зафиксировать эмиссию с уровня не глубже $|E_t - E_{C,V}| \leqslant 1{,}5$ эВ при нагреве до 450 К. Т.е. остается неисследованная область шириной примерно 2 эВ, которая недоступна термическими методам. Но существует метод, позволяющий определить энергии фотоионизации и оптические сечения захвата по всей запрещенной зоне, в дополнение к концентрациям глубоких уровней из результатов фотоемкости.

Уравнение (34) позволяет измерить оптическое сечение захта напрямую из начального участка нарастания фотоемкости для фотонов энергии $h\nu$:

$$\begin{aligned} \sigma^o(h\nu) &= \frac{1}{\Phi(h\nu)}\frac{1}{N_t}\frac{dn_t}{dt}\Big|_{t=0}, \\ &= \frac{2N_d}{Nt}\frac{1}{\Phi(h\nu)}\frac{1}{C_0}\frac{dC}{dt}\Big|_{t=0}. \end{aligned} \tag{60}$$

Где в дальнейшем полученный спектр подгоняется модельными функциями для центров со слабым (61а) [166] и сильным (61б) [181] электрон-фононным взаимодействием:

$$\sigma^o(h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_a)^{3/2}}{h\nu}, \tag{61а}$$

$$\begin{aligned} \sigma^o(h\nu, T) \propto \frac{E_a^2}{h\nu\sqrt{4\pi kT d_{FC}}} \int_1^\infty dx \sqrt{\frac{x-1}{E_a}} \times \\ \times \frac{1}{[(x-1)/E_a + m]^2} \exp\left(-\frac{E_a^2(h\nu/E_a - x)^2}{4kT d_{FC}}\right). \end{aligned} \tag{61б}$$

где E_a – оптическая энергия ионизации, эВ;

$d_{FC} = S\hbar\omega$ – сдвиг Франка-Кондона, эВ.

2.2.7 Термо-стимулированный ток

Как уже было сказано, для высокоомных образцов может быть затруднительно измерение емкости, а заполнение прямым смещением может быть не эффективно. В контексте солнечно-слепых фотодетекторов на основе Ga_2O_3, устройства с низкой концентрацией свободных н.з. получают большую популярность из-за огромных фоточувствительностей. Поэтому в данном случае можно прибегнуть к методу термо-стимулированого тока (ТСТ). В нем мы измеряем ток носителей заряда, уходящих с ГУ при нагреве образца с некоторой скоростью развертки β (пример реализации метода представлен в разделе 3.2.1.3).

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_t}{\partial t} = -e_n n_t + c_n n(N_t - n_t), & \text{(62а)} \\ \dfrac{\partial n}{\partial t} = e_n n_t - c_n n(N_t - n_t) - n/\tau_n, & \text{(62б)} \end{cases}$$

где τ_n – время жизни электрона, с;

Для описания температурной зависимости тока н.з. такой структуры мы можем решить уравнение (62а) для n_t. Для этого допустим, что повторный захват свободных н.з. маловероятен ($e_n \gg c_n n$) и заменим время t на температуру T с учетом условия линейного нагрева $dT/dt = \beta$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_t}{\partial t} &= -e_n n_t + c_n n(N_t - n_t), \\ \frac{\partial n_t}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t} &= -e_n n_t + c_n n(N_t - n_t), \\ \frac{\partial n_t}{\partial T} &\approx -e_n(T) n_t(T)/\beta. \end{aligned} \tag{63}$$

Отсюда решение для $n_t(T)$, которое мы подставим в (62), с учетом полного заполнения уровней концентрации N_t на низкой температуре T_0:

$$n_t(T) = N_t \exp\left(-\int_{T_0}^{T} \frac{e_n(T')}{\beta} dT'\right). \tag{64}$$

Теперь подставляем (64) в (62) и получим уравнение для свободных н.з., которые и определяют ток через структуру $I(T) \propto n(T)$:

$$n(T) = N_t \tau_n e_n(T) \exp\left(-\int_{T_0}^{T} \frac{e_n(T')}{\beta} dT'\right). \quad (65)$$

Модельный сигнал ТСТ представлен на рисунке 43 и представляет собой набор пиков, каждый из которых соответствует глубокому уровню. После засветки на низкой температуре T_0 монохроматическим светом, при достижении некоторой температуры пика в токе (T_m) процесс эмиссии прекращается из-за истощения ГУ и ухода всех электронов в зону проводимости и последующей рекомбинации.

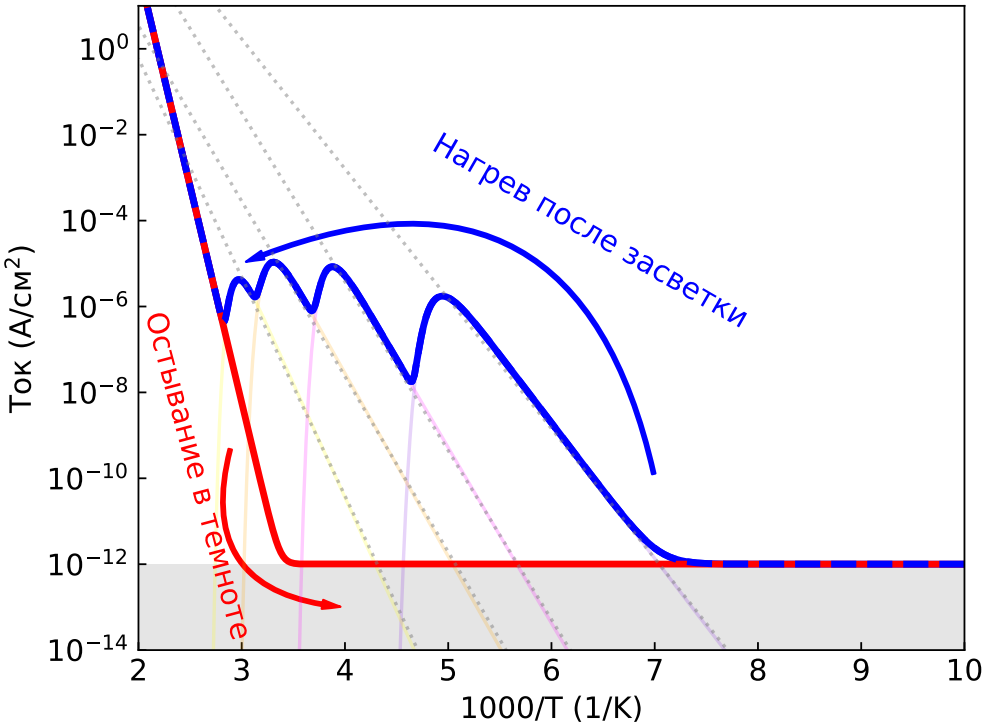


Рисунок 43 — Температурная зависимость тока структуры с заполненными глубокими уровнями при остывании в темноте (красная линия) и при нагреве после засветки собственным светом (синяя линия)

Оценить энергию активации такого уровня можно из наклона в координатах Аррениуса или из температуры максимума как [182]:

$$E_a \approx kT_m \ln\left(\frac{T_m^4}{\beta}\right). \quad (66)$$

2.2.8 Фото-электрическая релаксационная спектроскопия

Метод ТСТ можно видоизменить и использовать переодическую засветку монохроматическим излучением, где после каждого импульса света можно наблюдать за кинетикой выброса носителей с глубоких уровней в токе при различных температурах. Такая методика называется Фото-электрическая релаксационная спектроскопия (ФЭРС).

Для ее реализации определим условия для заполнения ГУ носителями, сгенерированными импульсом монохроматического излучения длительностью t_p, для этого изменим систему уравнений (62) и разделим ее решение на два этапа: заполнение ГУ светом и выброс носителей после отключения света.

Для заполнения ГУ нам важно увеличить концентрацию свободных н.з. так, чтобы в (62а) процесс захвата преобладал над процессом эмиссии, т.е. $e_n n_t \ll c_n n(N_t - n_t)$. Этого можно достичь с использованием генерации неравновесных н.з. собственным мнохроматическим излучением, и тогда для высокого уровня инжекции ($n = n_0 + \Delta n$, где $\Delta n = G\tau_n \gg n_0$) получим уравнение непрерывности для заполнения ГУ светом:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = -e_n n_t + c_n G\tau_n (N_t - n_t), \tag{67}$$

где G – темп генерации, см$^{-3}$/с.

Решением уравнения (67) для импульса света длительностью t_p будет:

$$P(t_p) = \frac{N_t}{1 + \frac{e_n}{c_n G\tau_n}} \left(1 - e^{-(e_n + c_n G\tau_n)t_p}\right). \tag{68}$$

Теперь видно, какие условия должны выполняться для оптического заполнения ГУ. Скорость эмиссии должна быть многим меньше скорости захвата сгенерированных носителей ($e_n \ll c_n G\tau_n$), а время импульса должно быть многим больше времени захвата ($t_p^{-1} \ll c_n G\tau_n$), тогда даже при коротких импульсах заполнение будет происходить полностью ($P(t_p) \approx N_t$).

После отключения света, концентрация носителей на ГУ должна уменьшаться, как и концентрация неравновесных н.з. после засветки. Для этого

решим уравнение непрерывности (62). Результат, полученный для заполнения ГУ светом (уравнение (68)), подставим в уравнение (62), пренебрегая повторным захватом носителей на ГУ после отключения света ($c_n(N_t - n_t) \ll \tau_n^{-1}$). Полученное решение будет содержать слагаемые, описывающие рекомбинацию и эмиссию с ГУ (рисунок 44):

$$
\begin{aligned}
n(t) = &\left\{ \frac{G\tau_n}{1 - e_n\tau_n} - \frac{e_n\tau_n^2 G}{1 - e_n\tau_n} - \frac{e_n\tau_n P(t_p)}{1 - e_n\tau_n} \right\} e^{-t/\tau_n} \\
&+ \frac{e_n\tau_n P(t_p)}{1 - e_n\tau_n} e^{-e_n t}, \\
\approx &\underbrace{\frac{G\tau_n}{1 - e_n\tau_n} e^{-t/\tau_n}}_{\text{рекомбинация}} + \underbrace{\frac{e_n\tau_n P(t_p)}{1 - e_n\tau_n} e^{-e_n t}}_{\text{эмиссия с ГУ}}.
\end{aligned}
\tag{69}
$$

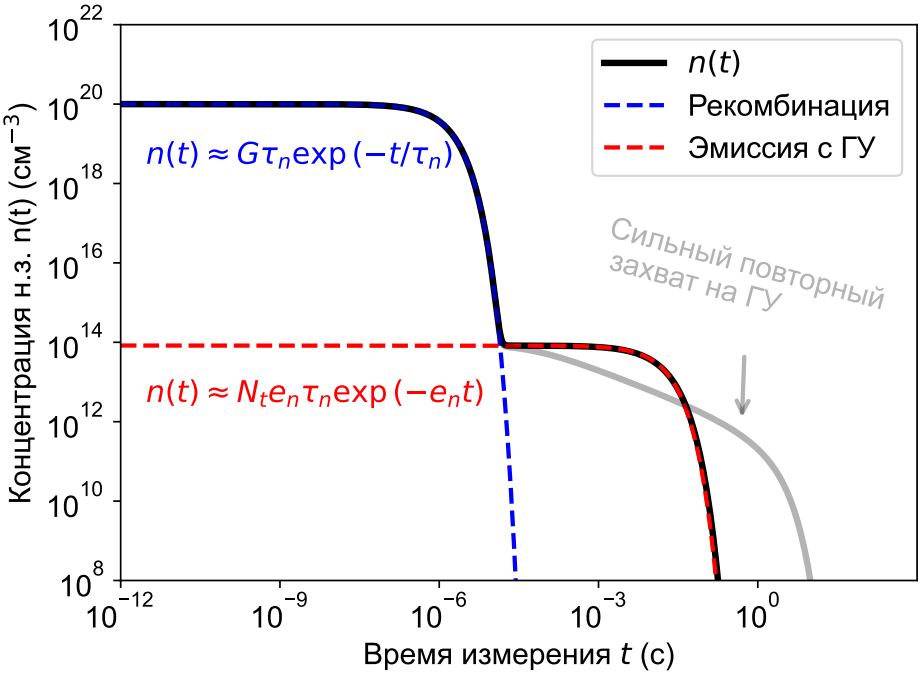


Рисунок 44 — Решение уравнение непрерывности для метода ФЭРС. Пунктирные линии – аналитические решения для процессов рекомбинации (синий цвет) и эмиссии с ГУ (красный цвет). Серая линия – численное решение с учетом сильного повторного захвата н.з. на ГУ

Видно, что релаксация концентрации н.з. содержит в себе процессы рекомбинации на быстрых временах и процессы эмиссии с ГУ на медленных временах.

Все это может быть измерено в спаде фотоиндуцированного тока исследуемой структуры. Также видно, что без информации о времени жизни н.з. сложно определить концентрацию ГУ, но скорость эмиссии с ГУ однозначно характеризуется медленным хвостом релаксации.

Обработка ряда релаксаций, снятых на различных температурах, возможна в том же виде, как и обработка релаксаций в классическом РСГУ, но условия максимума сигнала $S \propto e_n \cdot \left(e^{-e_n t_2} - e^{-e_n t_1}\right)$ будут описываться немного иначе из-за вида релаксации в уравнении (69):

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dT} S(T), \\ 0 &= \frac{dS(T)}{de_n(T)} \frac{de_n(T)}{dT}, \\ 0 &= \left[e^{-e_n t_1}(e_n t_1 - 1) - e^{-e_n t_2}(e_n t_2 - 1)\right] \cdot \underbrace{\left(E_A/k + 2T\right) e_n}_{\text{всюду } >0}. \end{aligned} \tag{70}$$

Отсюда условие пика в сигнале определяется уравнением для e_n, которое может быть решено только численно, но для которого существует хорошее приближение в широком диапазоне значений t_2/t_1:

$$e^{-e_n(t_2 - t_1)} = \frac{e_n t_1 - 1}{e_n t_2 - 1} \quad \Longrightarrow \quad e_n \approx \frac{1 \div 1.44}{t_1}. \tag{71}$$

На рисунке 45 представлен расчетный спектр ФЭРС с одним ГУ со слабым повторным захватом на ГУ (риунок 45а) и с сильным повторным захватом на ГУ (где $c_n(N_t - n_t) \not< \tau_n^{-1}$; рисунок 45б)

На рисунке 46 представлен экспериментальный спектр ФЭРС, полученный на полуизолирующем β-Ga_2O_3, выращенным методом Чохральского. Данный образец также был облучен 1 МэВ протонами. Облучение сильно компенсировало n-тип проводимость в материале, что означало невозможность как реализации емкостных методов измерения, так и невозможность использовать заполнение ГУ свободными н.з.. В спектре на рисунке 46 представлен акцепторный центр железа E2, который присутствовал в материале в высокой концентрации до облучения протонами.

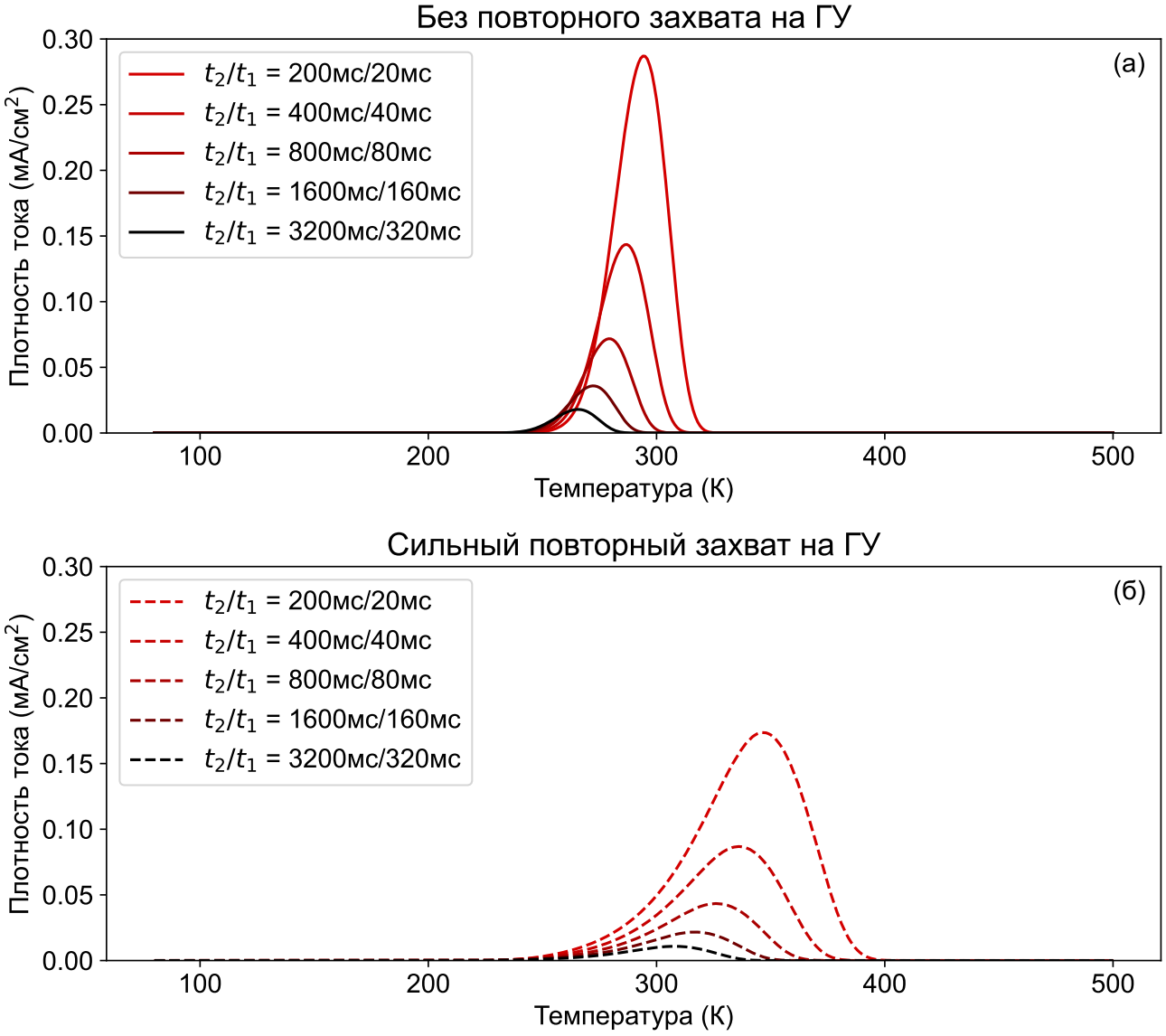


Рисунок 45 — Модельный спектр ФЭРС, рассчитанный для ГУ с параметрами E_a = 0,6 эВ и $\sigma_n = 10^{-14}$ см^2. (а) – слабый повторных захват ($c_n = 10^{-13}$ см^{3}с$^{-1}$) и (б) – сильный повторных захват ($c_n = 10^{-10}$ см^{3}с$^{-1}$)

2.2.9 Токовая релаксационная спектроскопия глубоких уровней

Для структур с умеренным легированием и малыми емкостями, где заполнение ГУ еще осуществимо приложением смещения, а измерение емкости уже затруднительно, возможно изучать кинетику захваченных на ГУ носителей через изучение токовых релаксаций (Токовый-РСГУ).

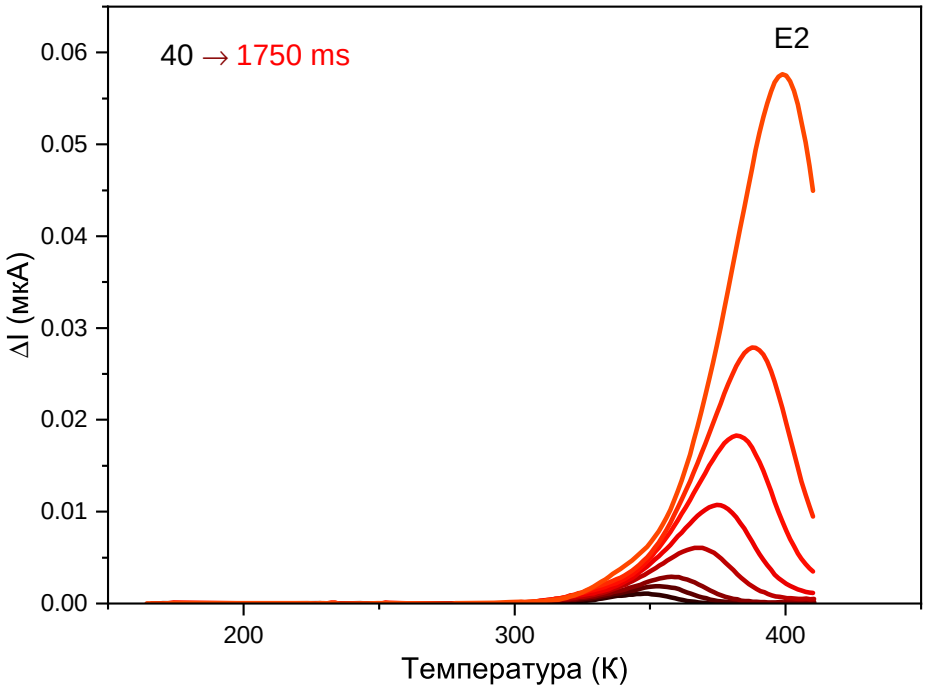


Рисунок 46 — Пример реализации ФЭРС на полуизолирующем β-Ga_2O_3

Для барьера Шоттки n-типа основной ток в области пространственного заряда складывается из тока электронов, выброшенных с ГУ, j_e и тока смещения j_d, вызванного изменением встроенного поля в области ОПЗ:

$$\begin{aligned} j(t) &= j_e(t) + j_d(t), \\ &= \int_0^{w(t)} q\frac{\partial n(x,t)}{\partial t}dx + \varepsilon_s\frac{\partial E(x,t)}{\partial t}. \end{aligned} \tag{72}$$

Допуская, что изменение концентрации основных носителей заряда вызвано только эмиссией электронов с ГУ и этот процесс происходит равномерно и только внутри области пространственного заряда, то мы можем упростить решение для тока основных н.з. (пренебрегая рекомбинацией в (62)), получим $\partial n/\partial t \approx -\partial n_t/\partial t$).

Для тока смещения изменение поля во времени будет вызвано как изменением концентрации электронов на ГУ ($\partial n_t/\partial t \approx -e_n n_t(t)$), так и сдвигом края области пространственного заряда $w(t)$. Подставляя решение уравнения Пуассона для среднего поля в ОПЗ и, считая, что $w(t)$ слабо меняется со временем, получим следующее уравнение для полного тока через диод [183; 184]:

$$
\begin{aligned}
j(t) &\approx \int_0^{w(t)} qe_n n_t(t)dx + \varepsilon_s \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{w(t)} \frac{q[N_D + n_t(t)]}{2\varepsilon_s} dx, \\
&\approx qe_n n_t(t)w(t) - \frac{1}{2} qe_n n_t(t)w(t), \\
&\approx \frac{1}{2} qe_n n_t(t)w(t).
\end{aligned} \tag{73}
$$

Для такого вида релаксации можем воспользоваться методом временных окон, а пик в сигнале будет соответствовать условию из уравнения (71).

Данный метод отлично подходит для структур малой площали или для транзисторных структур, где емкость затвора должна быть мала [185].

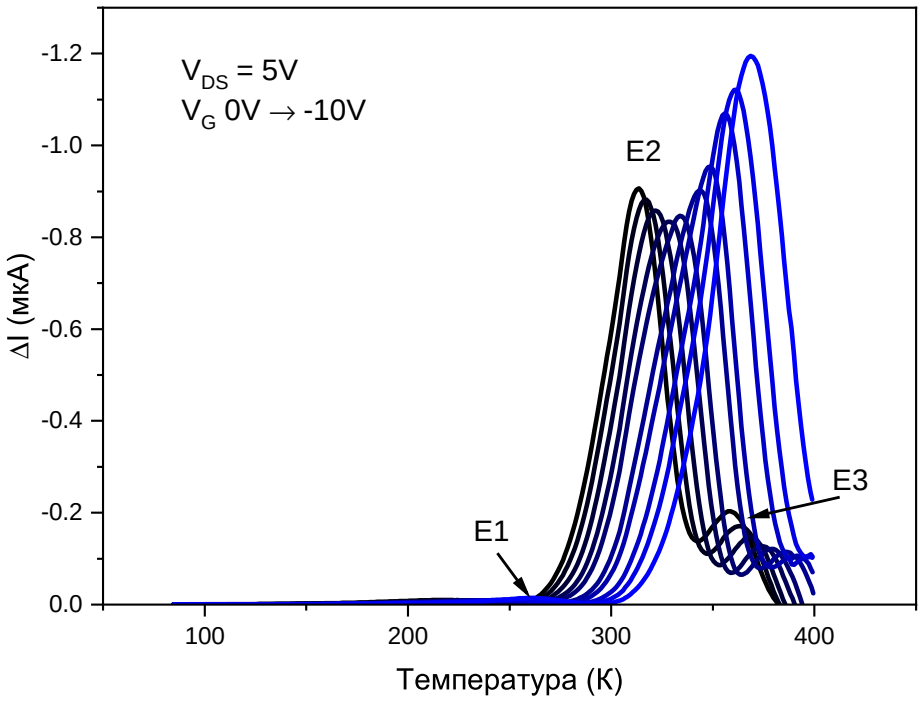


Рисунок 47 — Реализация Токового-РСГУ на транзисторной структуре с обратным затвором на основе пленки β-Ga_2O_3

Глава 3. Результаты исследований глубоких уровней в полиморфах Ga_2O_3

Как уже упоминалось в литературном обзоре, глубокие уровни в полупроводниках играют ключевую роль в формировании электронных и оптических свойств материала, определяя такие важные характеристики материалов и приборов. Данная глава посвящена исследованию свойств глубоких уровней и систематизации экспериментальных данных, полученных по основным полиморфам оксида галлия, а именно: β-, α-, κ- и γ-Ga_2O_3.

3.1 Исследование ГУ в β-Ga_2O_3

Образцы, исследуемые в данной главе представлены в таблице 6. В данном разделе содержатся результаты исследований ГУ в объемных и эпитаксиальных кристаллах β-Ga_2O_3. Проведены облучения протонами и нейтронами для введения ГУ, и определения их природы, связанной с собственными дефектами и их комплексами. Проведена обработка в H-плазме и отжиг в среде H_2 для изучения влияния водорода на свойства материала и связанных с ним дефектов.

3.1.1 ГУ в эпитаксиальном и объемном β-Ga_2O_3

Образец GO-CZ-1 получен методом Чохральского и легирован непреднамеренно. Омические Ti/Au и контакты Шоттки Ni нанесены электронно-лучевым распылением и использованы для изучения электрических свойств материала. Концентрация рассчитана из ВФХ и составляет $2{,}6 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Основной загрязняющей примесью в особо чистом металлическом Ga является кремний, можно предположить, что высокая концентрация электронов в материале обусловлена наличием Si. Полиморф подтвержден методом рентгеноструктурного анализа, как и для всех образцов в разделах далее. Образец отличается низкими утечками и измеримой емкостью, что позволило применить емкостные методы

Таблица 6 — Список образцов β-Ga_2O_3 для исследования ГУ [91; 186—188]

Образец	**Метод роста и обработка**	**Уровень легирования, см$^{-3}$**	**Проведенные измерения**
V-549-1	HVPE	$3{,}0 \cdot 10^{16}$ (Si)	РСГУ, ОРСГУ
GO-CZ-1	Чохральский	$2{,}6 \cdot 10^{17}$ (UID)	РСГУ
V-753-N1	HVPE + 1 МэВ нейтроны	$1{,}2 \cdot 10^{16}$–$3{,}1 \cdot 10^{15}$ (Si, n^0)	РСГУ
V-735-N3	HVPE + 1 МэВ протоны	$1{,}2 \cdot 10^{16}$–$3{,}2 \cdot 10^{13}$ (Si, p^+)	РСГУ, Лаплас РСГУ
EUNB-29b	HVPE (010) + H плазма	$2{,}0 \cdot 10^{17}$–$2{,}3 \cdot 10^{16}$ (Si, H)	РСГУ
T-3513-H	HVPE ($\bar{2}01$) + H плазма	$2{,}0 \cdot 10^{17}$–$2{,}1 \cdot 10^{18}$ (Si, H)	РСГУ
GO-E1	Степанов + отжиг в H_2	$1{,}2 \cdot 10^{16}$ (Si)	РСГУ

исследования ГУ, а именно, спектроскопию адмиттанса (рисунок 48а), Релаксационную Спектроскопию Глубоких Уровней (рисунок 48б) и Лаплас РСГУ (рисунок 48в).

Результаты измерений СА и РСГУ содержат 5 пиков с энергиями активации E_C–50 мэВ, E_C–0,24 эВ, E_C–0,60 эВ, E_C–0,69 эВ, E_C–1,13 эВ. Результаты Лаплас РСГУ, помимо подтверждения правильно определенных скоростей эмиссии в эксперименте РСГУ, также демонстрируют дополнительные сигналы связанные с центрами, обозначенными как E2* и E5, параметры которых представлены в таблице 8.

Образец V-549-1 является HVPE пленкой, выращенной на собственной подложке. Образец приобретен у компании Tamura [189]. Были нанесены полупрозрачные Ni контакты Шоттки (40 нм) и омические контакты Ti/Au (40 нм/40 нм) и с обратной стороны образца для проведения методик исследования ГУ с оптическим заполнением. Концентрация легирования в образцах по результатам ВФХ составила $3{,}0 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. Результаты применения методов РСГУ и ОРСГУ представлены на рисунке 49.

В спектрах присутствуют центры вблизи зоны проводимости, которые также представлены в образце Чохральского: E_C–0,73 эВ, E_C–0,87 эВ и E_C–1,24 эВ. Несмотря на более высокую энергию активации, данные центры отнесены к цен-

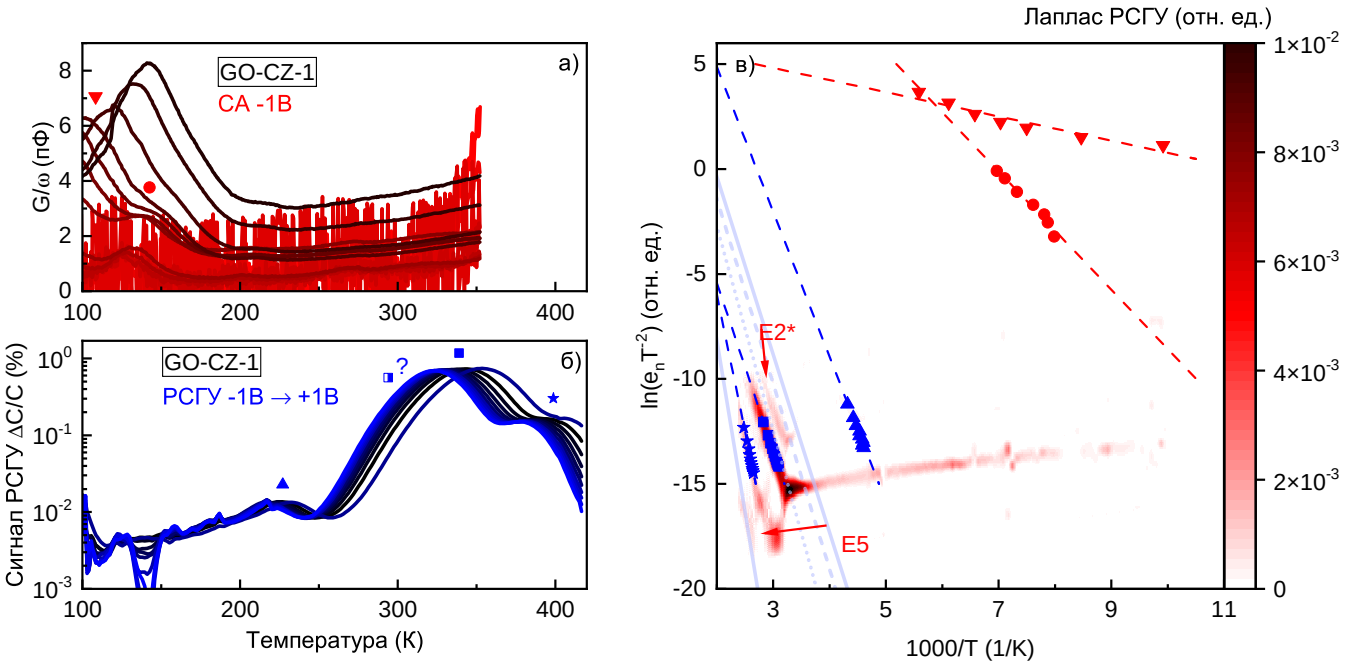


Рисунок 48 — (а) Спектр адмиттанса, (б) РСГУ и (в) график Аррениуса с картой Лаплас РСГУ с параметрами глубоких уровней в Чохральском β-Ga_2O_3

трам E2* E2 и E4 из-за эффекта Пуля-Френкеля, о чем будет подробно изложено в разделе 3.1.1.3. Помимо этого, в результатах ОРСГУ так-же представлены ГУ вблизи зоны проводимости: E_V+0,28 эВ, E_V+0,29 эВ и E_V+0,78 эВ, о природе которых будет рассказано в разделе 3.1.2.

3.1.1.1 Введение собственных дефектов в β-Ga_2O_3 1,1 МэВ протонами

Образец V-735-N3 является коммерческой эпитаксиальной HVPE пленкой. Данный образец был подвергнут облучению 1,1 МэВ реакторными протонами в Объединенном институте ядерных исследований (НИИ ОИЯИ, Дубна, Россия) для индуцирования собственных дефектов и установления природы связанных с ними ГУ. ВФХ показали концентрацию доноров $1{,}2 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ для образца до облучения и $3{,}2 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$ для облученного, что говорит об удалении мелких доноров из материала со скоростями удаления $R_c = 711$ см$^{-1}$. Результаты измерения спектров РСГУ и Лаплас РСГУ для образца до и после облучения 1,1 МэВ протонами с флюенсом 10^{14} см$^{-2}$ представлены на рисунке 50.

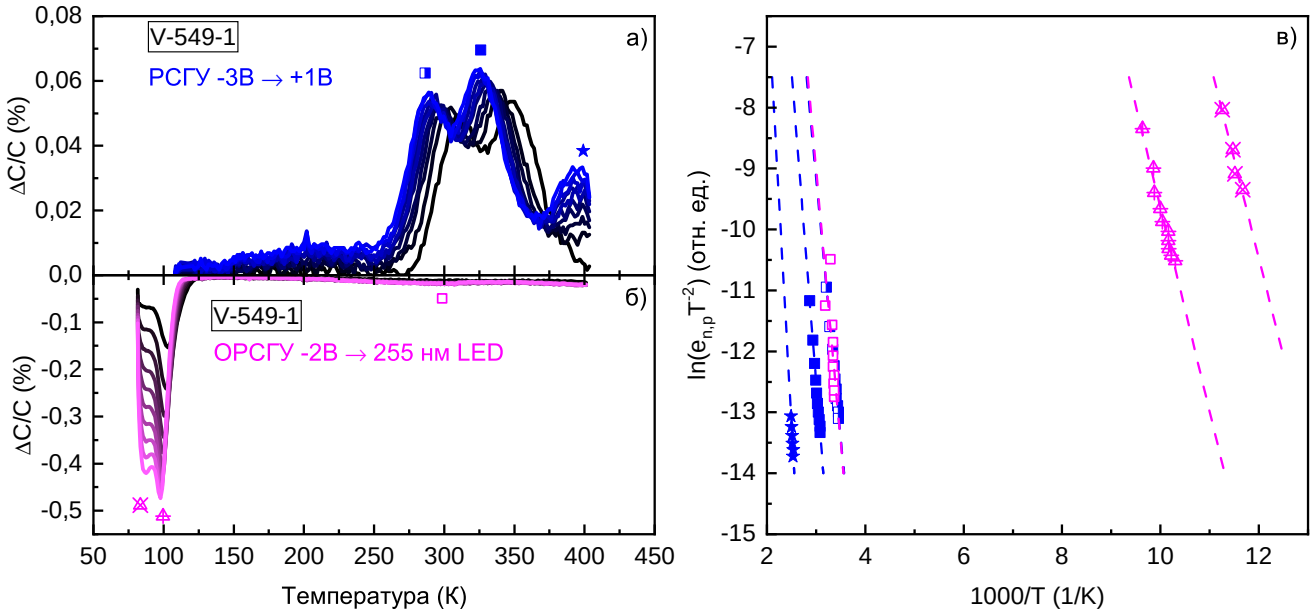


Рисунок 49 — (а) Спектр РСГУ, (б) Оптического РСГУ и (в) график Аррениуса для глубоких уровней в HVPE β-Ga_2O_3

В спектрах представлены центры с энергиями E_C–0,59 эВ и E_C–0,83 эВ, концентрация которых не изменялась с поглощенной дозой. Центры E_C–0,29 эВ, E_C–1,20 эВ были введены при облучении, а концентрация E_C–0,72 эВ увеличивалась. Также применение Лаплас-РСГУ (см. рисунки 50б,г) позволило разделить сигналы от двух перекрывающихся уровней E2* и E2a (см. таблицу 8), когда концентрация первого растет с полученной дозой, а второго – нет.

3.1.1.2 Введение собственных дефектов в β-Ga_2O_3 1,1 МэВ нейтронами

Образец V-753-N1 также является коммерческой HVPE пленкой и был облучен 1,1 МэВ нейтронами с целью изучения образования собственных дефектов и определения природы связанных с ними ГУ. Облучение также проходило в Объединенном институте ядерных исследований (НИИ ОИЯИ, Дубна, Россия). Концентрация н.з. в образце после облучения 1,1 МэВ нейтронами с флюенсом $4 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ уменьшилась с $1{,}2 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ до $3{,}1 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$, что соответствует скорости удаления носителей в $R_c = 41$ см$^{-1}$. Несмотря на то, что данная работа не направлена на изучение радиационной стойкости β-Ga_2O_3, стоит отдельно

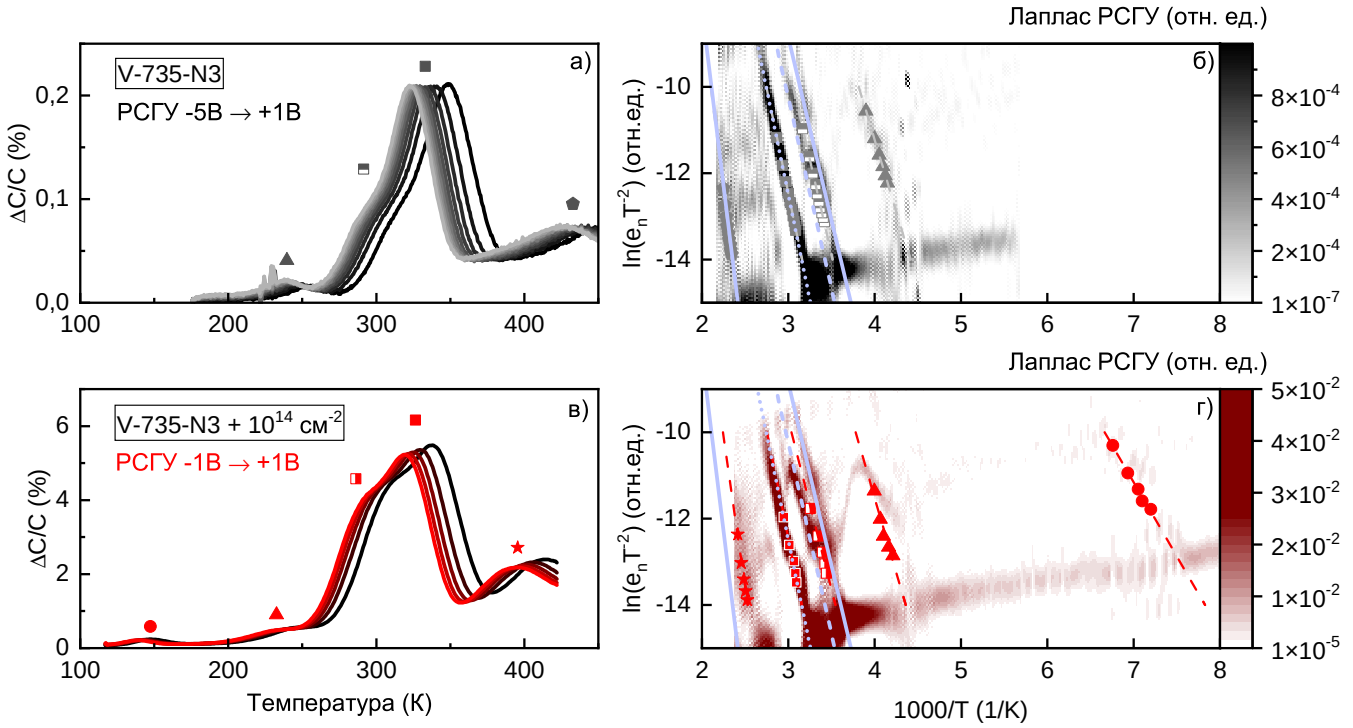


Рисунок 50 — Спектры РСГУ для образца (а) до облучения протонами и (в) после облучения 1,1 МэВ протонами с соответствующими (б,г) графиками Аррениуса с картой Лаплас РСГУ для ГУ в образце V-735-N3

обсудить относительно низкие скорости удаления н.з. для облучения нейтронами. Известно, что нейтроны с большей вероятностью претерпевают рассеяния на малых углах, чем протоны, и, в теории, должны создавать больше дефектов и с большими скоростями удалять н.з. из полупроводника. Но, учитывая область в которой проводятся измерения РСГУ в данной работе, определяющим фактором является длина пробега, а длина пробега нейтронов намного больше исследуемой области [190—192], что выражается в малых скоростях удаления, когда в случае протонов, практически все протоны теряют свою энергию внутри исследуемой области, что приводит к высоким измеряемым скоростям удаления.

В спектре РСГУ для данного образца присутствуют ГУ с энергиями активации E_C–0,38 эВ, E_C–0,58 эВ, E_C–0,77 эВ и E_C–0,87 эВ, часть из которых появилась после облучения, как и в эксперименте при облучении протонами.

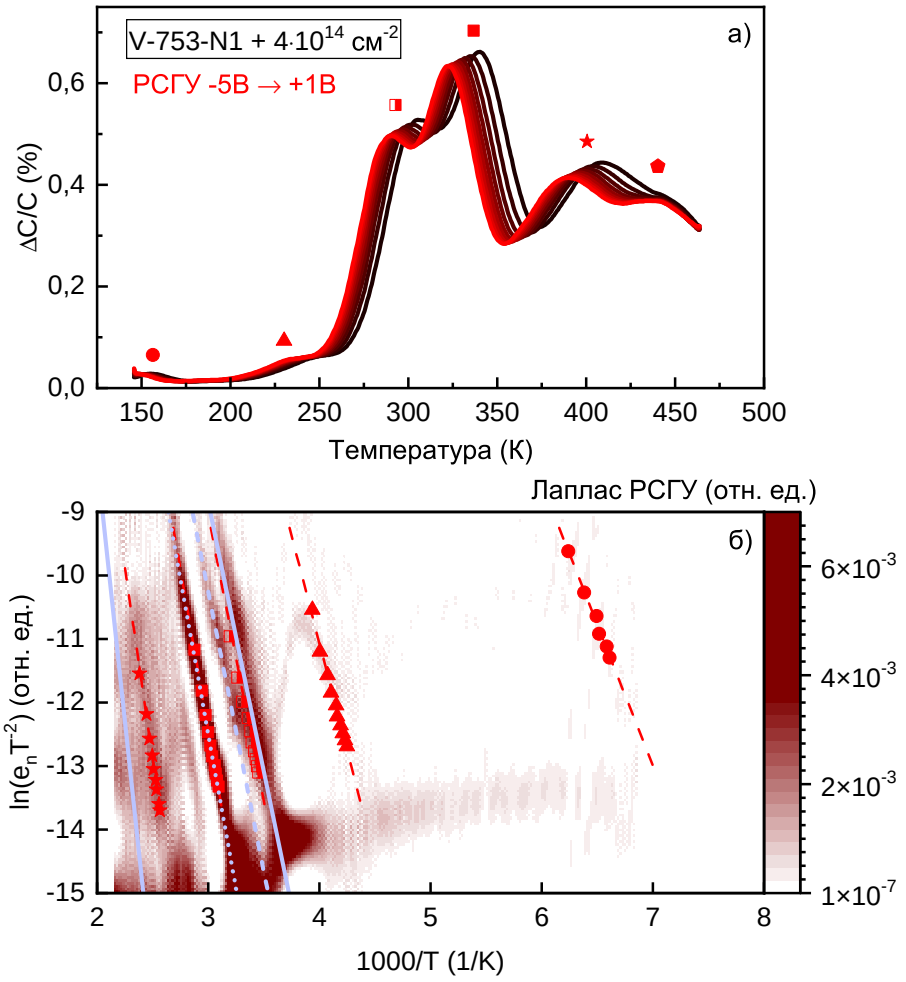


Рисунок 51 — (а) Спектр РСГУ для образца, облученного 1,1 МэВ нейтронами, и (б) график Аррениуса с картой Лаплас РСГУ для ГУ в образце V-753-N1

3.1.1.3 Водород в β-Ga_2O_3

Для изучения влияния водородной плазмы на электрические свойства β-Ga_2O_3 были изучены два образца с различной ориентацией поверхности: EUNB-29b с ориентацией (010) и T-3513-H с ориентацией $(\bar{2}01)$ с исходными концентрациями легирования на уровне $2{,}0 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$.

Для обоих образцов обработка в H-плазме проводилась в реакторе с индуктивно связанной плазмой (ICP) (PlasmaLab 100 dual, Oxford Instruments Technology, UK) при температуре 330 °C в течение 30 мин, при давлении 36 мторр, с мощностью ICP RF 1,5 кВт. RF мощность, подаваемая на держатель образца, составляла 75 Вт, а смещение на держателе – 300 В. Результаты

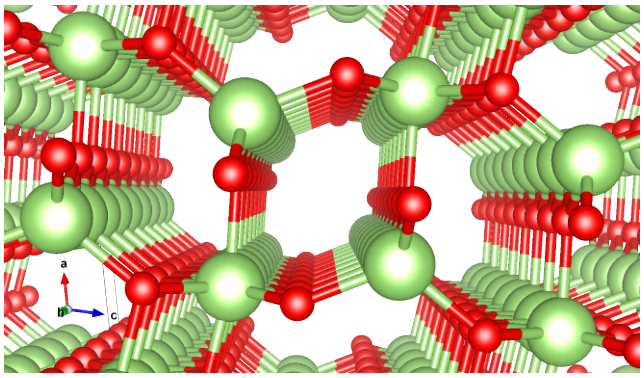
исследований для образцов до и после обработки в Н-плазме представлены на рисунке 52

На рисунках 52а и 52б представлена структура поверхности β-Ga_2O_3 различной ориентации, иллюстрирующая разницу в плотности поверхности для проникновения атомарного Н при обработке в Н-плазме. Для образца с ориентацией (010) на рисунке 52а продемонстрированны эффективные каналы, что способствует прониканию водорода вглубь материала при обработке поверхности такой ориентации, тогда как структура с ориентацией $(\bar{2}01)$ демонстрирует более плотное расположение слоев с отсутствие таковых каналов.

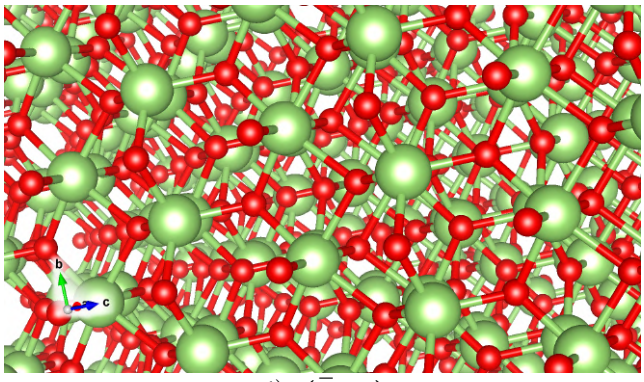
В профилях, построенных по результатам ВФХ для ориентации (010), наблюдается компенсация n-типа проводимости, что приводит к уменьшению измеряемой концентрации с $2 \cdot 10^{17}\,см^{-3}$ до $2{,}3 \cdot 10^{16}\,см^{-3}$ и сдвигу края ОПЗ вглубь образца (рисунок 52в). Тогда как для ориентации $(\bar{2}01)$ концентрация н.з. у поверхности наоборот выросла с $2 \cdot 10^{17}\,см^{-3}$ до $2{,}1 \cdot 10^{18}\,см^{-3}$ (рисунок 52г). Такое поведение концентрации электронов в материале может быть объяснено следующим образом: в направлении (010) водород может распределяться на глубинах более чем 1 мкм, что показано на рисунке 52в, компенсация может проходить через образование комплексов Si-H с формированием уже не мелких, а глубоких уровней и/или через компенсацию с образованием глубоких акцепторов с вакансиями галлия V_{Ga}-H и V_{Ga}-2H [92]. Механизм образование высокой концентрации н.з. для образца с ориентацией $(\bar{2}01)$ может заключаться в слабом проникновении атомарного Н вглубь образца, и, как следует, высокой концентрации H_O или V_{Ga}-4H – которые являются мелкими донорами [92].

Также для двух образцов были изучены спектры РСГУ до и после обработке в Н-плазме. В обоих образцах обработка в Н-плазме привела к образованию центра с энергией активации E_C−0,73 эВ, связанного с собственными дефектами, и пассивации центра E_C−0,82 эВ, связанного с железом (см. раздел 3.1.2). Для образца с ориентацией (010) обработка в плазме привела к образованию центра E_C−0,60 эВ и изменению концентрации E_C−1,00 эВ. Образец с ориентацией $(\bar{2}01)$ при обработке в плазме также продемонстрировал формирование уровня E_C−0,73 эВ.

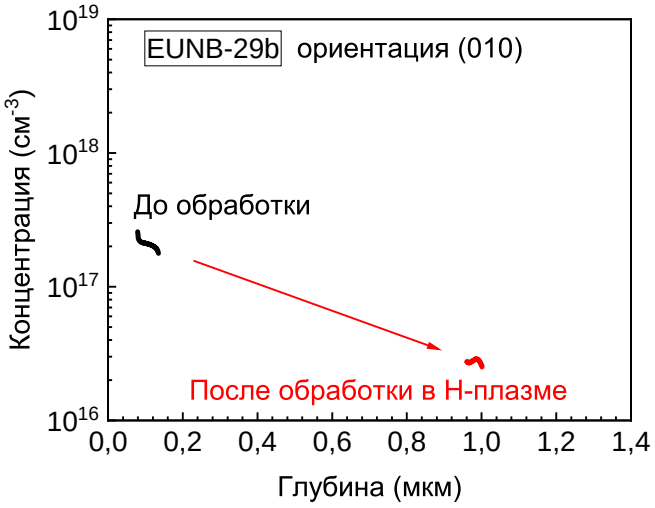
Образец GO-E1 представляет собой коммерческий β-Ga_2O_3 кристалл выращенный методом Степанова. Образец был отожжен при 900 °C в ампуле с H_2 для изучения влияния водорода на электрические свойства и спектры ГУ. Результаты измерений представлены на рисунках 53 и 54.



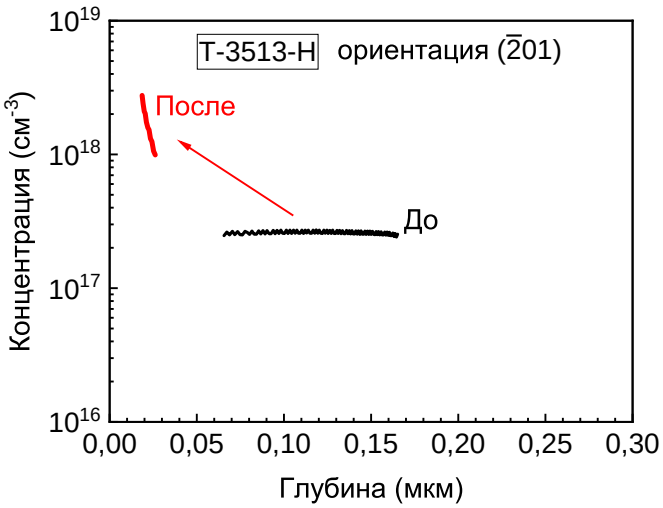
а) (010)



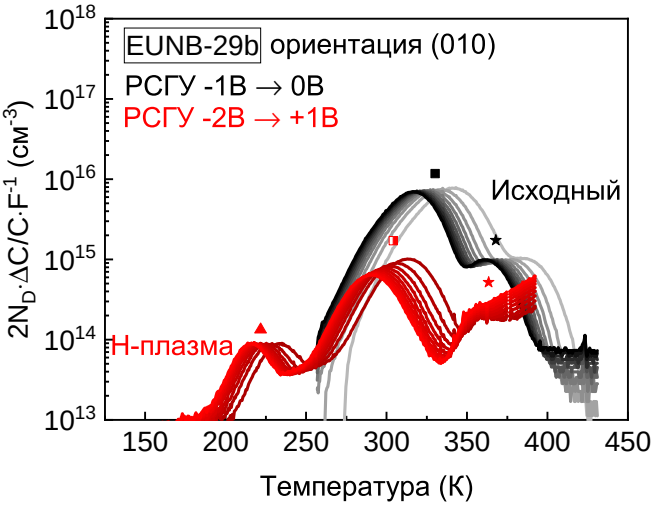
б) ($\bar{2}01$)



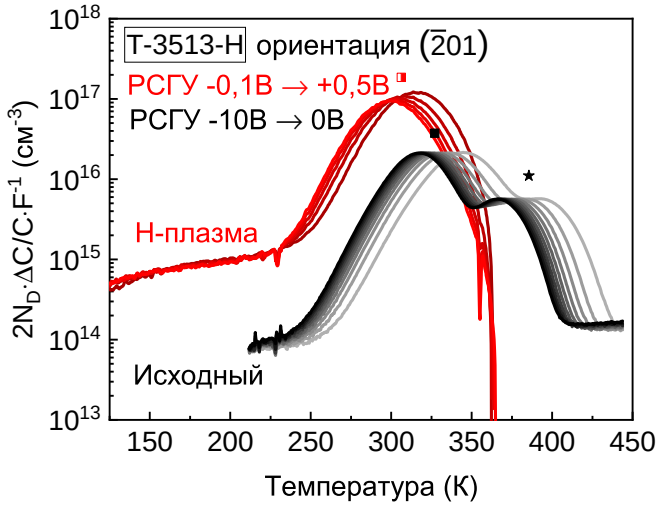
в)



г)



д)



е)

Рисунок 52 — Структура поверхности образцов β-Ga_2O_3 (а) с ориентацией (010) и (б) с ориентацией ($\bar{2}01$), и соответствующие (в,г) изменения профилей концентрации н.з. и (д,к) спектров РСГУ до и после обработки в H-плазме

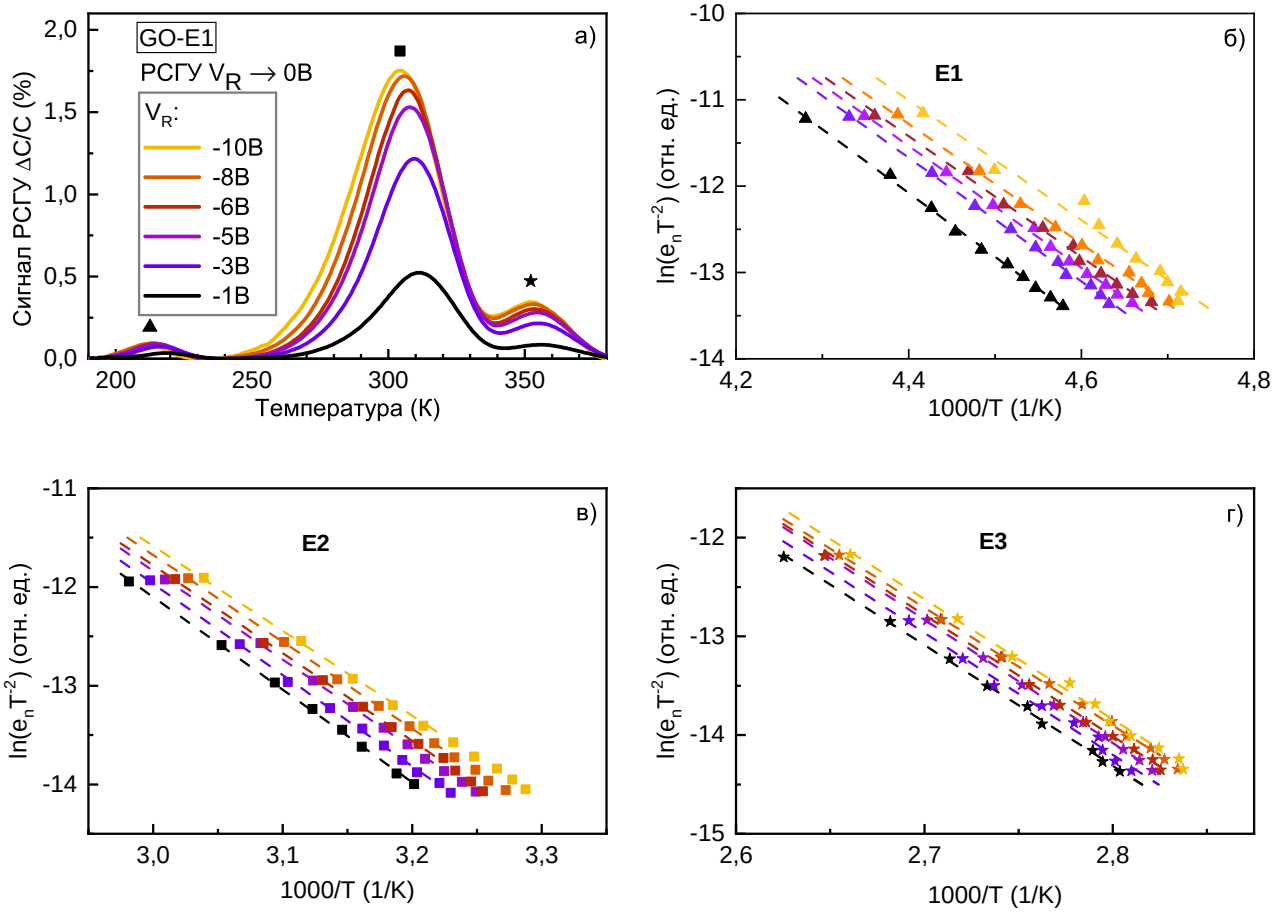


Рисунок 53 — (а) Спектры РСГУ, снятые для образца GO-E1 при различных обратных смещениях для изучения процессов эмиссии в сильных полях. (б,в,г) Графики Аррениуса для ГУ E1,E2 и E3 соответственно [175]

В спектрах РСГУ присутствуют ГУ с энергиями E_C–0,60 эВ, E_C–0,80 эВ и E_C–1,00 эВ, для которых происходит увеличение скоростей эмиссии при приложении высоких полей (см. рисунки 53б,в,г). Из характера изменения скоростей эмиссии возможно узнать о знаке заряда на центре при эмиссии: при отрицательном заряде на центре (донорный центр) приложение сильных полей приводит к эффективному увеличению скорости эмиссии по механизму Пуля-Френкеля ($\ln(e_n) \propto \sqrt{F}$) [73; 193], в то время как для центров с нейтральным или положительным зарядом на ГУ (акцепторный центр) эмиссия в сильных полях ускоряется прямым туннелированием или туннелированием с помощью фононов ($\ln(e_n) \propto F^2$) [73; 194].

Рассчитанные профили встроенных полей $F(x)$ и профили концентрации ГУ по формуле (56б) [175] приведены на рисунке 54а. Профили представлены сигналом от ГУ из конкретной области образца GO-E1, и для соответствующих областей, из которых происходит эмиссия, посчитаны средние электрические

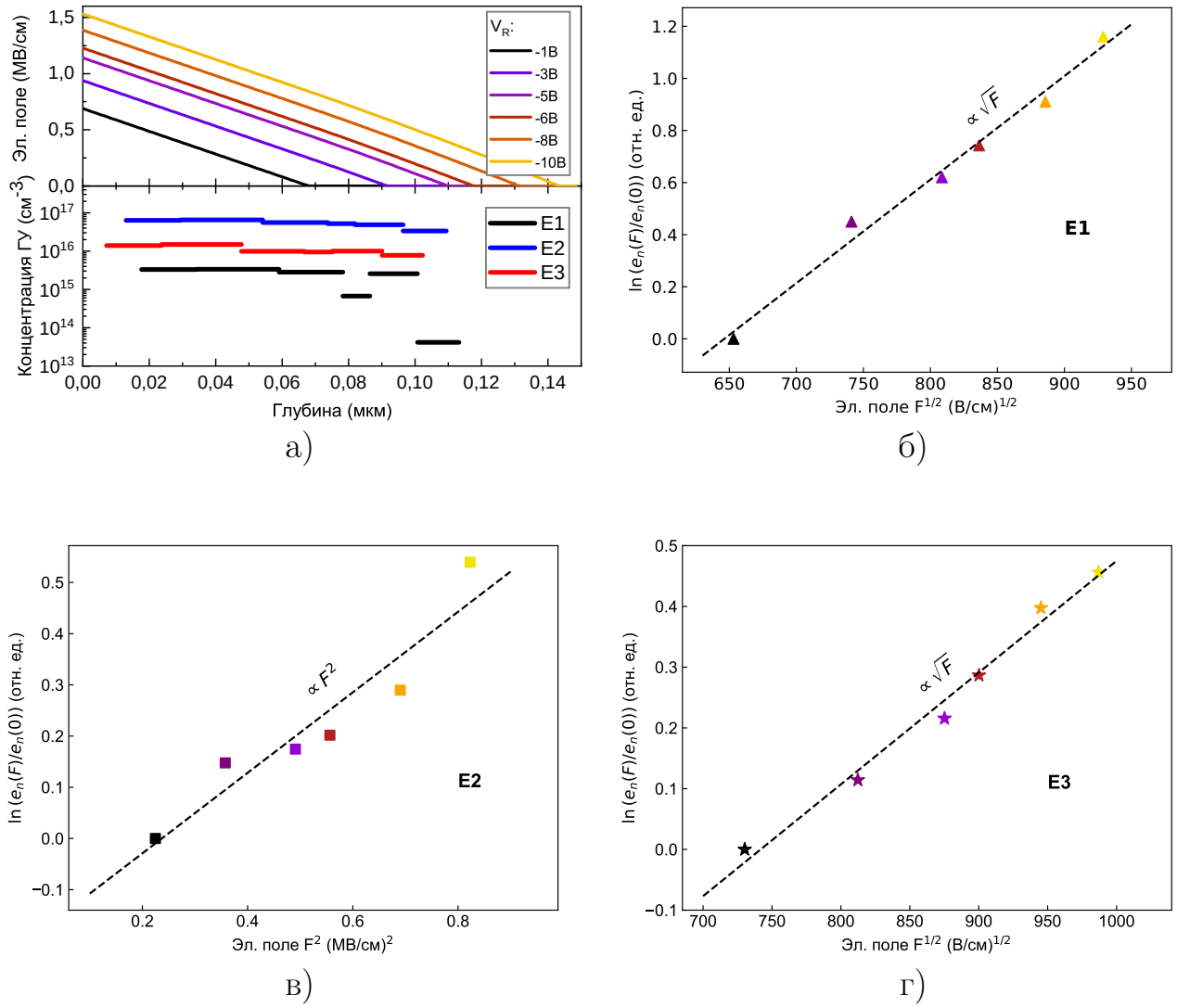


Рисунок 54 — (а) Профили распределения электрических полей и концентрации ГУ в образце GO-E1 и (б,в,г) соответствующие полевые зависимости скоростей эмиссии для ГУ в β-Ga_2O_3 [175]

поля F. Данные поля были использованы при расчетах полевой зависимости эмиссии с центров E1, E2 и E3 на рисунках 54б — 54г. Эмиссия с ГУ E1 и E3 меняется с полем по механизму Пуля-Френкеля, что указывает на донорную природу данных ГУ, в то время как полевая зависимость эмиссии с E2 указывает на акцепторную природу уровня.

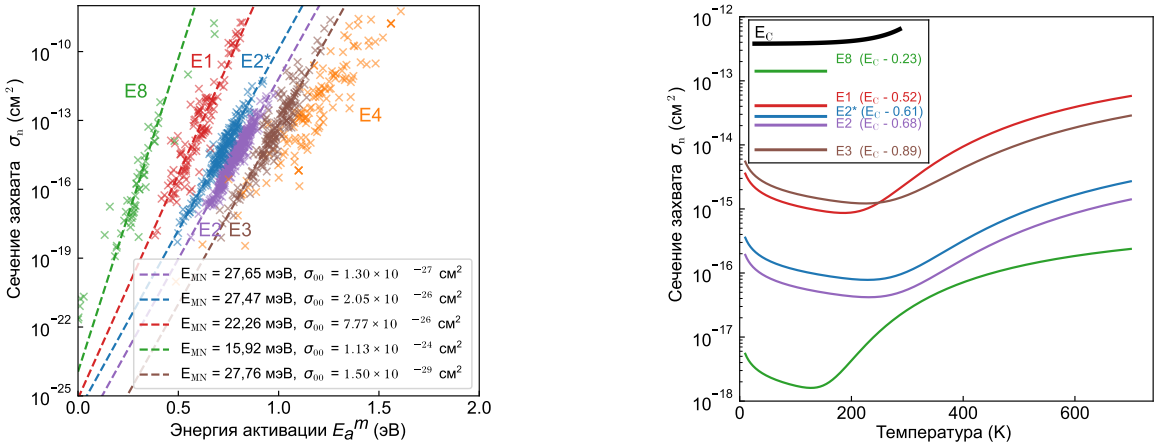
3.1.1.4 Рекомбинационные свойства ГУ в β-Ga_2O_3

В разделе 2.1, а, следовательно, и в методе РСГУ опускается температурная зависимость сечения захвата $\sigma_{n,p}$. В то время как для широкозонных материалов, где уровни глубокие, а энергии оптических фононов порядка 0,1 эВ [94], характерно сильное электрон-фононное взаимодействие и, следовательно, и сильная температурная зависимость сечения захвата по механизму мультифононного захвата (уравнение (15)). Тогда измеряемая энергия активации в методах РСГУ, СА и пр. может быть переоценена, а сечение захвата наоборот недооценено [165]. В приложении Б представлены подробные выкладки для определения параметров температурной зависимости сечения захвата ГУ на большом массиве данных РСГУ и СА на разных временных окнах в рамках мультифононного механизма захвата на ГУ.

Результаты для основных ГУ в β-Ga_2O_3 в модели (Б.1) представлены на рисунке 55 и в таблице 7.

Таблица 7 — Параметры модели (Б.1) для основных ГУ в β-Ga_2O_3 [165]

Глубокий уровень	E_a, эВ	E_b, эВ	c_0, $см^3/с$	c_1, $см^3/с$
E2	0,68	0,21	$7{,}0 \cdot 10^{-10}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$
E2*	0,61	0,21	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$
E1	0,52	0,17	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$
E8	0,23	0,12	$2{,}0 \cdot 10^{-11}$	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$
E3	0,89	0,19	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$



а) б)

Рисунок 55 — Расчет параметров модели (Б.1) для основных ГУ β-Ga_2O_3 [165]

3.1.2 Результаты исследования ГУ в β-Ga_2O_3

Результаты проведенных исследований свойств ГУ в β-Ga_2O_3 представлены в таблице 8. Для данного полиморфа принципиальных отличий в спектрах ГУ для различных методов получения образцов не наблюдалось. Но для UID β-Ga_2O_3, выращенного методом Чохральского в измерениях СА наблюдается относительно мелкий ГУ с энергией активации $E_C - 50$ мэВ. Мелкими донорными центрами с достаточно низкой энергией образования в условиях избытка Ga являются дефекты $H_{O1,3}$ [195], как и $Si_{Ga2}^{+1/0}$, $Sn_{Ga1,2}^{+1/0}$. Концентрация данного уровня составляет $4{,}1 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$, что вполне может объясняться более высокой энергией образования мелких доноров в менее предпочтительней координации Si или Sn [21]. Также, несмотря на атмосферу O_2+CO_2 при росте кристалла методом Чохральского, которая не подразумевает нахождения в камере водорода, недостаточная очистка газов или распад H_2O при высокой температуре может объяснять наличие водорода.

E8 и E8*. Уровни $E_C - 0{,}24$ эВ и $E_C - 0{,}30$ эВ, обозначенные как E8 и E8*, присутствуют в β-Ga_2O_3 с концентрациями $6{,}2 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ и $2{,}1 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$ соответственно. ГУ E8 обнаруживается в образце Чохральского без облучений и обработок в ходе измерений СА, что может указывать на природу центра, связанную с водородом, например: $(V_{Ga1}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$, $(V_{Ga}^{ib}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$ или negative-U $H_{O2}^{+1/-1}$ [195]. Образование E8* же наблюдается после облучения протонами и нейтронами в эпитаксиальных HVPE пленках до концентраций $2{,}1 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$, что может также объясняться $(V_{Ga1}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$, $(V_{Ga}^{ib}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$, но уже введением дивакансий после облучения [187].

E1. ГУ с энергией активации $E_C - 0{,}60$ эВ, обозначенный как E1, наблюдается как в образцах, полученных методом Чохральского и HVPE без обработок, так и в образцах, полученных методом Степанова после отжига в H_2. Также в эксперименте с обработкой образцов разной ориентации в H-плазме, наряду с введением в материал атомарного H, обработка вводит в материал собственные дефекты (см. следующий параграф). Отсюда для ориентации (010) происходит компенсация n-тип проводимости, обусловленной Si, и введение уровня E1 с концентрацией $1{,}1 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$. Также в эксперименте с отжигом в

H_2 наблюдается максимальная концентрация E1 – $3{,}2 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ в спектре РСГУ без уровней, связанных с собственными дефектами (см. следующий параграф). Еще в эксперименте с полевой зависимостью эмиссии электронов с центра E1 было обнаружено увеличение скорости эмиссии пропорционально $\propto \exp(\sqrt{F})$ (см. рисунок 54б), что соответствует механизму Пуля-Френкеля, который описывает увеличение скорости эмиссии для донорных уровней. Все это может указывать на то, что возможными кандидатами, обуславливающими уровень E1, должны быть комплексы Si или Sn с водородом $(Si_{Ga1}H)^{+2/0}$ $(Sn_{Ga2}H)^{+2/0}$ [175; 195] – которые: 1) являются донором, 2) Si/Sn всегда присутствует в пленках для создания n-тип проводимости и 3) концентрация E1 в эксперименте с облучением протонами уменьшается.

E2*. E2* – это обозначение ГУ с энергией активации $E_C - 0{,}76$ эВ. Данный уровень присутствует в объемных и эпитаксиальных пленках, но что самое важное, его концентрация увеличивается в ходе облучения пленок протонами, нейтронами и обработки в H-плазме. Введение E2* не определяет скорости удаления н.з. в β-Ga_2O_3, что может означать, что E2* не простейший собственный дефект, а комплекс [19]. Недавние теоретические работы [19; 195] показывают, что уровни связанные с дивакансиями $(V_{Ga2}\text{-}V_{O1})^{-1/-3}$, $(V_{Ga2}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$ и дивакансиями с водородом $(V^{ib}_{Ga}2H\text{-}V_{O1})^{+1/-1}$ могут потенциально объяснять природу центра E2* [19; 195].

E2 и E2a. Уровень E2 $E_C - 0{,}84$ эВ был детектирован в каждом из измерений РСГУ, также его концентрация уменьшалась с ростом дозы облучения, а обработка в H-плазме приводит к полному удалению E2 из спектров РСГУ. В эксперименте с изучением скорости эмиссии с ГУ в высоких полях, для E2 было выявлено увеличение скорости эмиссии электронов пропорционально $\propto \exp(F^2)$, что соответствует механизму прямого туннелирования или туннелирования с помощью фононов, который описывает увеличение скорости эмиссии для акцепторных уровней [175; 194]. Тем не менее, самым убедительным доказательством связи центра E2 с дефектом $Fe^{0/-1}_{Ga2}$ являются его практически линейная зависимость в спектрах РСГУ от концентрации Fe в кристаллах и пленках β-Ga_2O_3, выращенных различными методами. В диапазоне от 10^{15} см$^{-3}$ до $5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ концентрация центра E2 имела линейное соотношение с концентрацией Fe в экспериментах ВИМС [19]. Более того, также был обнаружен центр

E2a, который в работе [196] детектирован методом Лаплас-РСГУ, в работе [199] показано наличие октаэдрического $Fe_{Ga2}^{0/-1}$ и тетраэдрического $Fe_{Ga1}^{0/-1}$ железа в соизмеримых концентрациях в β-Ga_2O_3, а в данной работе разделены сигналы от E2*, E2a и E2 для образцов до и после облучения протонами и нейтронами.

E3 и E3*. E3 – это обозначение ГУ с энергией активации $E_C - 1{,}00$ эВ. В работе [196] было выявлено линейное соотношения концентрации Ti и центра E3. Также в разделе 3.1.1.3 показан донорный характер центра E3 исходя из полевой зависимости скорости эмиссии электронов с центра в эксперименте (см. рисунок 54г), чем и является $Ti_{Ga}^{+1/0}$ [175; 196]. Тем не менее в эксперименте с нейтронами в данной работе замечено появление центра E3* после облучения с похожей энергией активации ГУ $E_C - 1{,}04$ эВ, что не объясняется теорией с присутствием атомарного Ti в материале, а указывает на наличие собственного дефекта или их комплексов, создающих ГУ с энергией $E_C - 1{,}04$ эВ. Такие противоречивые факты могут указывать на наличие двух ГУ с похожими сигнатурами, но различной природой, как это в свое время было с центрами E2 и E2* [12].

E4 и E5. Обсуждая ГУ, детектируемые при высокой температуре в β-Ga_2O_3, появляется некоторая неоднозначность в возможной интерпретации спектров. На высоких температурах пики РСГУ становятся шире, что делает затруднительным процесс определения параметров ГУ при перекрывающихся сигналах на высокой температуре. Теория предсказывает большое количество различных ГУ в диапазоне энергий активации от 1 эВ до 2 эВ, которые определяются собственными дефектами (см. раздел 1.1.3.8). Отсюда природу ГУ E4 ($E_C - 1{,}20$ эВ) и E5 ($E_C - 1{,}40$ эВ) связать с конкретным точечным дефектом становится затруднительным. Центр E4 присутствует в HVPE пленках до облучения протонами и также был детектирован в материале выращенном методом Чохральского в концентрации $1{,}2 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$.

E5 присутствовал в образце Чохральского в измерениях Лаплас-РСГУ, в образце HVPE – до облучения протонами, а в образце V-753-N1 был введен облучением нейтронами (см. рисунки 50 и 51). В работе [197] центр E5 появлялся в слоях β-Ga_2O_3 после высокотемпературного отжига до 650 K.

STH1 и STH2. Наличие самозахваченных дырок, локализованных вблизи атомов O, было предсказано еще в 2012 году с появлением нового класса гибридных DFT методов [200]. Теория для данных поляронных состояний $STH_{O1\text{-}3}$ была изложена в работе [198] и указывает на образование близкого по энергиям дублета STH_{O1} и STH_{O2}, что наблюдается в эксперименте ОРСГУ в данной работе (см. рисунок 49).

Таблица 8 — Список ГУ, детектированных в образцах β-Ga_2O_3

Глубокий уровень	**Концентрация, $см^{-3}$**	**Возможная природа**	**Методика**
$E_C - 50$ мэВ $\sigma_n = 1{,}1 \cdot 10^{-18}$ см^2	$4{,}6 \cdot 10^{15}$	Si_{Ga2}; Sn_{Ga1}[21];	СА
E8: $E_C - 0{,}24$ эВ $\sigma_n = 5{,}1 \cdot 10^{-13}$ см^2	$6{,}2 \cdot 10^{14}$	$H_{O2}^{+1/-1}$; $(V_{Ga1}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$; $(V_{Ga}^{ib}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$[195]	СА, РСГУ
E8*: $E_C - 0{,}30$ эВ $\sigma_n = 3{,}5 \cdot 10^{-16}$ см^2	$2{,}3 \cdot 10^{11}$–$2{,}1 \cdot 10^{12}$	$(V_{Ga1}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$, $(V_{Ga}^{ib}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$[195]	РСГУ
E1: $E_C - 0{,}60$ эВ $\sigma_n = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ см^2	$4{,}1 \cdot 10^{11}$–$3{,}2 \cdot 10^{15}$	$(Si_{Ga1}H)^{+2/0}$; $(Sn_{Ga2}H)^{+2/0}$[195]	РСГУ
E2a: $E_C - 0{,}73$ эВ $\sigma_n = 1{,}5 \cdot 10^{-14}$ см^2	$8{,}6 \cdot 10^{14}$–$1{,}5 \cdot 10^{15}$	$Fe_{Ga1}^{0/-1}$[196]	Лаплас РСГУ
E2*: $E_C - 0{,}76$ эВ $\sigma_n = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ см^2	$5{,}0 \cdot 10^{12}$–$9{,}4 \cdot 10^{16}$	$(V_{Ga2}\text{-}V_{O1})^{-1/-3}$; $(V_{Ga2}H\text{-}V_{O1})^{0/-2}$; $(V_{Ga}^{ib}2H\text{-}V_{O1})^{+1/-1}$[19]	РСГУ, Лаплас РСГУ
E2: $E_C - 0{,}84$ эВ $\sigma_n = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$ см^2	$5{,}7 \cdot 10^{15}$–$5{,}3 \cdot 10^{16}$	$Fe_{Ga2}^{0/-1}$[196]	РСГУ, Лаплас РСГУ
E3: $E_C - 1{,}0$ эВ $\sigma_n = 5{,}4 \cdot 10^{-13}$ см^2	$1{,}1 \cdot 10^{15}$–$1{,}2 \cdot 10^{16}$	$Ti_{Ga}^{+1/0}$[196];	РСГУ, Лаплас РСГУ
E3*: $E_C - 1{,}04$ эВ $\sigma_n = 3{,}0 \cdot 10^{-14}$ см^2	$1{,}2 \cdot 10^{13}$	$O_I^{-1/-2}$[87]; $V_{Ga2}^{-2/-3}$[86]; $(V_{Ga}^{ia}\text{-}V_{O2})^{-1/-3}$[197]	РСГУ, Лаплас РСГУ
E4: $E_C - 1{,}20$ эВ $\sigma_n = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ см^2	$3{,}4 \cdot 10^{13}$–$1{,}2 \cdot 10^{15}$	$(V_{Ga1}2H\text{-}V_O)^{+1/-1}$[19]	РСГУ, Лаплас РСГУ
E5: $E_C - 1{,}40$ эВ $\sigma_n = 4{,}1 \cdot 10^{-11}$ см^2	$8{,}0 \cdot 10^{12}$–$2{,}7 \cdot 10^{13}$	$(V_{Ga2}\text{-}V_{O2})^{-1/-3}$[19]	РСГУ, Лаплас РСГУ
$E_V + 0{,}78$ эВ $\sigma_p = 2{,}0 \cdot 10^{-14}$ см^2	$1{,}6 \cdot 10^{13}$	$(V_{Ga}^{ib}\text{–}2H)^{+1/0}$[197]; $Fe_{Ga2}^{+1/0}$[19]	ОРСГУ
STH2: $E_V + 0{,}29$ эВ $\sigma_p = 2{,}2 \cdot 10^{-11}$ см^2	$4{,}3 \cdot 10^{14}$	h_{O2}^{+}[198]	ОРСГУ
STH1: $E_V + 0{,}28$ эВ $\sigma_p = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$ см^2	$3{,}8 \cdot 10^{14}$	h_{O1}^{+}[198]	ОРСГУ

3.2 Глубокие уровни в метастабильных полиморфах Ga_2O_3

Исследование ГУ в метастабильных полиморфах оксида галлия представляет собой сложную задачу, поскольку включает сразу несколько факторов, затрудняющих анализ. Во-первых, качество образцов этих полиморфов остается невысоким из-за нерешенных технологических проблем, таких как оптимизация параметров и методов роста при низких температурах, контроля легирования и т.д. Во-вторых, недостаток как теоретических, так и экспериментальных исследований, посвященных дефектам в данных полиморфах, что приводит к сложностям в интерпретации результатов исследований ГУ. Дополнительную сложность представляет тот факт, что внимание научного сообщества приковано к исследованиям β-полиморфа, тогда как знания о метастабильных α-, κ- и γ-полиморфах накапливаются значительно дольше.

Тем не менее, в следующих разделах предпринята попытка систематизировать накопленные экспериментальные данные по результатам исследования ГУ и их свойств в α-, κ- и γ-полиморфах.

3.2.1 Исследование ГУ в α-Ga_2O_3

Данный раздел содержит измерения спектров глубоких уровней для образцов α-Ga_2O_3 полученных методом HVPE и подвергнутых различным обработкам с целью определения природы ГУ. Образцы, исследуемые в данном разделе представлены и описаны в таблице 9.

Несмотря на активные исследования технологии роста α-полиморфа, теоретических работ посвященных исследованию свойств дефектов очень мало. Отсюда возникает сложности в интерпретации результатов исследований ГУ в материалах при различных обработках. Тем не менее в данном разделе представлены результаты исследования ГУ для различных образцов, предположения о природе ГУ сделаны на основе доступных теоретических работ, а также на основе похожего поведения дефектов в различных полиморфах (см. раздел 1.1.3.8).

Таблица 9 — Перечень использованных образцов α-Ga_2O_3 для проведения исследований глубоких уровней [30; 66; 201]

Образец	**Метод роста и обработка**	**Уровень легирования, см$^{-3}$**	**Проведенные измерения**
GO-417-1	HVPE планарный сапфир	$1{,}1 \cdot 10^{17}$ (Sn)	РСГУ
GO-476-1	HVPE планарный сапфир	$6{,}7 \cdot 10^{18}$ (Sn)	токовый РСГУ
GO-478-1	HVPE планарный сапфир	$4{,}3 \cdot 10^{18}$ (Sn)	РСГУ
GO-517-1	HVPE планарный сапфир	$3{,}0 \cdot 10^{18}$ (Sn)	РСГУ
GO-477-1	HVPE профилированный сапфир	$6{,}1 \cdot 10^{18}$ (Sn)	РСГУ
GO-477-3	HVPE профилированный сапфир	$5{,}8 \cdot 10^{18}$ (Sn)	РСГУ
GO-820	HVPE планарный сапфир + 1,1 МэВ протоны	$4{,}8 \cdot 10^{18}$ (Sn)	РСГУ
GO-931-H	HVPE планарный сапфир + H плазма + отжиг	$1{,}6 \cdot 10^{16}$ (H)	РСГУ, СА, ТСТ
pd-tomsk	HVPE планарный сапфир	–	ТСТ

3.2.1.1 ГУ в HVPE α-Ga_2O_3, выращенном на сапфировых подложках

Образцы в данном разделе были выращены в реакторе HVPE, рост проходил в условиях атмосферного давления в горизонтальной многозонной печи. Высокочистый металлический Ga подхватывался газообразным HCl, образуя GaCl, который и служил источником III-группы. Кислород подавался в виде потока O_2, носителем газа был Ar, а для n-легирования использовался источник Sn. Рост проводился при температуре 500 °C, а скорость роста, регулируемая потоком HCl, варьировалась в перделах 5–10 мкм/ч. Толщина изученных в данной работе пленок составляла около 5 мкм. Охлаждение пленок до комнатной температуры осуществлялось в потоке Ar [30]. Омическими контактами являются контакты Ti/Au, а для создания барьера Шоттки использовался Ni [30]. Для

легирования в некоторых образцах использовалось олово, и/или обработка в H-плазме (подробности в таблице 9).

Все образцы в данном разделе являются одними из первых попыток получить пленки α-Ga_2O_3, и технологические параметры далеки от оптимальных, однако можно предположить, что условия роста близки к условиям обогащения кислородом, что понижает энергию образования некоторых дефектов, например: V_{Ga}, O_i.

Образцы, исследованные методом РСГУ, демонстрировали выпрямление и измеримую емкость в диапазоне напряжений от -1 В и до +1 В, что также позволило определить концентрацию легирующей примеси из измерений ВФХ и, соответственно, применить емкостные методы исследования ГУ. Результаты измерений РСГУ, представленные на рисунке 56, содержат измерения для слоев α-полиморфа, выращенных на планарных подложках сапфира (образцы GO-417-1, GO-478-1 и GO-517-1). Для трех образцов методом РСГУ получилось измерить 5 глубоких уровней с энергиями E_C–0,13 эВ, E_C–0,20 эВ, E_C–0,45 эВ, E_C–0,60 эВ и E_C–0,80 эВ (см. рисунок 56).

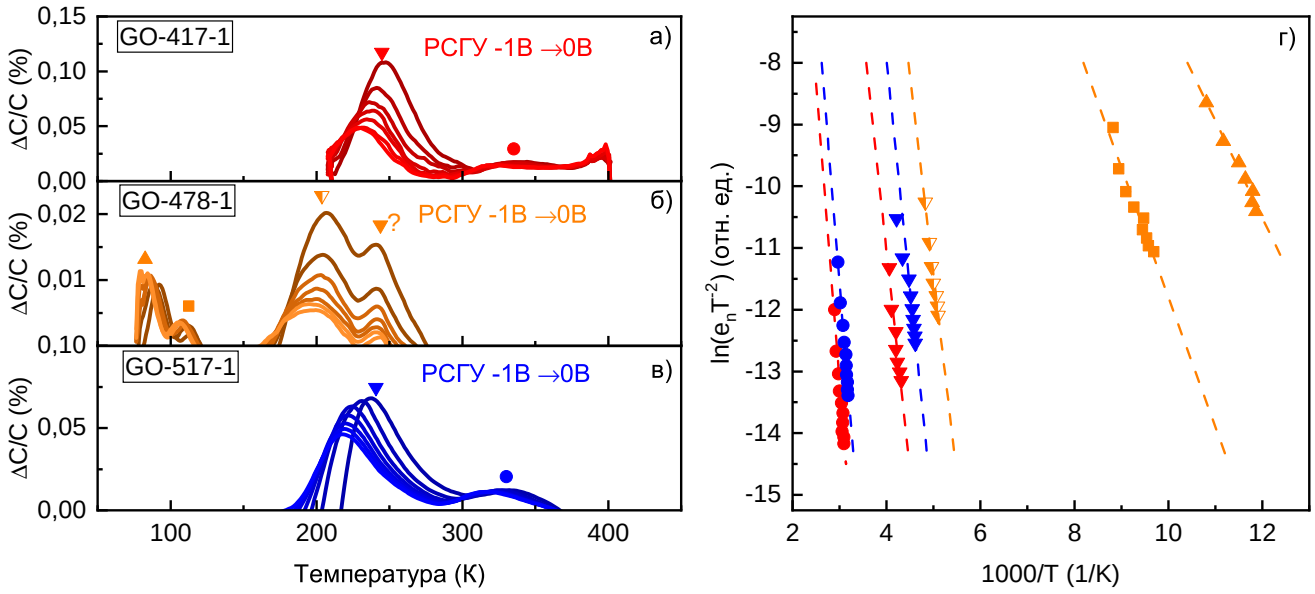


Рисунок 56 — (а-в) Спектры РСГУ для образцов α-Ga_2O_3, выращенных методом HVPE на планарном сапфире, и (г) график Аррениуса для ГУ в образцах

Для образцов, выращенных на профилированном сапфире (GO-477-3 и GO-477-1) измерены 4 различных ГУ с энергиями около E_C–0,82 эВ, E_C–0,63 эВ, E_C–0,55 эВ и E_C–0,20 эВ (см. рисунок 57). Несмотря на выпрямление, данные образцы демонстрировали сильную утечку даже при измерении

при смещении −1 В, это не позволило изучить распределение спектров ГУ по глубине выращенной пленки.

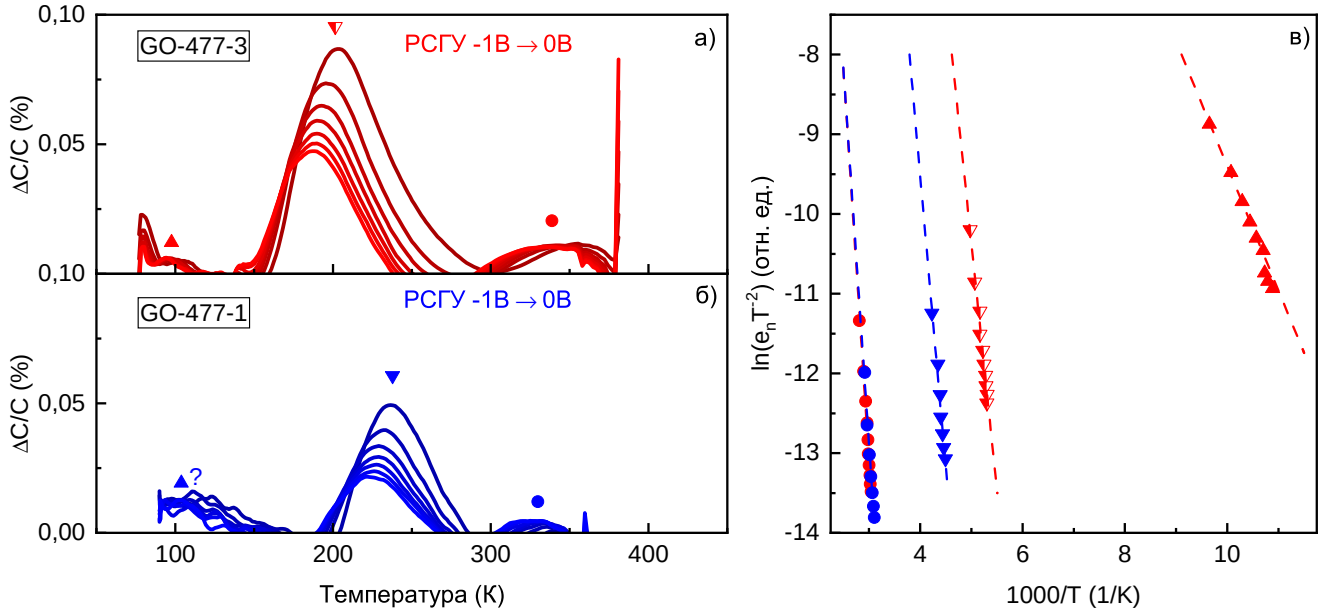


Рисунок 57 — (а), (б) Спектры РСГУ для образцов α-Ga_2O_3, выращенных методом HVPE на профилированном сапфире, и (г) график Аррениуса для ГУ в образцах

Также для образцов GO-476-1 и GO-478-1 представлены измерения спектров токового РСГУ, содержащие сигнал от уровней с энергиями E_C−0,55 эВ и E_C−0,6 эВ.

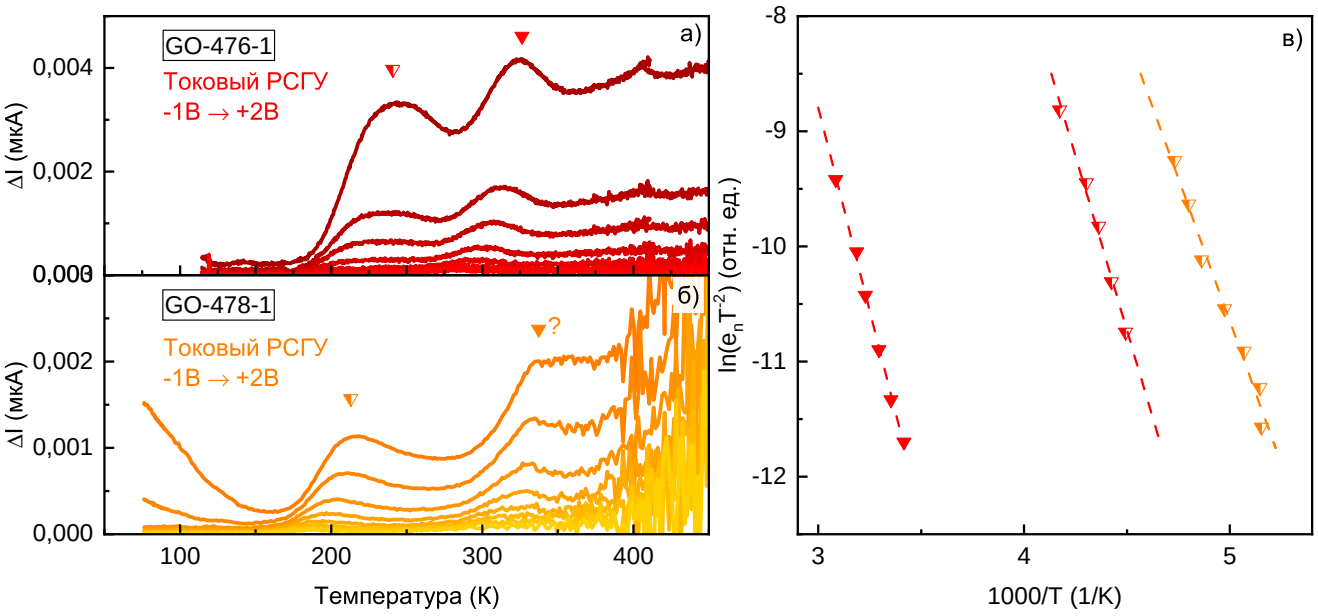


Рисунок 58 — (а,б) Спектры Токового РСГУ для образцов α-Ga_2O_3, выращенных методом HVPE на планарном сапфире, и (г) график Аррениуса для ГУ в образцах

3.2.1.2 Попытка введения собственных дефектов в α-Ga_2O_3 1,1 МэВ протонами

Также была предпринята попытка изучить воздействие 1,1 МэВ протонов на спектры глубоких уровней в образце GO-820-1 с накопленной дозой в 10^{16} см$^{-2}$. Образец был получен методом HVPE на r-сапфире. Концентрация легирования, измеренная в ВФХ, составила $4{,}8 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, а спектр фотоемкости показал типичные энергии фотоионизации емкости, обусловленные ГУ в 2,1 эВ, 2,5 эВ и 3,1 эВ от края зоны проводимости (см. рисунок 59).

Как и образцы β-полиморфа, образцы α-Ga_2O_3 облучались 1,1 МэВ протонами с флюенсами 0–10^{16} см$^{-2}$ в Объединенном институте ядерных исследований (НИИ ОИЯИ, Дубна, Россия).

Материал показал высокую радиационную стабильность относительно β-полиморфа, для сильнолегированного образца GO-820-1 не наблюдалось удаления носителей заряда и отсутствовали изменения спектров ГУ (см. рисунок 60) даже при прохождении через сечение образца 1,1 МэВ протонов с флюенсом 10^{16} см$^{-2}$.

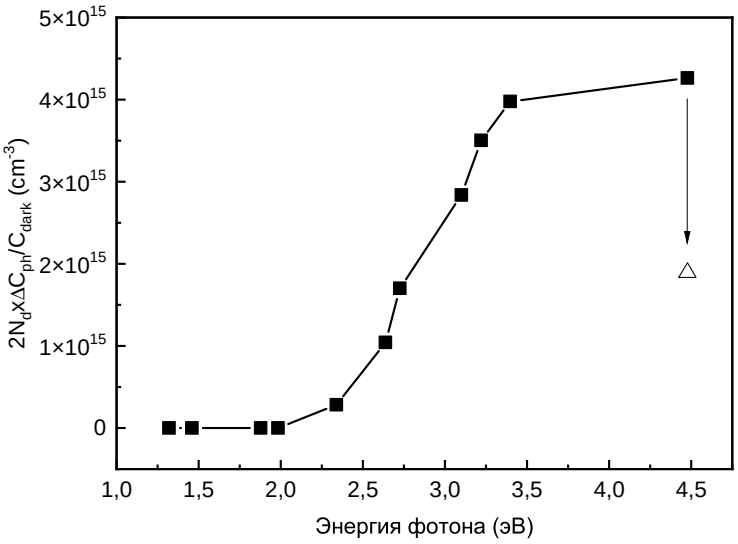


Рисунок 59 — Спектр Фотоемкости для сильнолегированного α-Ga_2O_3 до облучения, демонстрирующий рост емкости с энергиями оптической ионизации примерно 2,1 эВ, 2,5 эВ и 3,1 эВ

Несмотря на внушительную финальную дозу, ни концентрации доноров, ни спектры РСГУ не менялись в ходе облучения. Тем не менее, это не означает, что наблюдаемые в спектрах глубокие уровни не связаны с какими-либо собственными дефектами. Наблюдаемая концентрация уровня E_C–1,0 эВ составляет порядка $2{,}5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$, его концентрация не растет и не падает с накоплением дозы, что означает скорость удаления/введения дефекта ниже 0,1 см$^{-1}$ в данном эксперименте. Также, такая концентрация дефекта E_C–1,0 эВ является типичной концентрацией уровня связанного с акцептором железа Fe_{Ga} в β-Ga_2O_3, который может вести себя схожим образом и в α-полиморфе, создавая уровень, детектируемый в РСГУ.

3.2.1.3 ГУ в высокоомных слоях α-Ga_2O_3

Высокоомные нелегированные слои α-Ga_2O_3 были получены методом HVPE на сапфире в (0001)-плоскости при температуре 500 °C. GaCl и O_2 подавались в соотношении VI/III = 4,2, а чистый Ar использовался в качестве транспортного газа для поддержания общего расхода газа через реактор на уровне 10 л/мин при стандартных условиях. Скорость роста составила

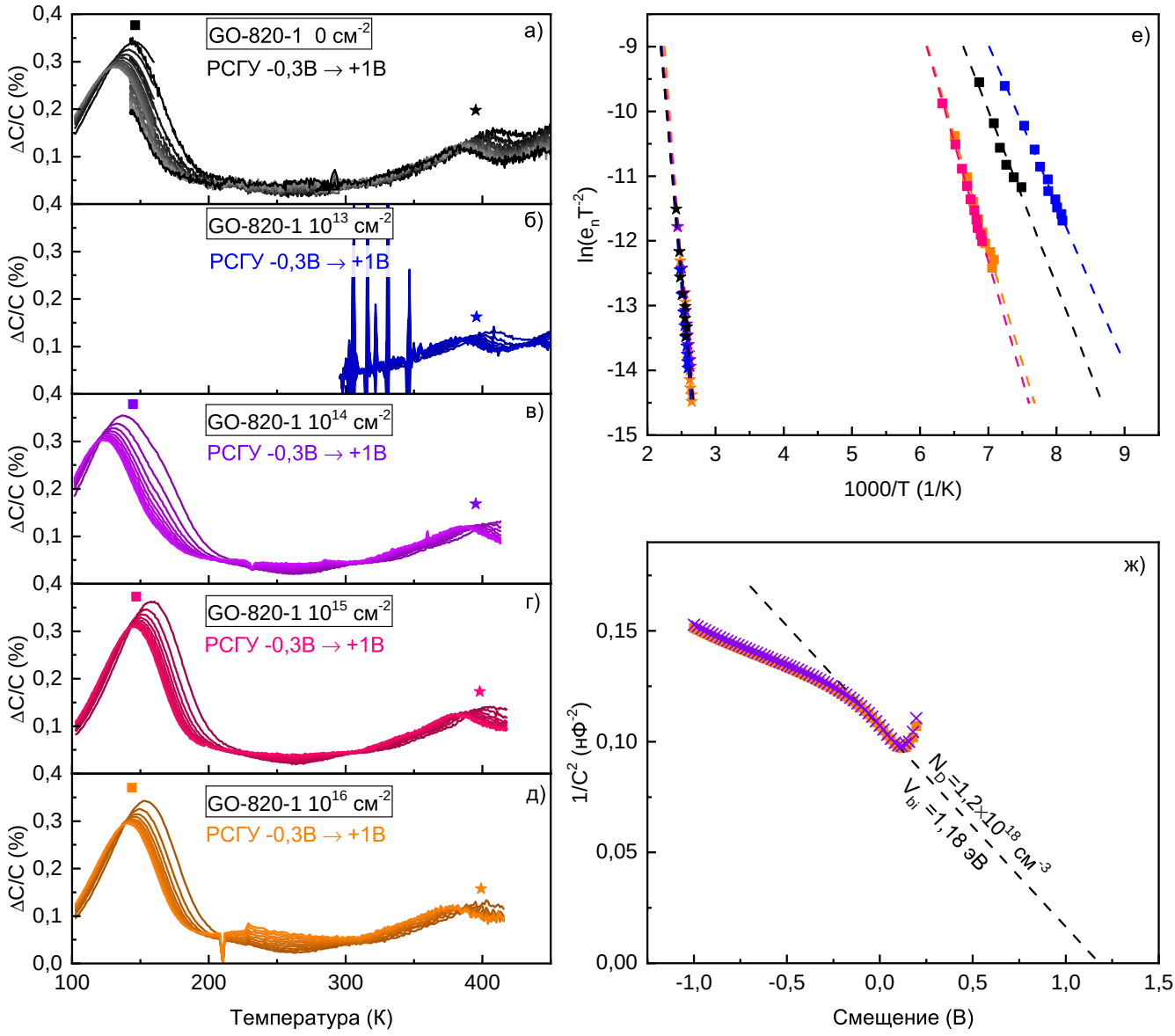


Рисунок 60 — (а-д) Спектры РСГУ для образцов сильнолегированного α-Ga_2O_3, облученных 1,1 МэВ протонами с флюенсами 0–10^{16} см$^{-2}$, (е) график Аррениуса для ГУ в образцах и демонстрация отсутствия изменений в образце с увеличением флюенса протонов

2,4 мкм/ч, а общая толщина пленок – 5 мкм. Слои использовались для создания солнечно-слепого фотодетектора, о чем подробно изложено в разделе 4.5. Данный образец, с сопротивлением порядка 1 ГОм, является неподходящим для исследования емкостными методиками. Поэтому были применен метод ТСТ, см. рисунок 61.

Детектированы основные ГУ, что и в легированных эпитаксиальных слоях, с оценкой энергий активации: E_C–0,25 эВ, E_C–0,35 эВ, E_C–0,50 эВ, E_C–0,60 эВ, E_C–0,70 эВ.

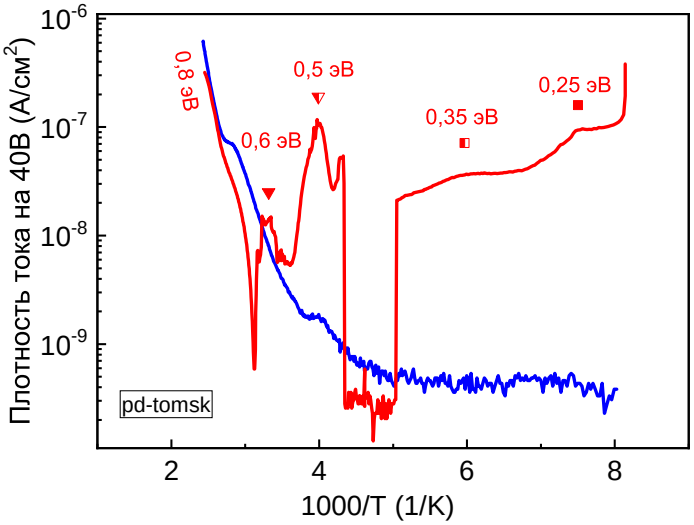


Рисунок 61 — Спектр ТСТ для высокоомных слоев α-Ga_2O_3. Коллапс тока на образце вызван сложностями в монтаже образца

3.2.1.4 Водород в α-Ga_2O_3

Образец GO-931-H выращен методом HVPE на (0001) сапфире при температуре 500 °C с фиксированным отношением потоков VI/III = 4,2 и средней скоростью роста 2,8 мкм/ч. Общая толщина пленок составляла ~5 мкм. Образец не легировался. Плотности винтовых и смешанных дислокаций в образце составили порядка 10^7 см$^{-2}$, а плотность краевых дислокаций – около $5 \cdot 10^9$ см$^{-2}$, что было рассчитано на основе ширины кривых качания для симметричных (0006) и асимметричных $(10\bar{1}8)$ отражений [202]. Для электрической характеризации были сформированы омические контакты Ti/Au и Ni контакты Шоттки [202].

До обработки в H-плазме образец демонстрировал высокое сопротивление. После обнаружения высокого сопротивления контакты были стравлены, и была проведена обработка в H-плазме. Обработка проводилась в реакторе с индуктивно связанной плазмой (ICP) (PlasmaLab 100 dual, Oxford Instruments Technology, UK) при температуре 330 °C в течение 30 мин, при давлении 36 мторр, с мощностью ICP RF 1,5 кВт. RF мощность, подаваемая на держатель образца, составляла 75 Вт, а смещение на держателе – 300 В.

На рисунке 62 представлен спектр ТСТ для образца, обработанного в H-плазме. На умеренных температурах в спектре детектирован пик соответствующий ГУ глубиной E_C – 0,6 эВ. Также температурная зависимость тока

на высоких температурах отличается для засвеченного образца при нагреве (416 мэВ) и при остывании без засветки (773 мэВ), что говорит о DX-подобном поведении водорода в α-Ga_2O_3.

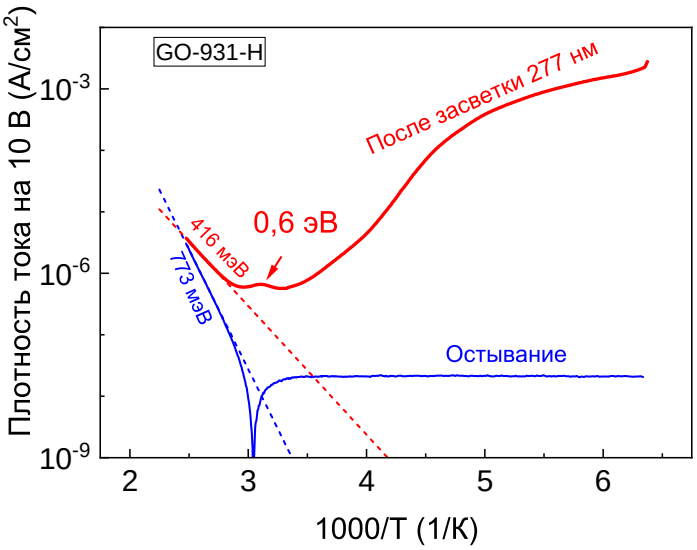


Рисунок 62 — Спектр ТСТ для низколегированного α-Ga_2O_3 после обработки в H-плазме. Поведение тока на высокой температуре указывает на DX-подобное поведение водорода в α-полиморфе

После изохронного отжига в течении 30 мин с последней температурой в 670 K эффект, связанный с нестабильной температурной зависимостью тока, пропал и температурная зависимость тока уже составила десятки мэВ как при нагреве так и при остывании, что может быть объяснено диффузией междоузельного водорода из приповерхностной области и образованием комлексов с компенсирующими n-тип проводимость дефектами. Были применены емкостные методики изучения ГУ – СА и РСГУ (см. рисунок 63).

3.2.1.5 Результаты исследования ГУ в α-Ga_2O_3

Результаты проведенных исследований свойств ГУ в α-Ga_2O_3 представлены в таблице 10. Центры $E_C - 0{,}13$ эВ и $E_C - 0{,}20$ эВ присутствуют в HVPE материале вне зависимости от обработок, а следовательно, могут быть связаны с собственными дефектами, такими как $Ga_{i1}^{+2/+1}$ [88], тем не менее в процессе роста присутствует атомарный водород (см. раздел 1.1.2.2), поэтому также не

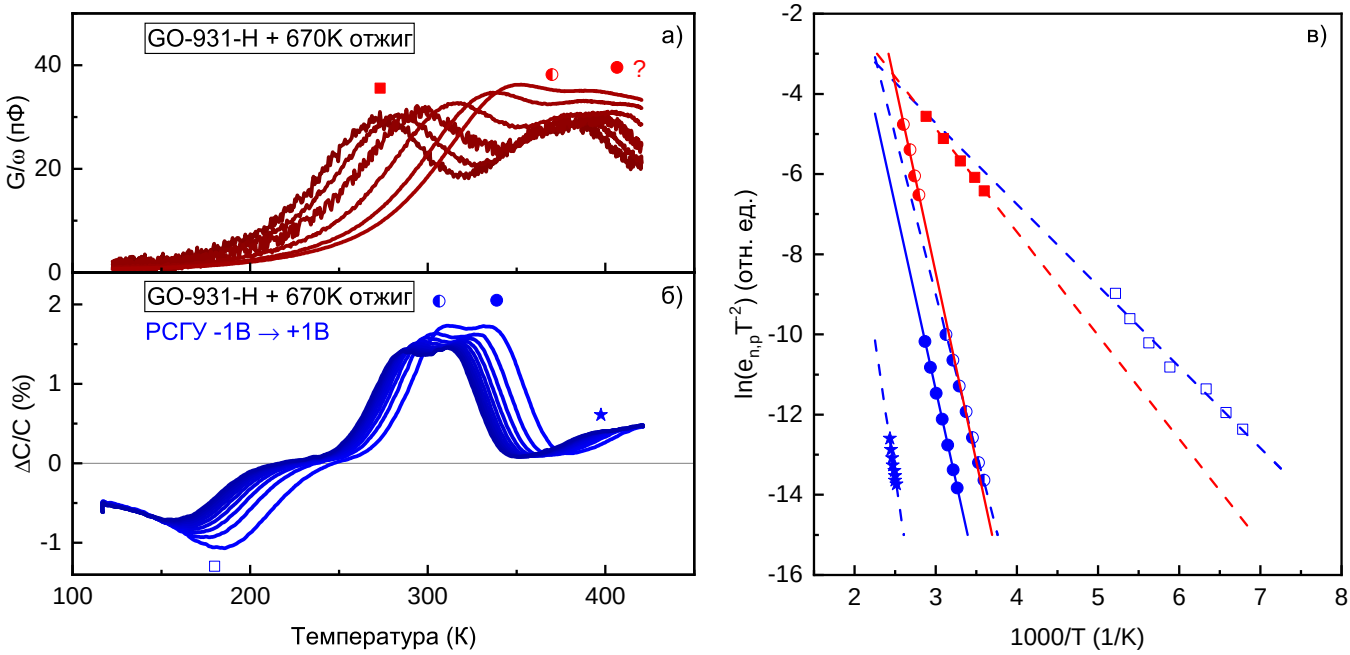


Рисунок 63 — Спектры (а) адмиттанса и (б) РСГУ для образца GO-931-H отожженного при температуре 670 K, и (в) график Аррениуса для ГУ

следует исключать относительно мелкие состояния, связанные с комплексом водорода и дивакансией $V_{Ga}H\text{-}V_O^{+0/-2}$, как это показано для β-полиморфа [195].

ГУ $E_C - 0{,}53$ эВ и $E_C - 0{,}62$ эВ присутствуют в легированных пленках, и его возможной природой, помимо собственного дефекта $O_{i2}^{-1/-2}$ [88], также может быть комплекс мелкой примеси с водородом $Sn\text{-}H^{+2/0}$, как это показано для β-Ga_2O_3 [195].

Более глубокие уровни $E_C - 0{,}69$ эВ, $E_C - 0{,}82$ эВ и $E_C - 1{,}10$ эВ могут быть обусловлены более глубокими состояниями $(V_{Ga}\text{-}V_O)^{-1/-2}$ или $O_{i2}^{-1/-2}$ [88]. Также не стоит исключать состояния акцепторного железа $Fe_{Ga}^{0/-1}$, предсказывающие глубокие акцепторные уровни вблизи зоны проводимости, показанные для β- и κ-полиморфов [12; 90], которые для β-Ga_2O_3 появляются в примерно тех же концентрациях (см. раздел 3.1).

Глубокие уровни из спектров фотоемкости $E_C - 2{,}10$ эВ, $E_C - 2{,}50$ эВ и $E_C - 3{,}10$ эВ могут быть связаны с дефектами V_{Ga}, O_i и $V_{Ga}\text{-}V_O$, основываясь на работе [88] и основываясь на схожем поведении ГУ вблизи середины запрещенной зоны в β-полиморфе (см. раздел 3.1).

ГУ в нижней половине запрещенной зоны и $E_V + 0{,}18$ эВ, наблюдаемые в образце после обработки H-плазмой и отжига, возможно, обусловлены формированием комплексов с вакансией галлия V_{Ga} с n-атомами водорода. В β- и κ-полимофах теория предсказывает образование достаточно мелких центров

вблизи валентной зоны для V_{Ga}-2H [12; 89; 92]. А более глубокий $E_V + 0{,}9$ эВ может быть обусловлен V_{Ga}-nH, но также существуют уровни, обусловленные собственными дефектами $V_{Ga}^{-3/-1}$; $O_{i3}^{-2/0}$; $O_{i1}^{-2/-1}$ [88].

Таблица 10 — Список ГУ, детектированных в образцах α-Ga_2O_3

Глубокий уровень	**Концентрация, см$^{-3}$**	**Возможная природа**	**Методика**
$E_C - 0{,}13$ эВ $\sigma_n = 4{,}0 \cdot 10^{-18}$ см^2	$8{,}6 \cdot 10^{14}$–$1{,}5 \cdot 10^{15}$	$Ga_{i1}^{+2/+1}$[88]; $(V_{Ga}H\text{-}V_O)^{+0/-2}$[195]	РСГУ
D: $E_C - 0{,}20$ эВ $\sigma_n = 5{,}0 \cdot 10^{-17}$ см^2	$2{,}6 \cdot 10^{15}$	$(V_{Ga}H\text{-}V_O)^{+0/-2}$[195]; $Ga_{i1}^{+2/+1}$[88]	РСГУ, ТСТ
$E_C - 0{,}53$ эВ $\sigma_n = 7{,}8 \cdot 10^{-13}$ см^2	$1{,}7 \cdot 10^{15}$–$5{,}3 \cdot 10^{15}$	Sn_{Ga}-H [195]; $O_{i2}^{-1/-2}$[88]	РСГУ, Токовый РСГУ, ТСТ, ФЭРС
A: $E_C - 0{,}62$ эВ $\sigma_n = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ см^2	$2{,}5 \cdot 10^{14}$–$6{,}0 \cdot 10^{15}$	$O_{i2}^{-1/-2}$[88]; Sn_{Ga}-H [195]	РСГУ, Токовый РСГУ, ТСТ
$E_C - 0{,}69$ эВ $\sigma_n = 2{,}1 \cdot 10^{-15}$ см^2	$4{,}8 \cdot 10^{14}$	$(V_{Ga}\text{-}V_O)^{-1/-2}$; $O_{i2}^{-1/-2}$[88]	РСГУ, СА
C: $E_C - 0{,}82$ эВ $\sigma_n = 1{,}0 \cdot 10^{-15}$ см^2	$5{,}5 \cdot 10^{13}$–$1{,}2 \cdot 10^{15}$	$Fe_{Ga}^{0/-1}$[12]; $(V_{Ga}\text{-}V_O)^{-1/-2}$[88]	РСГУ, ФЭРС, СА
B: $E_C - 1{,}10$ эВ $\sigma_n = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$ см^2	$1{,}6 \cdot 10^{14}$–$2{,}5 \cdot 10^{15}$	$(V_{Ga}\text{-}V_O)^{-1/-2}$[88]; $Fe_{Ga}^{0/-1}$[12]	РСГУ
$E_C - 2{,}10$ эВ	$1{,}0 \cdot 10^{15}$	$V_{Ga}^{-2/-3}$; O_{i2}; V_{Ga}-V_O [88]	Фотоемкость
$E_C - 2{,}50$ эВ	$2{,}0 \cdot 10^{15}$	$V_{Ga}^{0/-1}$; $V_{Ga}^{-1/-2}$; O_{i2}; V_{Ga}-V_O [88]	Фотоемкость
$E_C - 3{,}10$ эВ	$1{,}0 \cdot 10^{15}$	$O_{i2}^{+2/0}$; $V_{Ga}^{+1/0}$; $V_{Ga}^{0/-1}$; V_{Ga}-V_O [88]	Фотоемкость
$E_C - 0{,}42$ эВ	–	DX-$H^{+1/0}$; Sn-H комплекс; V_{Ga}-$4H^{-1/0}$ [92]	ТСТ
$E_C - 0{,}77$ эВ	–	DX-$H^{0/-1}$; Sn-H комплекс; V_{Ga}-$4H^{-2/-1}$ [92]	ТСТ
$E_V + 0{,}90$ эВ $\sigma_p = 8{,}0 \cdot 10^{-13}$ см^2	$3{,}8 \cdot 10^{15}$	$V_{Ga}^{-3/-1}$; $O_{i3}^{-2/0}$; $O_{i1}^{-2/-1}$ [88]	ОРСГУ
$E_V + 0{,}18$ эВ $\sigma_p = 3{,}5 \cdot 10^{-21}$ см^2	$3{,}2 \cdot 10^{14}$	V_{Ga}-2H	РСГУ, СА

3.2.2 Исследование ГУ в κ-Ga_2O_3

В данном разделе исследованы спектры ГУ для образцов κ-Ga_2O_3, выращенных на инородных подложках, перечень которых представлен в таблице 11.

Таблица 11 — Перечень использованных образцов κ-Ga_2O_3 для проведения исследований глубоких уровней [33; 203]

Образец	**Метод роста и обработка**	**Уровень легирования, $см^{-3}$**	**Проведенные измерения**
GO-948-6	HVPE на GaN + 1,1 МэВ протоны	$2{,}0 \cdot 10^{14}$ (Sn)	РСГУ, СА
GO-1033-1	HVPE + ELOG на сапфире	–	ТСТ, ФЭРС
GO-1021-4	HVPE на GaN	$^{*}3{,}0 \cdot 10^{15}$	РСГУ, ОРСГУ
GO-894-4	HVPE на AlN	$^{*}2{,}0 \cdot 10^{14}$ (верхн. 0,5 мкм Sn)	РСГУ
GO-1033-1+H	HVPE на ELOG сапфире	$5{,}0 \cdot 10^{18}$ (H)	ТСТ, Фотоемкость

* p-тип поведение, см. раздел 4.4

Данный полиморф представляет большой интерес из-за его сегнетоэлектрических свойств для использования в транзисторных структурах с поляризационным легированием [204—206]. Относительно недавно были решены проблемы с ростом высококачественных пленок κ-Ga_2O_3 на несобственных подложках методом ELOG [207], но электрические свойства таких слоев не были изучены. В данном разделе представлены первые измерения спектров ГУ в различных образцах κ-Ga_2O_3.

3.2.2.1 Введение собственных дефектов в κ-Ga_2O_3 1,1 МэВ протонами

Образец GO-948-6 представляет собой κ-Ga_2O_3 толщиной 86 мкм, выращенный методом HVPE на (0001) GaN/сапфир темпелейте при температуре 570 °C с молярным отношением VI/III = 3 и скоростью роста 3 мкм/ч в течение пяти последовательных этапов роста. Симметрия полиморфа была подтверждена методами рентгеноструктурного анализа в НИТУ МИСИС [203]. Для электрических измерений были нанесены круговые контакты Шоттки из Ni и омические контакты Au/Ti. Осаждение проводилось методом электронно-лучевого испарения через теневую маску. Протонное облучение проводилось при комнатной температуре на линейном ускорителе «Камикс» в Объединенном институте ядерных исследований (НИИ ОИЯИ, Дубна, Россия). Энергия протонов составляла 1,1 МэВ, флюенс – 10^{14} $см^{-2}$ [203].

Образец GO-948-6 демонстрировал выпрямление и измеримую емкость в диапазоне от -2 В до +2 В до и после облучения 1,1 МэВ протонами, что позволило применить методики РСГУ и СА (см. рисунки 64 и 65).

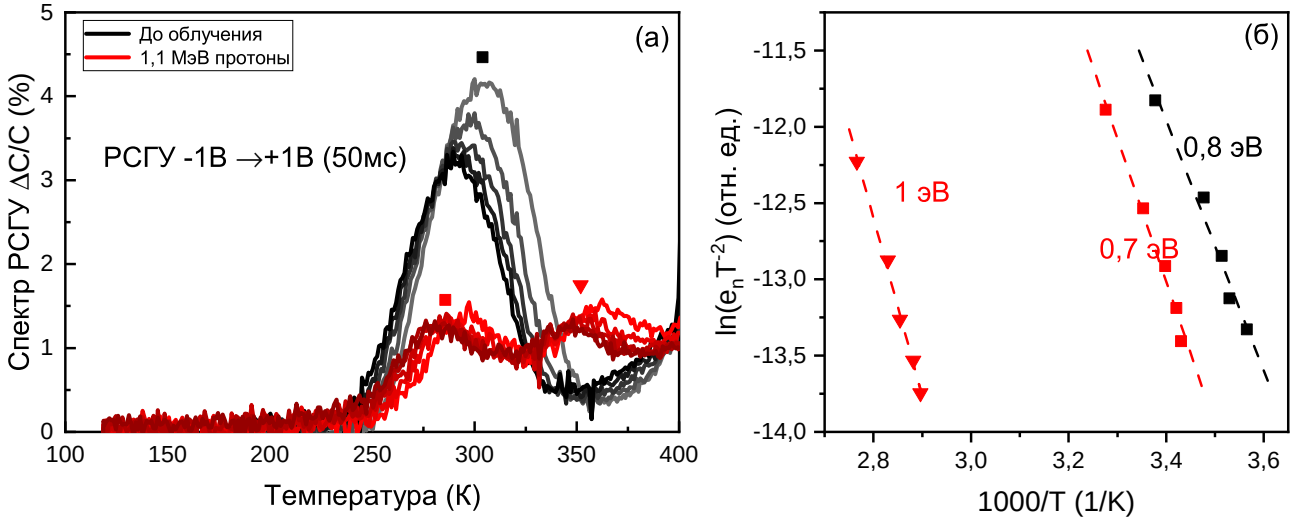


Рисунок 64 — (а) Спектр РСГУ и (б) график Аррениуса для ГУ в GO-948-6 до и после облучения 1,1 МэВ [203]

Сравнивая спектры РСГУ до и после облучения, наблюдается падение концентрации центра с энергией $E_C - 0{,}80$ эВ с $1{,}6 \cdot 10^{13}$ $см^{-3}$ до $5{,}0 \cdot 10^{12}$ $см^{-3}$, в то время как ГУ $E_C - 1{,}00$ эВ введен облучением с концентрацией $6{,}0 \cdot 10^{12}$ $см^{-3}$. Также в СА присутствует центр с энергией $E_C - 0{,}15$ эВ (см. рисунок 65), его

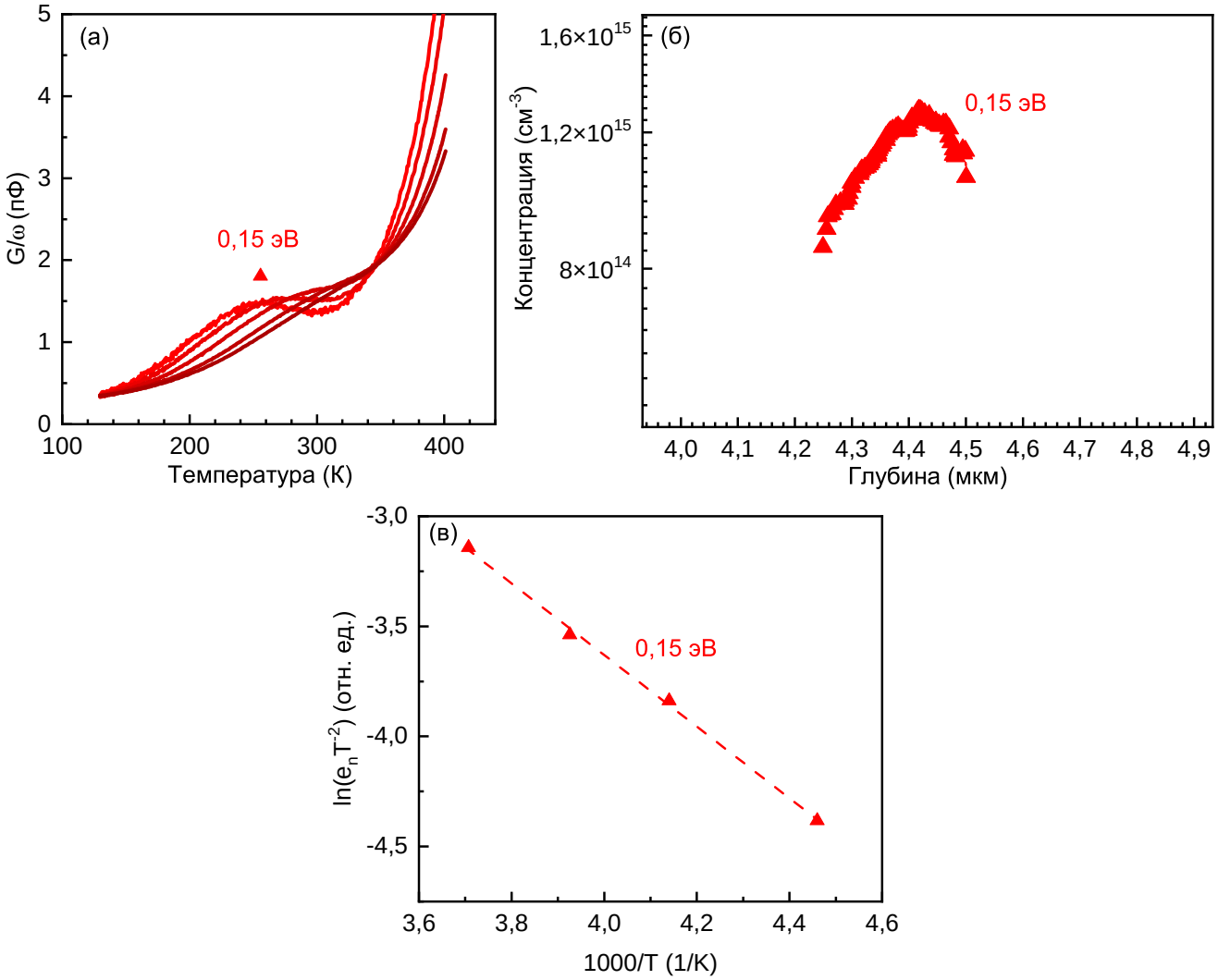


Рисунок 65 — (а) Спектр Адмиттанса, (б) профиль концентации глубокого уровня 0,15 эВ и (в) график Аррениуса для образца GO-948-6 после облучения 1,1 МэВ [203]

концентрацию достаточно сложно оценить из-за неоднородности его распределения и роста утечек на высоких температурах, тем не менее его примерная концентрация составила $1{,}0 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$, что на порядок выше концентрации мелких доноров в исследуемом образце.

3.2.2.2 Дефектные состояния в высокоомном ELOG к-Ga_2O_3

Образец GO1033-1 представлял собой высокоомную ~5 мкм пленку к-Ga_2O_3, симметрия которой подтверждена методами рентгеноструктурно-

го анализа. Проведен стандартный рост методом HVPE на TiO_2/SiO_2 ELOG темплейте для уменьшения плотности дислокаций в пленке. Из-за высокого сопротивления были применены токовые методики, а именно: ТСТ и ФЭРС (см. рисунок 66).

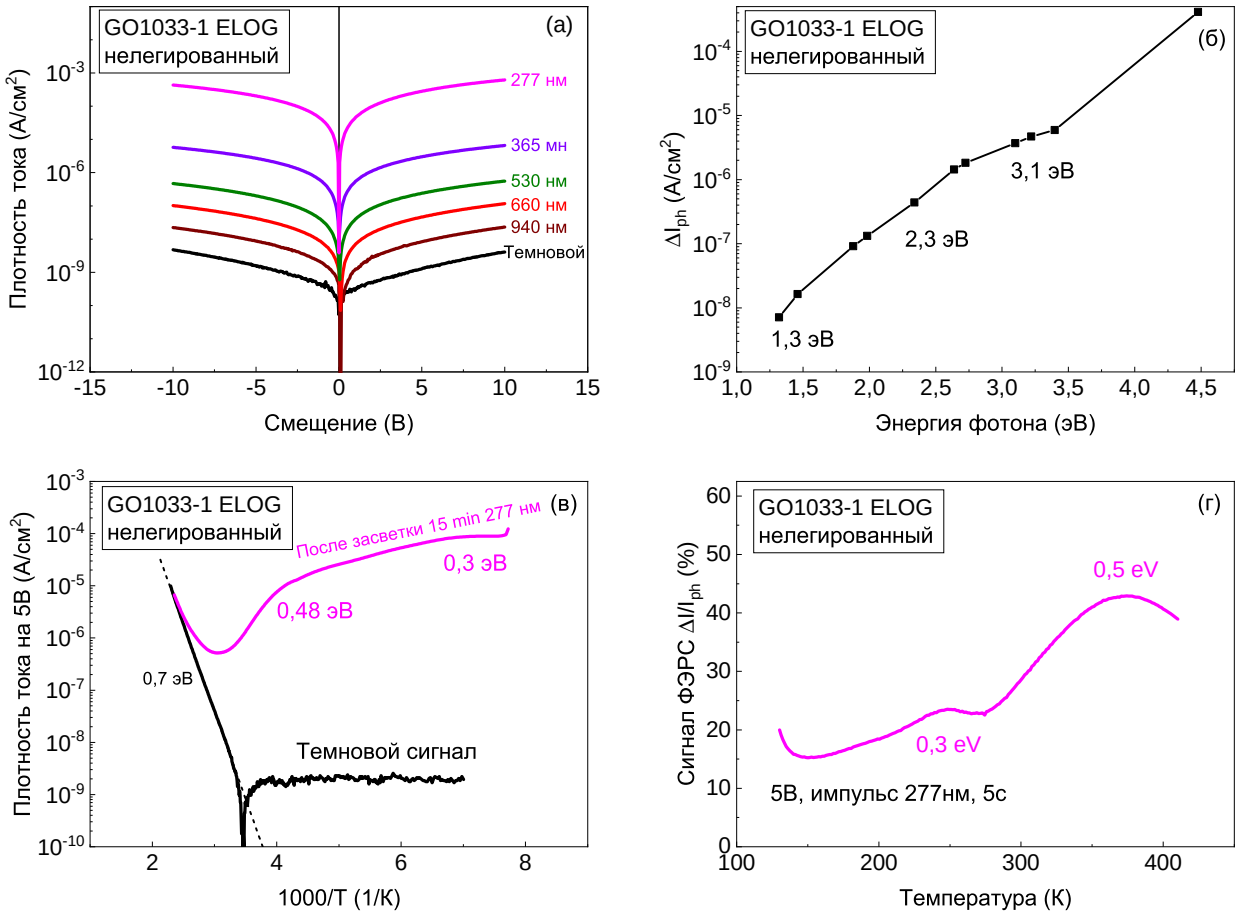


Рисунок 66 — (а) Вольт-амперная характеристика в темноте и под светом, (б) соответствующий спектр фототока, (в) спектр ТСТ и (г) спектр ФЭРС для образца GO-1033-1 [33]

Были обнаружены ГУ с энергиями $E_C - 0{,}30$ эВ и $E_C - 0{,}50$ эВ, также обнаружен значительный прирост фототока для энергий фотонов 1,3 эВ, 2,3 эВ и 3,1 эВ, что свидетельствует о наличии глубоких донорных уровней с соответствующими энергиями фотоионизации.

3.2.2.3 Дефектные состояния в к-Ga_2O_3 на III-Nitrides подложках

Также были проведены исследования на слаболегированном Sn 5 мкм к-Ga_2O_3, выращеном при температуре 570 °C на GaN/сапфир подложке (образец GO-1021-4) и AlN/Si подложке (образец GO-894-4) [33; 208]. Симметрия полиморфа была подтверждена методами рентгеноструктурного анализа. Для изучения электрических характеристик были использованы Ni и Ti/Au контакты, которые служат для материала n-типа выпрямляющими и омическими контактами соответственно.

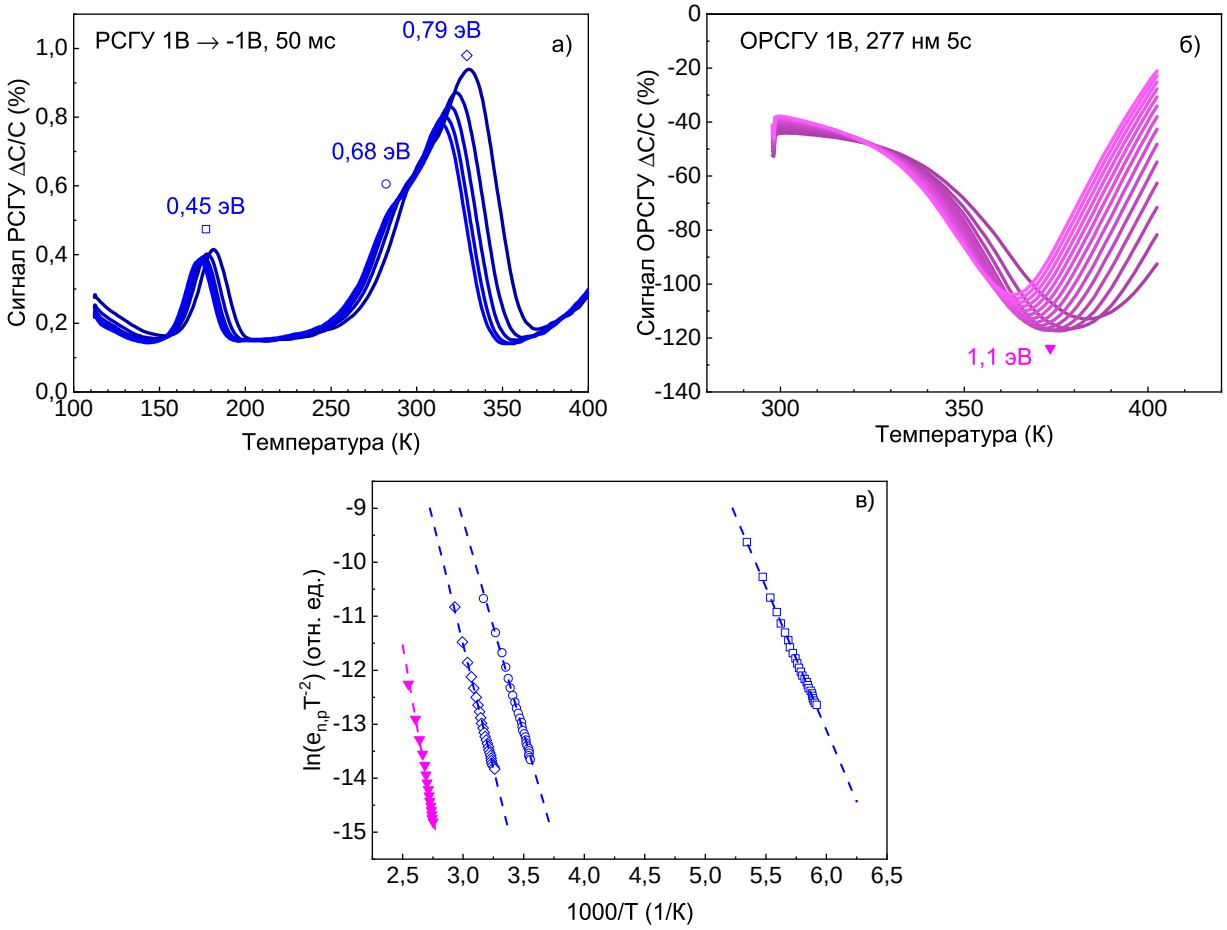


Рисунок 67 — (а) Спектр РСГУ, (б) спектр ОРСГУ и (в) график Аррениуса для ГУ в образце GO-1021-4 [33]

Тем не менее, образцы GO-1021-4, GO-894-4 продемонстрировали выпрямление с p-полярностью, с низкими токами при приложении высокого потенциала на контакт Ni. Данный феномен рассмотрен в разделе 4.4, и обусловлен сильной поляризацией III-nitrides подложек и слоев к-Ga_2O_3, что привело

к возможному образованию слоя двумерного дырочного газа (2DHG) на границах к-Ga_2O_3 с подложкой и закреплению уровня Ферми вблизи валентной зоны. Такое p-тип поведение исследуемых структур показано на рисунках 86 и 87, что привело к интерпретации наблюдаемых результатов измерений РСГУ как ГУ в нижней половине запрещенной зоны (см. рисунки 67 и 68).

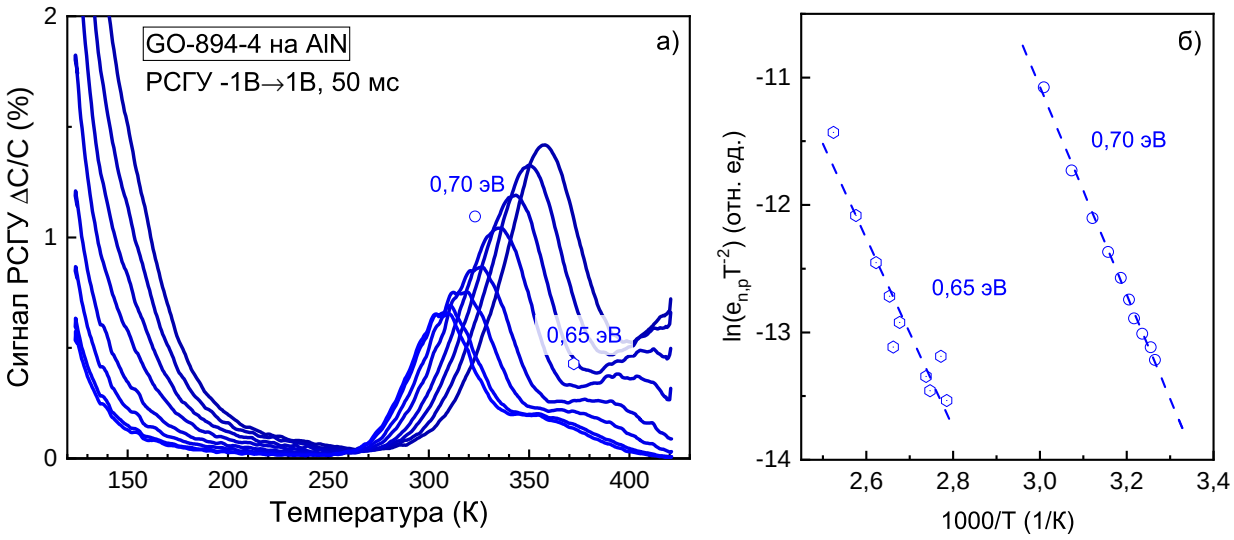


Рисунок 68 — (а) Спектр РСГУ и (б) график Аррениуса для ГУ в образце GO-894-4 [208]

Результаты проведенных измерений РСГУ демонстрируют ГУ с энергиями $E_V + 0{,}45$ эВ, $E_V + 0{,}65$ эВ, $E_V + 0{,}70$ эВ и центра в ОРСГУ $E_C - 1{,}10$ эВ

3.2.2.4 Водород в к-Ga_2O_3

Образец GO-1033-1 из раздела 3.2.2.2 был обработан в H-плазме при температуре 330 °C в течение 30 мин, что увеличило концентрацию н.з. в материале. После обработки в плазме образец продемонстрировал слабое выпрямление (см. рисунок 69б) и измеримую емкость, что не позволило применять емкостные методики изучения ГУ, но позволило оценить концентрацию мелких доноров в приповерхностной области (см. рисунок 69а).

Более того, измерения емкости и тока от температуры до и после засветки демонстрируют *DX*-подобное поведение для индуцированных H-плазмой

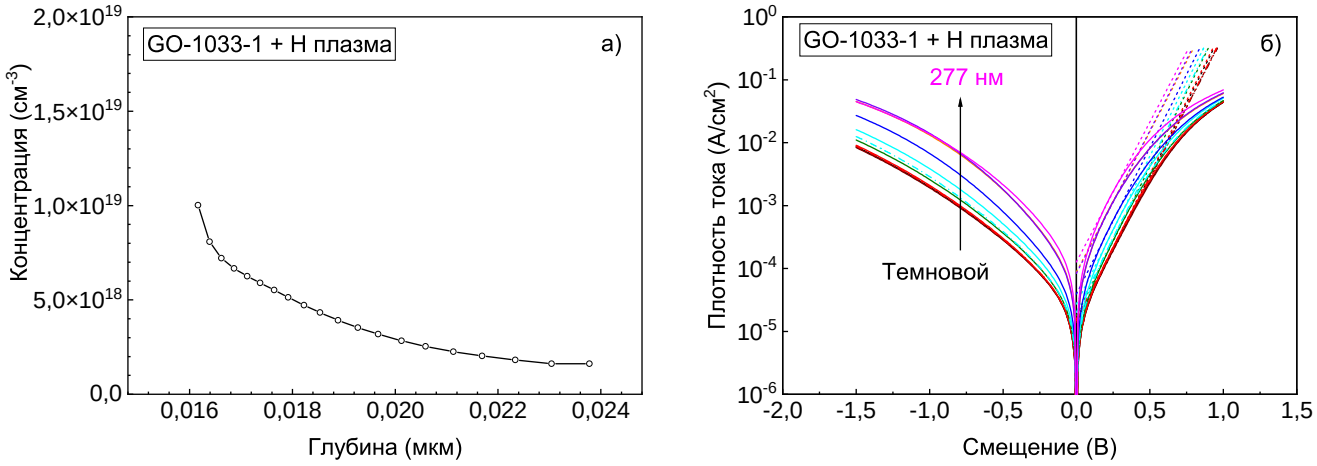


Рисунок 69 — (а) Профиль, рассчитанный из ВФХ и (б) ВАХ при различном освещении для образца GO-1033-1+H [33]

мелких донорных состояний. Это нестабильное поведение отражено в температурной зависимости тока (см. рисунок 70в) и емкости (см. рисунок 70г) с энергиями активации 45 мэВ при нагреве и 70 мэВ при остывании.

3.2.2.5 Результаты исследования ГУ в к-Ga_2O_3

Результаты проведенных исследований свойств ГУ в к-Ga_2O_3 представлены в таблице 12. Основываясь на высокой концентрации центра $E_C - 0{,}15$ эВ, его присутствии в легированных пленках и отсутствии удаления при облучении, можно выдвинуть предположение о его связи с глубокими донорными состояниями $Sn_{Ga1}^{+1/0}$ или $Sn_{Ga1}^{0/-1}$, тогда как Sn_{Ga2} являются мелкими донорами [90]. Центры $E_C - 0{,}30$ эВ и $E_C - 0{,}50$ эВ сложно связать с какими либо дефектами, т.к. в теоретических работах, посвященных к-Ga_2O_3, не представлены результаты по расчетам дефектов, связанных с междоузельным кислородом O_i и галлием Ga_i, которые в других полиморфах предсказывают ГУ вблизи зоны проводимости [87; 88].

Уменьшение концентрации центров $E_C - 0{,}75$ эВ после облучения протонами может быть связано с удалением железных акцепторов Fe_{Ga2}, которые, как и в других полиморфах, создают ГУ вблизи зоны проводимости [90]. А появление центра $E_C - 1{,}00$ эВ может быть объяснено введением собственных дефектов при облучениии.

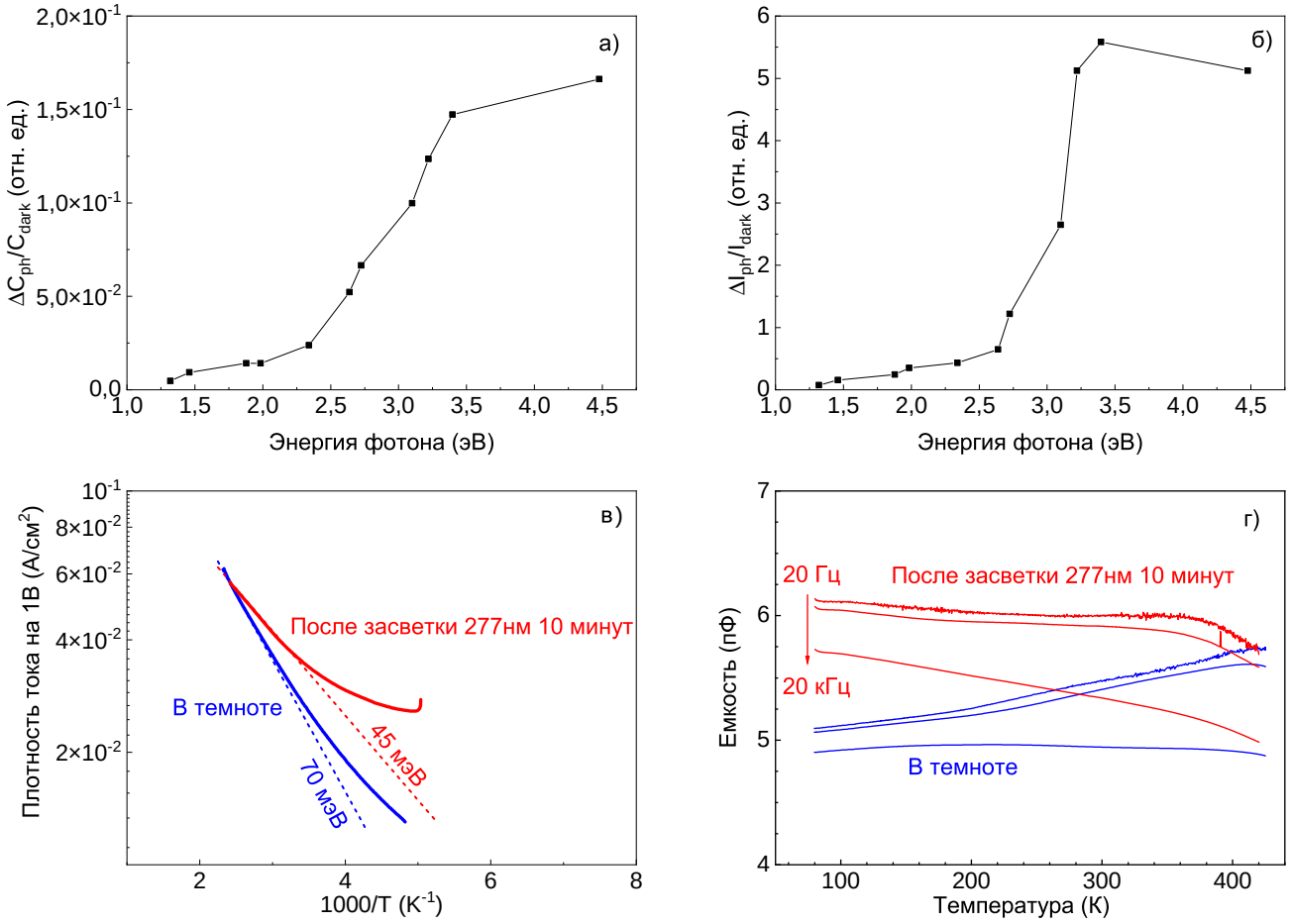


Рисунок 70 — (а) Спектр Фотоемкости и (б) Фототока, а также наблюдение эффекта (в) замороженной проводимости и (г) замороженной емкости для образца GO-1033-1+H, демонстрирующее DX-подобное поведение междоузельного водорода в координации H_{O6} в κ-Ga_2O_3 [89]

Из результатов измерения фотоемкости для нелегированного образца, обработанного в H-плазме, наблюдается введение мелких донорных центров, обеспечивающих концентрацию н.з. порядка $\sim 10^{19}\,см^{-3}$. Теоретические работы предсказывают поведение междоузельного водорода и $H_{O1\text{-}5}$ как мелких доноров, в то время как H_{O6} должен обладать метастабильным зарядовым состоянием $q = 0$, что может объяснять нестабильность температурной зависимости тока и емкости в таких образцах. Также в сигнале Фотоемкости заметны ступеньки с энергией фотоионизации в 1,30 эВ, 2,00 эВ, 2,50 эВ и 3,10 эВ. Но их высокая концентрация не может быть объяснена дефектами типа V_{Ga}, V_O или V_{Ga}-V_O. Скорее всего данные состояния связаны с комплексами собственных дефектов, декорированных водородом, например V_{Ga2}-nH [89].

Для структур, полученных на III-nitrides подложках, все образцы демонстрировали p-тип поведение в ВФХ и ВАХ характеристиках. Анализ

расположения центров в запрещенной зоне проводился исходя из предположения о p-тип поведении, вызванном закреплением уровня Ферми из-за формирования 2DHG на интерфейсе κ-Ga_2O_3/III-nitrides. ГУ $E_V + 0{,}45$ эВ, $E_V + 0{,}65$ эВ, $E_V + 0{,}68$ эВ и $E_V + 0{,}79$ эВ достаточно сложно ассоциировать с дефектами из-за недостатка теоретических работ для κ-Ga_2O_3, особенно для дефектов, которые могли бы создавать ГУ в нижней половине запрещенной зоны. Наличие более глубоких уровней можно было бы объяснить состояниями $V_{Ga1\text{-}4}^{+1/0}$ или $V_{Ga1\text{-}4}^{0/-1}$.

Таблица 12 — Список ГУ, детектированных в образцах к-Ga_2O_3 [140; 203]

Глубокий уровень	**Концентрация, $см^{-3}$**	**Возможная природа**	**Методика**
$E_C - 45$ мэВ	~10^{19}	$H_{O6}^{+1/0}$; V_{Ga2}-4H [89];	ТСТ
$E_C - 70$ мэВ	~10^{19}	$H_{O6}^{0/-1}$; V_{Ga2}-4H [89];	ТСТ
$E_C - 0{,}15$ эВ $\sigma_n = 2{,}8 \cdot 10^{-20}$ см^2	$1{,}0 \cdot 10^{15}$	$Sn_{Ga1}^{+1/0}$; $Sn_{Ga1}^{0/-1}$[90]	СА
$E_C - 0{,}30$ эВ	–	собственный дефект	ТСТ, ФЭРС
$E_C - 0{,}50$ эВ	–	собственный дефект	ТСТ, ФЭРС
$E_C - 0{,}75$ эВ $\sigma_n = 2{,}0 \cdot 10^{-14}$ см^2	$5{,}0 \cdot 10^{12}$–$1{,}6 \cdot 10^{13}$	$V_{O1\text{-}6}^{+2/0}$[89]; $Fe_{Ga2}^{0/-1}$[90]	РСГУ
$E_C - 1{,}00$ эВ $\sigma_n = 4{,}1 \cdot 10^{-13}$ см^2	$6{,}0 \cdot 10^{12}$–$1{,}0 \cdot 10^{15}$	$V_{O1\text{-}6}^{+2/0}$[89];	РСГУ, ОРСГУ
$E_C - 1{,}30$ эВ**	~10^{18}	V_{Ga}-nH[89]	Фотоем-кость
$E_C - 2{,}00$ эВ**	~10^{18}	V_{Ga}-nH[89]	Фотоем-кость
$E_C - 2{,}50$ эВ**	~10^{18}	V_{Ga}-nH[89]	Фотоем-кость
$E_C - 3{,}10$ эВ**	~10^{18}	V_{Ga}-nH[89]	Фотоем-кость
$E_V + 0{,}79$ эВ* $\sigma_n = 8{,}2 \cdot 10^{-15}$ см^2	$5{,}7 \cdot 10^{13}$	$V_{Ga1\text{-}4}^{+1/0}$; $(V_{Ga2} - 2H)^{0/-1}$[89]	РСГУ
$E_V + 0{,}68$ эВ* $\sigma_n = 6{,}0 \cdot 10^{-16}$ см^2	$6{,}0 \cdot 10^{12}$–$3{,}0 \cdot 10^{13}$	$V_{Ga1\text{-}4}^{+1/0}$[89]	РСГУ
$E_V + 0{,}65$ эВ* $\sigma_n = 1{,}0 \cdot 10^{-18}$ см^2	$8{,}0 \cdot 10^{11}$	–	РСГУ
$E_V + 0{,}45$ эВ* $\sigma_n = 1{,}1 \cdot 10^{-13}$ см^2	$2{,}4 \cdot 10^{13}$	–	РСГУ

* данные получены для образцов с p-тип поведением

** данные получены для образцов после обработки в H-плазме

3.2.3 Исследование ГУ в γ-Ga_2O_3

В данном разделе представлены исследования ГУ в образцах γ-Ga_2O_3, полученных имлантацией высокоэнергетический ионов Ga в β-Ga_2O_3, которые представлены в таблице 13.

Таблица 13 — Перечень использованных образцов γ-Ga_2O_3 для проведения исследований глубоких уровней [142]

Образец	**Метод получения и обработка**	**Уровень легирования, $см^{-3}$**	**Проведенные измерения**
g-GO1	Имплантация 1,7 МэВ $6{,}0 \cdot 10^{15}$ Ga/см^2 + H плазма	10^{19} (H)	ТСТ
g-GO2	Имплантация 1,7 МэВ $6{,}0 \cdot 10^{15}$ Ga/см^2 + Имплантация 300 кэВ 10^{15} Si/см^2 + Отжиг при 600 °C + H плазма + 1,1 МэВ протоны	$3{,}0 \cdot 10^{12}$–$5{,}3 \cdot 10^{12}$ (Si, H, p^+)	Токовый РСГУ
g-GO3	Имплантация 1,7 МэВ $6{,}0 \cdot 10^{15}$ Ga/см^2 + Имплантация 36 кэВ $2{,}0 \cdot 10^{14}$ Si/см^2 + H плазма + 1,1 МэВ протоны	$3{,}5 \cdot 10^{12}$–$8{,}7 \cdot 10^{13}$ (Si, H, p^+)	РСГУ, Фотоемкость

Данный полиморф представляет интерес в контексте радиационной стойкости. Высокая концентрация стехиометрических вакансий в структуре дефектной шпинели γ-Ga_2O_3 способствует релаксации радиационных дефектов, компенсирует локальные перестройки координации атомов при облучении, минимизируя влияние радиации на электрические свойства материала. Эти механизмы обуславливают его повышенную устойчивость к радиационному воздействию. В разделах ниже изучены спектры ГУ некоторых образцов γ-Ga_2O_3, полученных при различных обработках.

3.2.3.1 Водород в γ-Ga_2O_3

Образец g-GO1 представлял собой высокоомную пленку для обработки в H-плазме, после обработки концентрация электронов в образце составляла порядка ~10^{19} см$^{-3}$. После нанесения омических Ti/Au и Шоттки Ni контактов, высокая утечка не позволяла применить ни токовые, ни емкостные методики, кроме ТСТ. Для образца g-GO1 была измерена температурная зависимость тока на прямом смещении до и после засветки светодиодом с длиной волны 277 нм в течении 10 минут (см. рисунок 71).

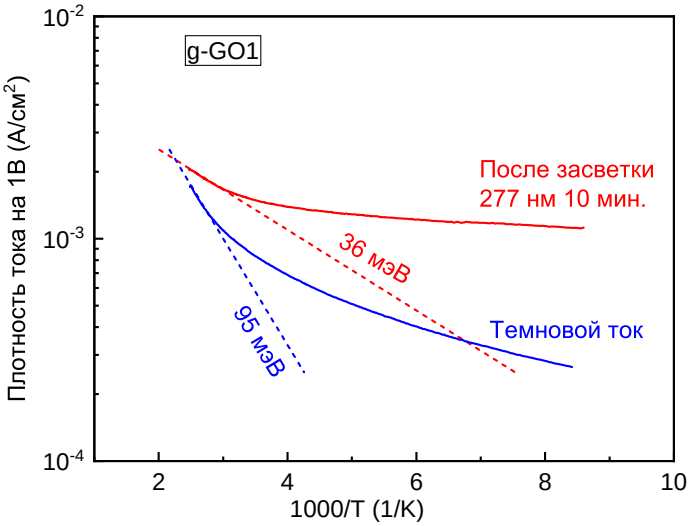


Рисунок 71 — Спектр ТСТ для образца g-GO1, демонстрирующий DX-подобное поведение водорода в γ-Ga_2O_3

В результатах измерения ТСТ для образца g-GO1 видна метастабильная температурная зависимость тока после засветки с энергией активации 36 мэВ, которая коллапсировала в темновую 95 мэВ после нагрева до 400 K.

Образец g-GO2 с имплантированным Si и обработкой в H-плазме демонстрировал умеренные концентрации носителей заряда $3{,}0 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$. После нанесения контактов емкость данного образца не превышала 5 нФ, что мало подходит для применения емкостных методик, поэтому для данного образца был реализован метод Токового РСГУ (см. рисунок 72).

Для образца g-GO2 были обнаружены ГУ с энергиями активации: $E_C - 0{,}68$ эВ до облучения и $E_C - 1{,}00$ эВ после облучения 1,1 МэВ протонами с флюенсом 10^{14} см$^{-2}$. Что также привело к увеличению н.з. в материале со скоростью введения $R_c = 8{,}6 \cdot 10^{-2}$ см$^{-1}$.

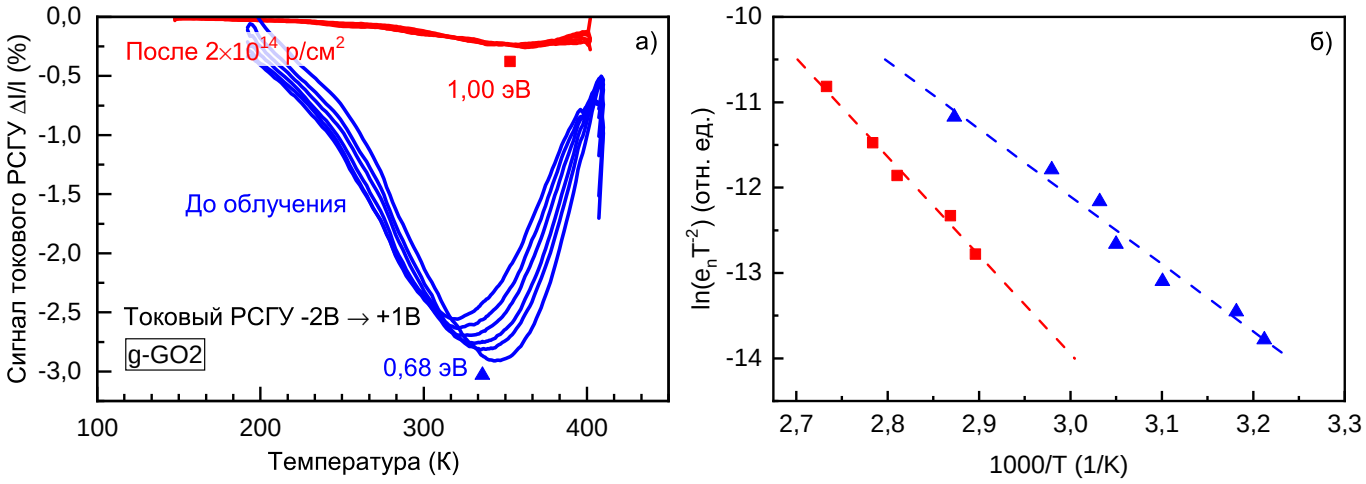


Рисунок 72 — (а) Спектр токового РСГУ для образца g-GO2 до и после облучения 1,1 МэВ протонами и (б) график Аррениуса для ГУ в образце

Образец g-GO3, который отличается от g-GO2 условиями имплантации и отжига Si, продемонстрировал заметное выпрямление и измеримую емкость в диапазоне от -1 В до 1 В (см. раздел 4.2), что позволило реализовать емкостные методы изучения ГУ. На рисунке 73 представлен спектр фотоемкости для образца g-GO3. В сигнале фотоемкости под светом (рисунок 73, черная линия) заметен рост емкости на энергиях фотонов 2,1 эВ, 2,5 эВ и 3,0 эВ. Сигнал фотоемкости, измеренный после отключения света (рисунок 73, синяя линия), демонстрирует отсутствие барьера на захват для ГУ с энергией фотоионизации 3,0 эВ. Также смещением +2В получилось заполнить ГУ с энергией фотоионизации 2,5 эВ.

На рисунке 74а представлены спектры РСГУ для образца g-GO3, содержащие ГУ с энергией активации $E_C - 0{,}63$ эВ до облучения протонами и $E_C - 0{,}52$ эВ после облучения 1,1 МэВ протонами с флюенсом $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Результирующие скорости введения н.з. составили $R_c = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ см$^{-1}$.

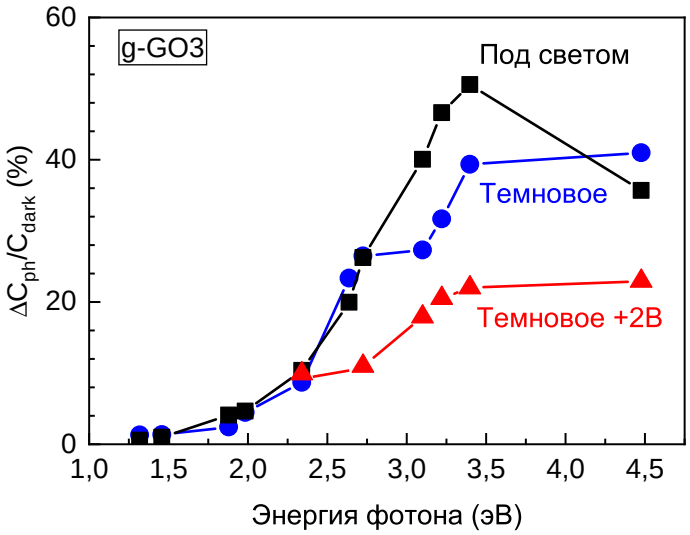


Рисунок 73 — Спектр фотоемкости, измеренный для образца g-GO3, демонстрирующий наличие сигнала фотоемкости от ГУ с оптическими энергиями ионизации 2,1 эВ, 2,5 эВ и 3,0 эВ

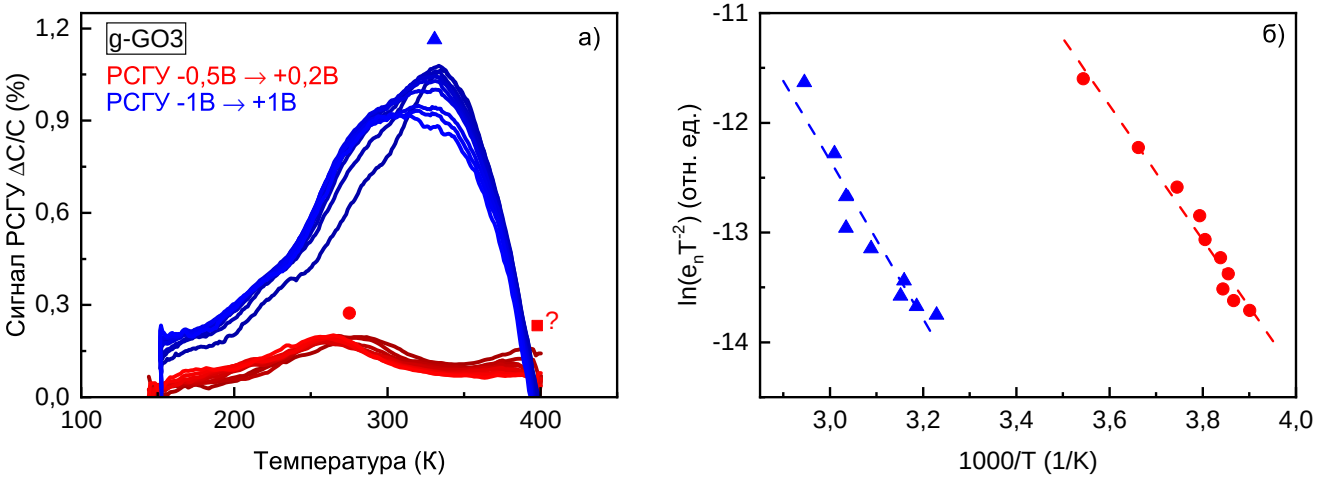


Рисунок 74 — (а) Спектр РСГУ для образца g-GO3 до (синии линии) и после облучения 1,1 МэВ протонами с флюенсом $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ (красные линии) и (б) график Аррениуса для ГУ в образце

3.2.3.2 Результаты исследования ГУ в γ-Ga_2O_3

Результаты исследований ГУ в образцах γ-Ga_2O_3 представлены в таблице 14. Дальнейшие обсуждения возможной природы ГУ из-за отсутствия теоретических работ по дефектам в γ-полиморфе будет вестись, исходя из по-

хожего поведения простейших дефектов в различных полиморфах Ga_2O_3 (см. разделы 1.1.1 и 1.1.3.8).

Таблица 14 — Список ГУ, детектированных в образцах γ-Ga_2O_3

Глубокий уровень	**Концентрация, см$^{-3}$**	**Возможная природа**	**Методика**
$E_C - 36$ мэВ*	~10^{19}	$H_i^{+1/0}$	ТСТ
$E_C - 95$ мэВ*	~10^{19}	$H_i^{0/-1}$	ТСТ
$E_C - 0{,}52$ эВ $\sigma_n = 2{,}4 \cdot 10^{-17}$ см^2	$3{,}3 \cdot 10^{11}$	собственный дефект	РСГУ
$E_C - 0{,}64$ эВ $\sigma_n = 5{,}0 \cdot 10^{-17}$ см^2	$7{,}0 \cdot 10^{10}$	$Si_{Ga}H$	Токовый РСГУ, РСГУ
$E_C - 1{,}00$ эВ $\sigma_n = 8{,}81 \cdot 10^{-13}$ см^2	–	собственный дефект	Токовый РСГУ
$E_C - 2{,}1$ эВ	$1{,}7 \cdot 10^{13}$	$V_{Ga}nH$-V_O; V_{Ga}-nH	Фотоемкость
$E_C - 2{,}5$ эВ	$3{,}0 \cdot 10^{13}$	$V_{Ga}nH$-V_O; V_{Ga}-nH	Фотоемкость
$E_C - 3{,}0$ эВ	$4{,}0 \cdot 10^{13}$	$V_{Ga}nH$-V_O; V_{Ga}-nH	Фотоемкость

*данные для образцов, обработанных в H-плазме, но без имплантации Si

Все три образца γ-Ga_2O_3, рассматриваемых в данном разделе, были высокоомными без обработки в H-плазме, поэтому электрические свойства материала и большинство из свойств ГУ, представленных в измерениях, должны быть связаны с H. Например, для образца g-GO1 концентрация н.з. возросла до ~10^{19} см$^{-3}$, подобный эффект наблюдается во всех других изученных полиморфах и связан с DX-подобным поведением междоузельного H_i или H_O.

Оба образца с имплантацией Si (g-GO2 и g-GO3) демонстрировали наличие ГУ с энергией активации $E_C - 0{,}64$ эВ до облучения протонами. Облучения протонами привело к удалению данного уровеня. В разделе 3.1.1.3 уже обсуждалась возможная природа центра E1, связанная с $Si_{Ga}H$. Данный центр в γ-полиморфе также отвечает критериям: 1) уменьшение концентрации после облучения, 2) наличие Si и 3) похожая энергия активации ГУ. Другие ГУ с энергиями $E_C - 0{,}52$ эВ и $E_C - 1{,}00$ эВ, возникшие после облучения, должны быть связаны собственными дефектами и их комплексами.

Глава 4. Приборные структуры на основе полиморфов Ga_2O_3 и влияние глубоких центров на их характеристики

4.1 Сравнение барьеров Шоттки и гетеропереходов на β-Ga_2O_3

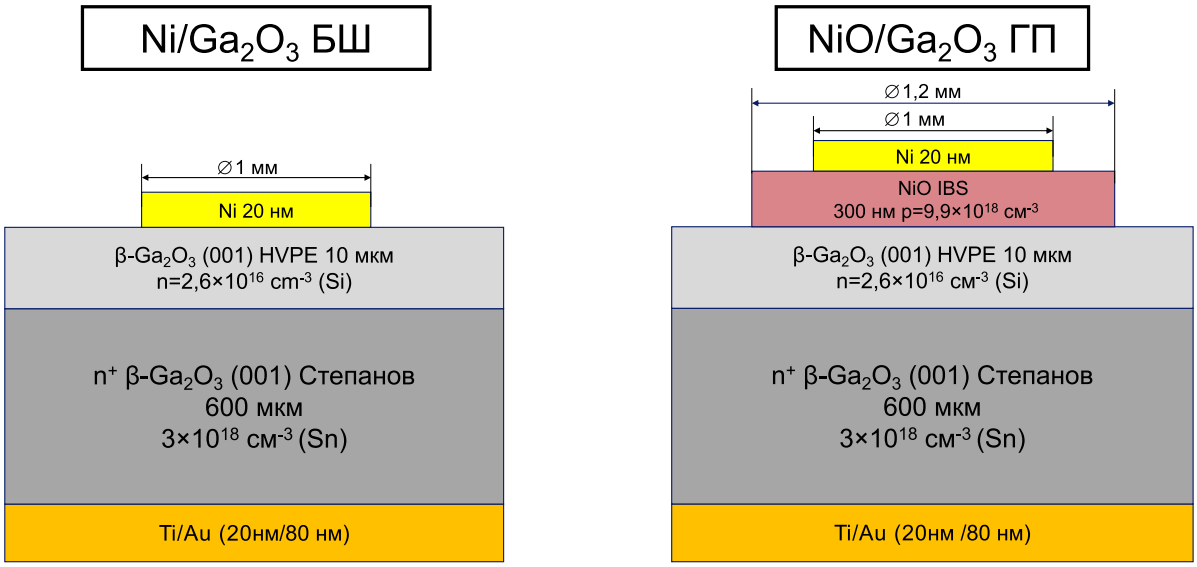
В рамках диссертационного исследования проведен сравнительный анализ воздействия облучения 1,1 МэВ протонов на свойства барьеров Шоттки (БШ) Ni/β-Ga_2O_3 и гетеропереходов (ГП) NiO/β-Ga_2O_3 [209]. Структуры формировались на основе эпитаксиальных HVPE слоев n-Ga_2O_3 с уровнем легирования $2{,}6 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. Слои p-NiO толщиной 300 нм были нанесены методом ионно-лучевого распыления (IBS) с последующим отжигом при 300 °C, контакты Ni и Ti/Au наносились электронно-лучевым распылением в вакууме (см. рисунки 75а и 75б).

Облучение осуществлялось протонами с энергией 1,1 МэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$. Изменение ВАХ и ВФХ для обоих устройств представлены на рисунках 75в-е. Последовательное сопротивление БШ и ГП составляют $R_{\text{on,sp}} = 49$ мОм $\cdot$ см^2 и $R_{\text{on,sp}} = 141$ мОм $\cdot$ см^2 соответсвтенно.

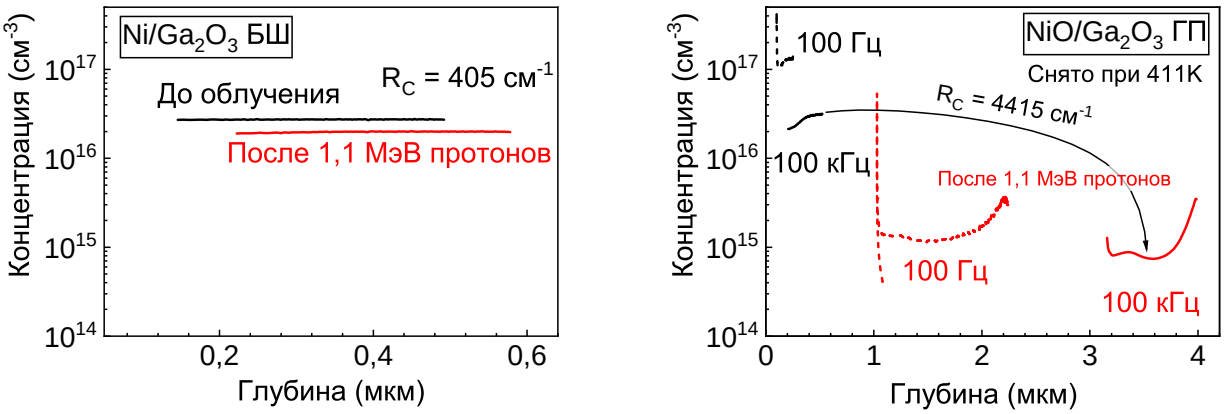
По измеренным ВАХ и ВФХ видно, что БШ практически не ухудшил свои характеристики с поглощенной дозой, единственное заметное изменение – удаление носителей со скоростью $R_c = 405$ см$^{-1}$ (см. рисунок 75в).

ГП демонстрировал сильную частотную зависимость емкости (см. рисунок 76). Профили концентрации, рассчитанные из ВФХ на низкой частоте, указывают на высокую концентрацию ГУ у гетерограницы (подробности методики см. в разделе 2.2.1) в то время как концентрация мелкой примеси, измеренная из ВФХ на высокой частоте, удалялась со скоростью $R_c = 4415$ см$^{-1}$. Также значительно увеличилось последовательное сопротивление с $R_{\text{on,sp}} = 141$ мОм $\cdot$ см^2 до $R_{\text{on,sp}} = 785$ Ом $\cdot$ см^2 (см. рисунок 75е). Причины таких изменений кроются в крайне низкой радиационной стойкости слоев NiO, что было проверено на образцах сателлитах.

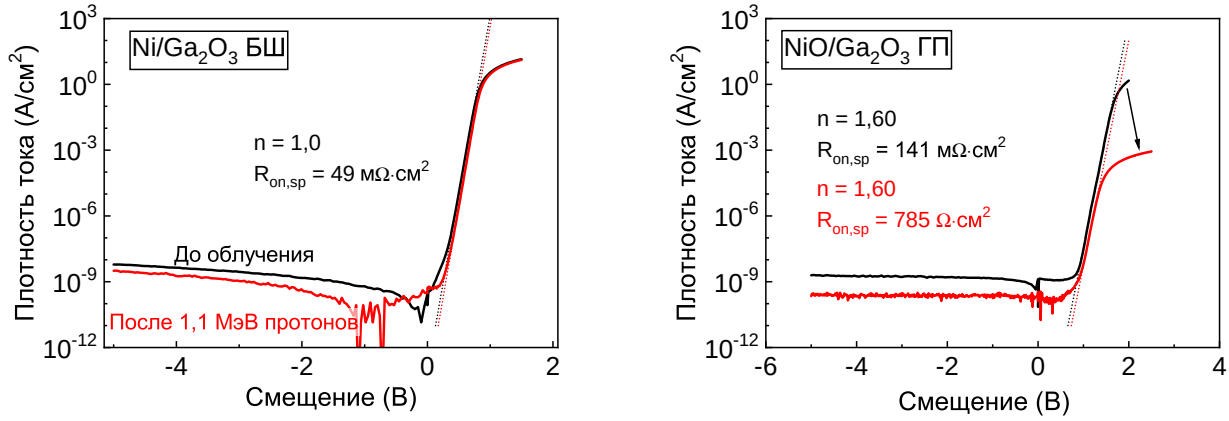
Сравнение индуцированных облучением дефектов в объеме образцов БШ и ГП представлены на рисунке 78. Для этого был снят спектр РСГУ при больших обратных смещениях. По результатам измерений видно, что концентрация E2* в БШ сильно выше чем в ГП, что, возможно, связанно с отжигом после на-



а) б)



в) г)



д) е)

Рисунок 75 — Структруры исследуемых образцов (а) БШ и (б) ГП, их (в,г) ВФХ профили и (д,е) ВАХ до и после облучения 1,1 МэВ протонов с флюенсом $2{,}0 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$

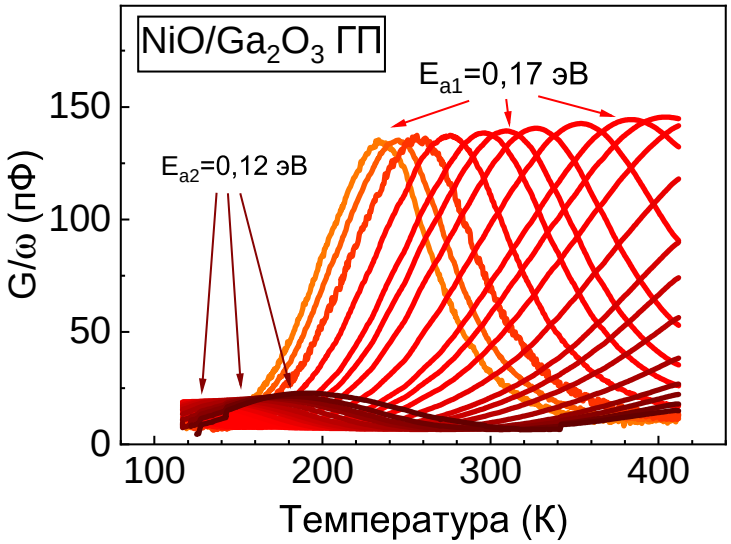


Рисунок 76 — Спектры СА для образца ГП, демонстрирующие сильную частотную зависимость емкости

несения слоев NiO. Концентрация центров E2, связанных с примесями железа, одинаковая в обоих образцах.

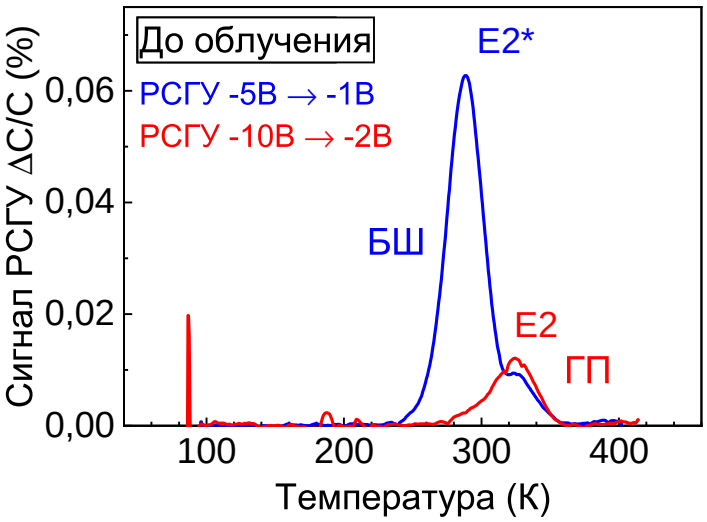


Рисунок 77 — Спектры РСГУ

На рисунке 78а представлены спектры РСГУ для образцов после облучения 1,1 МэВ протонами с флюенсом $2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$. Помимо разницы, обусловленной изначально высокой концентрацией E2* в БШ, спектры РСГУ обоих образцов показывают появление дефектов, связанных с облучением протонами (см. раздел 3.1.1.1), а именно: E8*, E2* и E3*. Более того, спектры РСГУ, сня-

тые в приповерхностной области образца ГП, слабо отличаются от спектров, снятых в объеме (см. рисунок 78б).

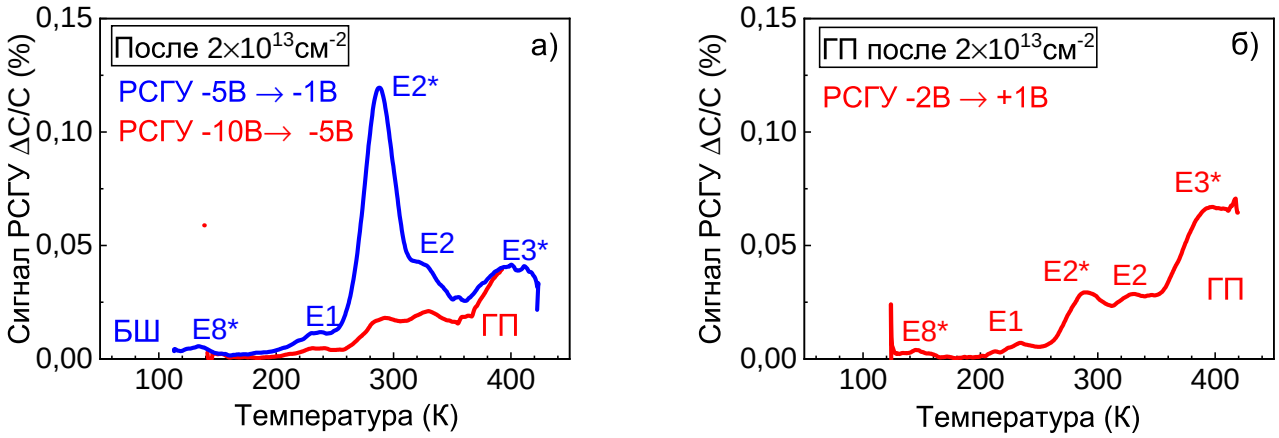


Рисунок 78 — (а) Спектры РСГУ, снятые в объеме образцов БШ и ГП, и в (б) приповерхностной области образца ГП

Слабая разница в спектрах РСГУ в глубине образцов БШ и ГП и сильные изменения последовательного сопротивления выпрямителей после облучения протонами могут говорить о значительных изменениях в слоях NiO из-за его низкой радиационной стойкости. Слои NiO обладают выраженной p-тип проводимостью, обусловленной вакансиями Ni [210—212].

Образец ГП был подвергнут изохронному отжигу от 480 К до 673 К. Отжиг на 673 К практически восстановил измеряемые до облучения ВФХ (см. рисунок 79а). ВАХ после отжига на 673 К также вернулись к изначальным характеристикам до облучения ($R_{\text{on,sp}} = 181$ мОм $\cdot$ см^2, рисунок 79б).

Эксперимент с отжигом образцов ГП продемонстрировал практически полное восстановление ВАХ и ВФХ, в то время как концентрация ГУ, измеренная в объеме образца, слабо изменялась от температуры отжига. Также эффект, наведенный облучением в слоях NiO, обратим при отжиге в течении 30 минут на 673К, данный эффект обусловлен собственной природой p-тип проводимости в материале, вызванной Ni вакансиями [211; 212].

Также приведены результаты измерений пробивных напряжений для БШ и ГП (см. рисунок 80). Как упоминалось в разделе 1.2.1, утечка БШ на обратном смещении для умеренного уровня легирования определяется эффектом понижения барьера Шоттки силами заряда изображения, что хорошо согласуется с моделью (20б). Точной причины пробоя выявлено не было, но величины обратного тока по такому механизму утечки при больших падениях напряжения

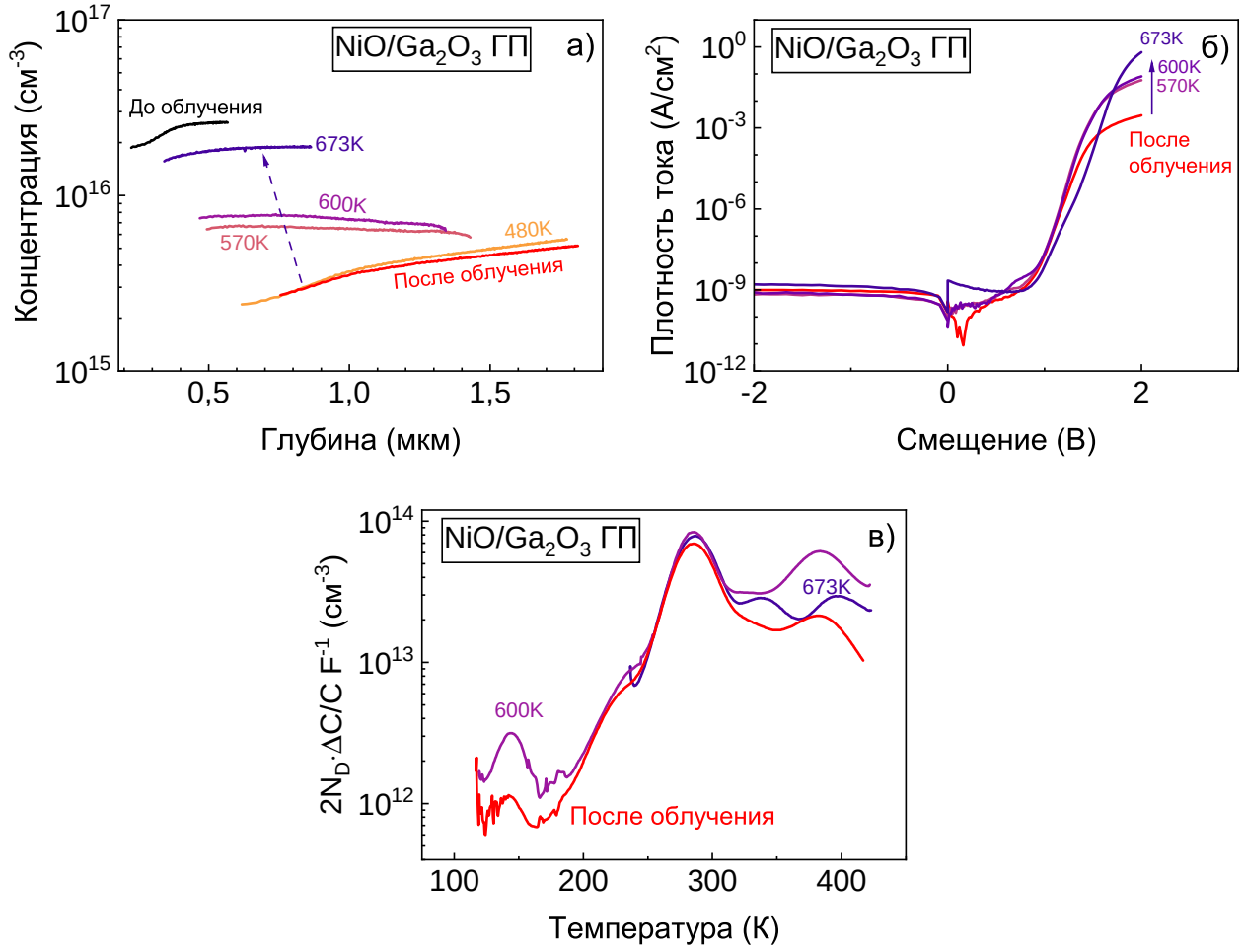


Рисунок 79 — Изохронный отжиг ГП демонстрирующий изменения в (а) ВФХ, (б) ВАХ и (в) спектрах РСГУ образца

на образце вполне достаточна для теплового пробоя, а резкие границы электрических полей на краях барьеров Шоттки являются частой причиной локального пробоя (см. раздел 1.2.1). Лучшее значение пробивного напряжения для образца из серии составило 450 В.

В то время как для ГП ток на низких смещениях определяется утечкой через дефекты по прыжковому механизму (уравнение (22в)), а на более высоких смещениях протекание тока хорошо согласуется с механизмом туннелирования зона-зона [213; 214]. Для ГП пробивное напряжение составило 750 В. Рост пробивных напряжений относительно БШ связан с процессами, рассмотренными в разделе 1.2.2, которые связаны с оттеснением активной области от поверхности в глубь образца и частичной ролью NiO как полевой платы.

Хотя Ni/β-Ga_2O_3 барьеры Шоттки демонстрируют высокую радиационную стабильность, гетеропереходы NiO/β-Ga_2O_3 обладают существенным

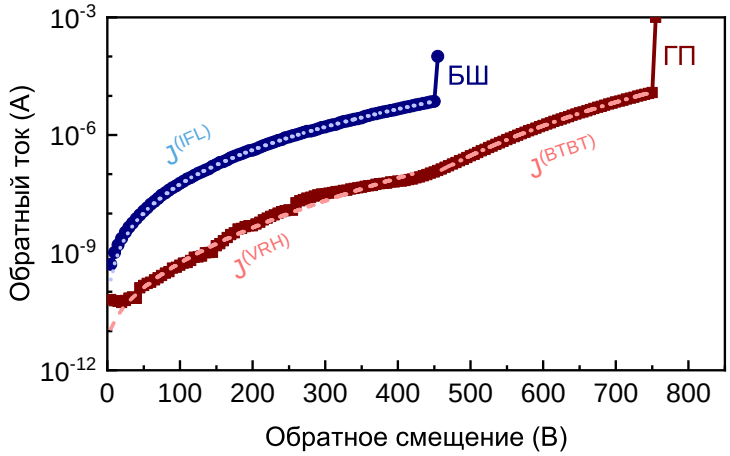


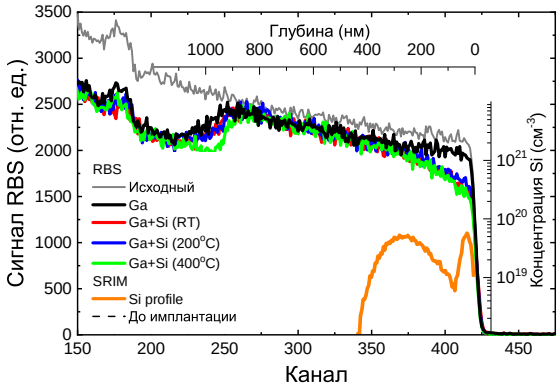
Рисунок 80 — Пробивные характеристики для исследуемых структур и соответствующие механизмы утечки для БШ и ГП

преимуществом в виде повышенных пробивных напряжений. Полученные значения пробивных напряжений для неоптимизированных структур БШ соответствуют мировому уровню. Дальнейшее улучшение характеристик выпрямителей возможно за счет снижения концентрации носителей в активной области и применения полевых электродов.

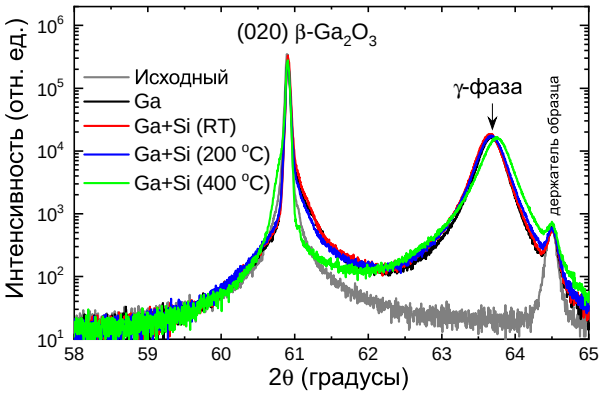
4.2 Радиационная чувствительность барьеров Шоттки на основе γ-Ga_2O_3

В данном разделе представлен результат получения n-тип проводимости в слоях γ-Ga_2O_3, конвертированных из β-полиморфа путем имплантации высокоэнергетических ионов Ga. Впервые был создан барьер Шоттки на γ-Ga_2O_3. Проведено сравнение его радиационной стойкости с барьерами Шоттки на β-полиморфе.

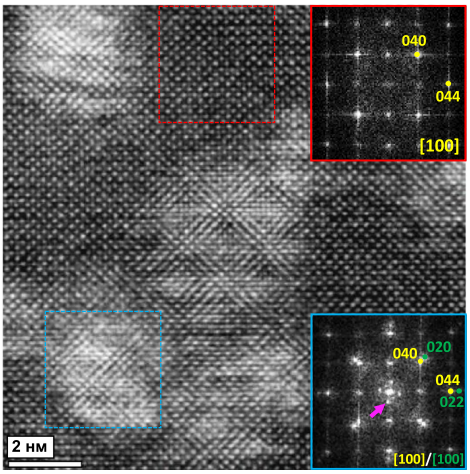
Слои γ-Ga_2O_3 были сформированы на коммерческой полуизолирующей (010) подложке β-полиморфа, компенсированной Fe. Имплантация проходила при комнатной температуре для 1,7 МэВ ионов Ga^+ с флюенсом $6 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Последующая имплантация 36 кэВ Si^+ с флюенсом $2 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ проходила при температуре 400 °C. На данном этапе образец демонстрирует высокое сопротивление из-за высокой энергии активации донорной Si примеси. Поэтому данный образец также был обработан в H-плазме в реакторе с индуктивно связанной



а)



б)



в)

Рисунок 81 — Результаты (а) спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния, (б) рентгеноструктурного анализа и (с) просвечивающей элекронной микроскопии, подтвердающие формирование γ-Ga_2O_3 [10; 215]

плазмой (ICP) (PlasmaLab 100 dual, Oxford Instruments Technology, UK) при температуре 330 °C в течение 30 мин, при давлении 36 мторр, с мощностью ICP RF 1,5 кВт. RF мощность, подаваемая на держатель образца, составляла 75 Вт, а смещение на держателе – 300 В. Результирующая толщина γ-Ga_2O_3 составляла порядка 950 нм, а результаты рентгеноструктурного анализа представлены на рисунке 81.

Сформированные омические контакты Ti/Au и Ni барьеры Шоттки позволили изучить основные электрические характеристики образца g-GO3 и измерить спектры ГУ в образце (см. раздел 3.2.3). Полученный образец обладал итоговой концентрацией электронов на уровне $3{,}5 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$, измеренной из ВФХ (рисунок 82а), и заметным выпрямлением (рисунок 82б). Для полученного БШ на γ-Ga_2O_3 не были заметны ухудшения ВАХ при облучении 1,1 МэВ про-

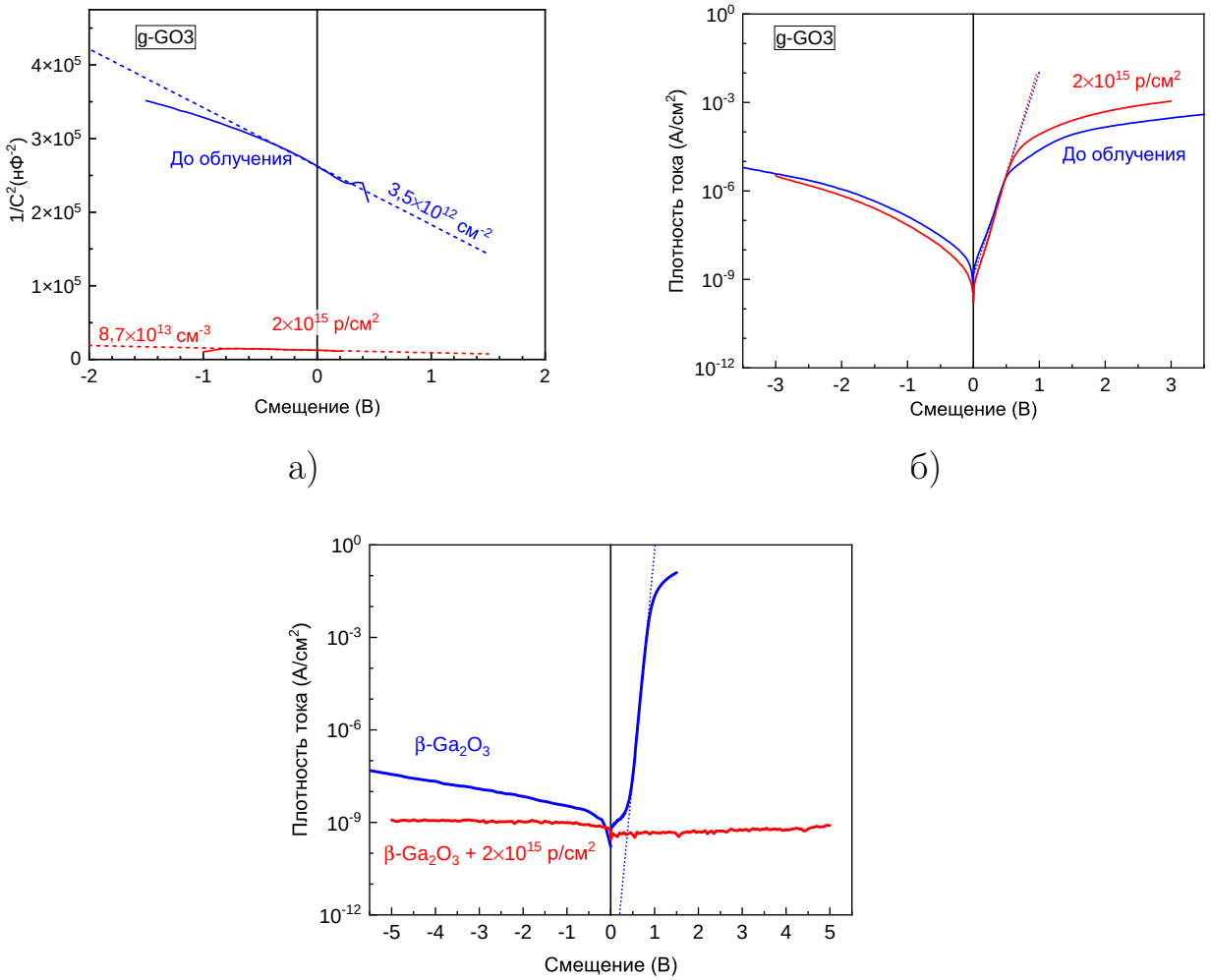


Рисунок 82 — Результаты (а) ВФХ и (б) ВАХ для образца g-GO3 демонстрирующие высокую радиационную стабильность барьеров Шоттки на γ-Ga_2O_3. (в) ВАХ для БШ на β-Ga_2O_3 до и после облучения приведена для сравнения

тонами с флюенсом $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Это выражается в слабом росте коэффициента выпрямления, выраженном в отношении токов на ± 1 В ($1{,}6 \cdot 10^2$ до облучения и $1{,}2 \cdot 10^3$ после). Для БШ на Ni/β-Ga_2O_3 же напротив, выпрямление полностью исчезло ($6{,}7 \cdot 10^6$ до и 0 после облучения) (рисунок 82в).

Достижение умеренного уровня концентрации концентрации н.з. в слоях γ-Ga_2O_3 может быть объяснена следующим образом. Как уже обсуждалось в разделе 3.2.3, высокая концентрация н.з. для образца g-GO1 связанна с междоузельным H_i или H_O, а не наличием Si, т.к. имплантация и активация Si как мелкого донора не работает из-за требуемых высоких температур отжига и низких температур фазового перехода γ-Ga_2O_3 (см. рисунок 1). Тем не менее, имплантация низкоэнергетических Si каким-то образом позволила достичь уме-

ренной концентрации н.з. в активных слоях диодов Шоттки на γ-Ga_2O_3. Такой эффект можно объяснить созданием повышенной концентрациии V_{Ga} дополнительной имплантацией Si, которые были декорированы H в ходе обработки в H-плазме (см. раздел 3.2.3). В β- и κ-полиморфах такие дефекты предсказаны как мелкие доноры [19; 89; 90]. Концентрация н.з. в исследуемом образце находится на уровне ГУ, измеренных в методе фотоемкости, которые были связаны с дефектами V_{Ga}-nH-V_O или V_{Ga}-nH (см. раздел 3.2.3). Аргументом в пользу данной теории является введение носителей заряда в материал вместе с облучением большими дозами 1,1 МэВ протонов (см. рисунок 82а), в то время как концентрация н.з. в образце β-полиморфа уменьшается в связи с компенсацией мелких Si доноров.

Помимо введения носителей в γ-Ga_2O_3 облучением протонами, сам эффект радиационной стабильности данного полиморфа до конца не ясен. На данный момент, единого мнения у научного сообщества не существует, но большая его часть склоняется к объяснению высокой радиационной стабильности наличием в решетке γ-Ga_2O_3 высокой концентрации стехиометрических вакансий [216]. Отсюда введение дополнительных дефектов облучением не будет давать видимых изменений свойств материала, особенно в материале, где n-тип проводимость связана с V_{Ga}-4H-V_O дефектами.

Несмотря на первое получение выпрямления на пленках γ-Ga_2O_3, процесс достижения контролируемых концентраций н.з. в пленках γ-полиморфа еще далек от оптимального. Тем не менее, данный феномен поможет лучше понимать процессы, связанные с имплантацией в Ga_2O_3 для создания n-тип слоев, и демонстрирует пути решения проблем, связанных с повреждениями, сопутствующими имплантации, и пути их нейтрализации.

4.3 Коллапс тока в транзисторных структурах на β-Ga_2O_3

Исследуемая в данном разделе структура (рисунок 83) представляет собой полевой нормально открытый транзистор с обратным затвором, выполненный на основе нанопленки β-Ga_2O_3, толщиной 300 нм, механически отслоенной от объемного монокристалла, выращенного методом Степанова. Полоска длиной 42 мкм и шириной 3 мкм размещена на подложке SiO_2/p^{++}-Si

с затворным электродом из Ti/Au. Исток и сток сформированы напылением Ti/Au (50 нм/100 нм) с последующим отжигом при 470 °C в атмосфере азота [217].

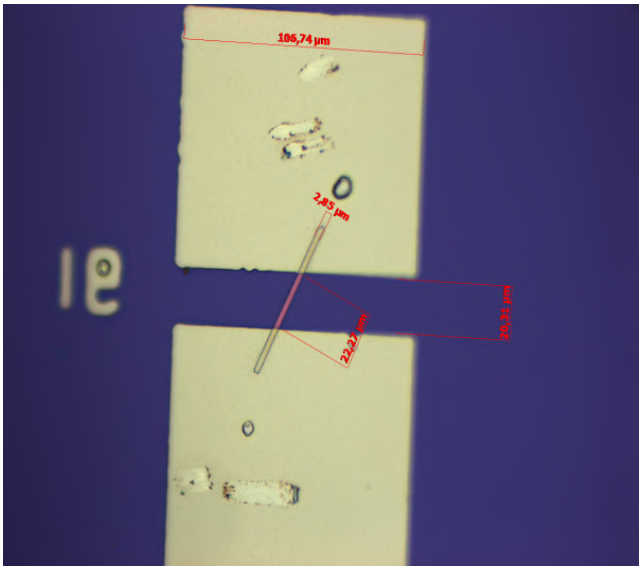


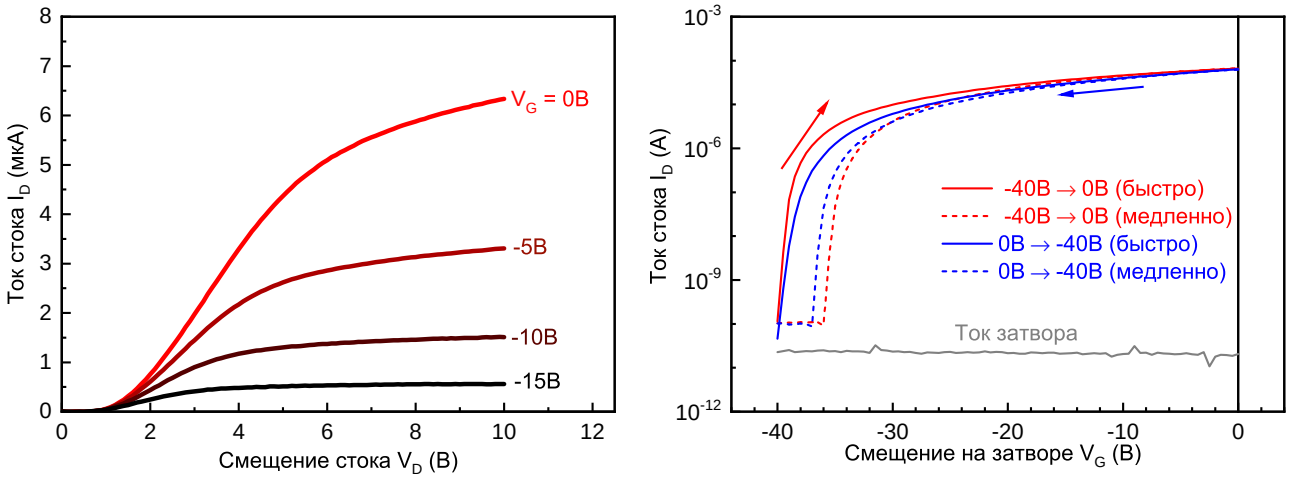
Рисунок 83 — Фотография исследуемой транзисторной структуры [217]

Семейство сток-исток ВАХ, снятых при 96 K, представлено на рисунке 84а и представляет собой характеристики полевого нормально открытого транзистора, с сопротивлением во включенном состоянии $R_{\text{on, sp}} = 398\,\text{мОм}\cdot\text{см}^{-2}$.

Сток-затворные характеристики (рисунок 84б) демонстрирют выраженный гистерезис при изменении скорости развертки смещения на затворе. При медленной развертке в 0,02 В/с (сплошные линии) ток стока превышает значения, полученные при быстрой развертке в 0,1 В/с (прерывистые линии), а напряжение отсечки транзистора отличается на 3,5 В (см. рисунок 84б).

Для изучения причины коллапса тока стока полевого транзистора была применена методика токового РСГУ (см. раздел 2.2.9). Для ее реализации напряжение сток-исток $V_{\text{D}} = 5\,\text{В}$ удерживалось постоянным, после импульса заполняющего смещения на затворе в $V_{\text{G}} = 0\,\text{В}$ ток стока структуры измерялся на $V_{\text{G}} = -10\,\text{В}$. Результаты применения токового РСГУ для данной структуры представлены на рисунке 85. В спектре присутствуют ГУ, природа и параметры которых обсуждались в разделе 3.1, а именно: E1, E2, E3. Высокотемпературный спектр токового РСГУ (см. вставку на рисунке 85а) снят отдельно в высокотемпературной измерительной приставке.

Ограничением токового РСГУ является сложность в определении концентрации ГУ, тем не менее, в разделе 3.1 обсуждалась типичная концентрация центров E2 в пленках, полученных методом Степанова, на уровне $\sim 10^{16}\,\text{см}^{-3}$.



а) б)

Рисунок 84 — (а) Семейство стоковых ВАХ и (б) сток-затворная характеристика исследуемой транзисторной структуры с прямым (красные линии) и обратным (синии линии), с быстрым (сплошная линия) и медленным (прерывистая линия) свипом, демонстрирующая наличие сдвига порогового смещения транзистора из-за наличия ГУ в канале

Такие концентрации ГУ приводят к амплитуде токового РСГУ порядка ~1 мкА для центра E2, что составляет 23 % от тока стока транзистора при V_D = 5 В и V_G = 0 В.

Такой высокий коллапс тока определяется присутствием акцептного железа (дефект, отвечающий за наличие уровня E2, см. раздел 3.1), который будет присутствовать и в других транзисторных структурах на основе объемных слоев.

Эффекта возможно избежать, понизив концентрацию железа на порядок, но это затруднительно, т.к. железо является основной загрязняющей примесью в металлическом особочистом галлии. Даже если решить вопрос с акцепторами железа в канале транзистора, железо – основная примесь, компенсирующая n-тип проводимость, которая используется для создания полуизолирующих слоев β-Ga_2O_3. Переход на компенсацию буферных слоев Mg только усугубит проблему, поскольку компенсация Fe закрепляет уровень Ферми на уровне E_C – 0,84 эВ [187], оставляя только половину уровней E2 свободными для захвата носителей, в то время как компенсация Mg сдвигает уровнь Ферми глубже E_C – 1,30 эВ, но не в нижнюю половину запрещенной зоны [187], оставляя ГУ с энергиями активации выше 1,3 эВ участвовать в коллапсе тока. Проблема также может быть актуальной и для транзисторных структур на HVPE пленках,

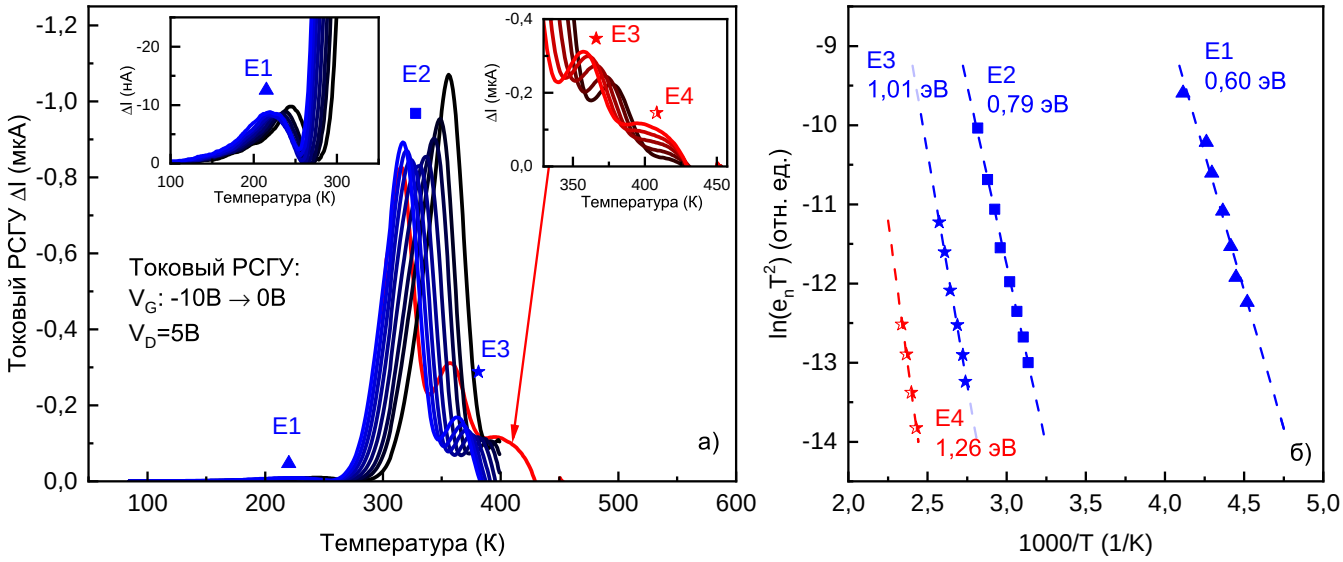


Рисунок 85 — (а) Спектр токового РСГУ для транзисторной структуры, где вставки на рисунке (а) демонстрируют наличие сигнала на низкой и высокой температуре. (б) график Аррениуса для ГУ в изучаемой транзисторной структуре

т.к. концентрация железа в HVPE образцах тоже присутствовала в значительных концентрациях $5{,}7 \cdot 10^{15}$–$5{,}3 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ (см. раздел 3.1.2).

4.4 Формирование двумерного дырочного газа в системе AlN/κ-Ga_2O_3

Для аргументации интерпретации измерений параметров ГУ в разделе 3.2.2.3 на рисунках 86 и 87 продемонстрированно выпрямление в ВАХ и ВФХ характеристиках с p-полярностью. Более того, этот эффект воспроизводим для κ-Ga_2O_3 на III-Nitrides подложках для образца GO1021-4 и GO-894-4.

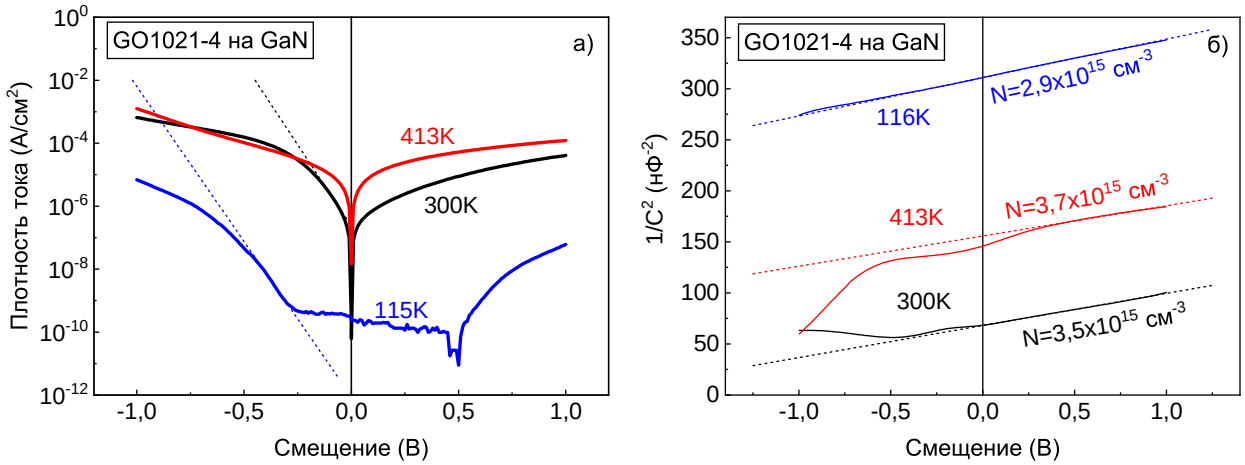


Рисунок 86 — (а) Вольт-амперная и (б) вольт-фарадная характеристика при различных температурах для образца GO-1021-4 [33]

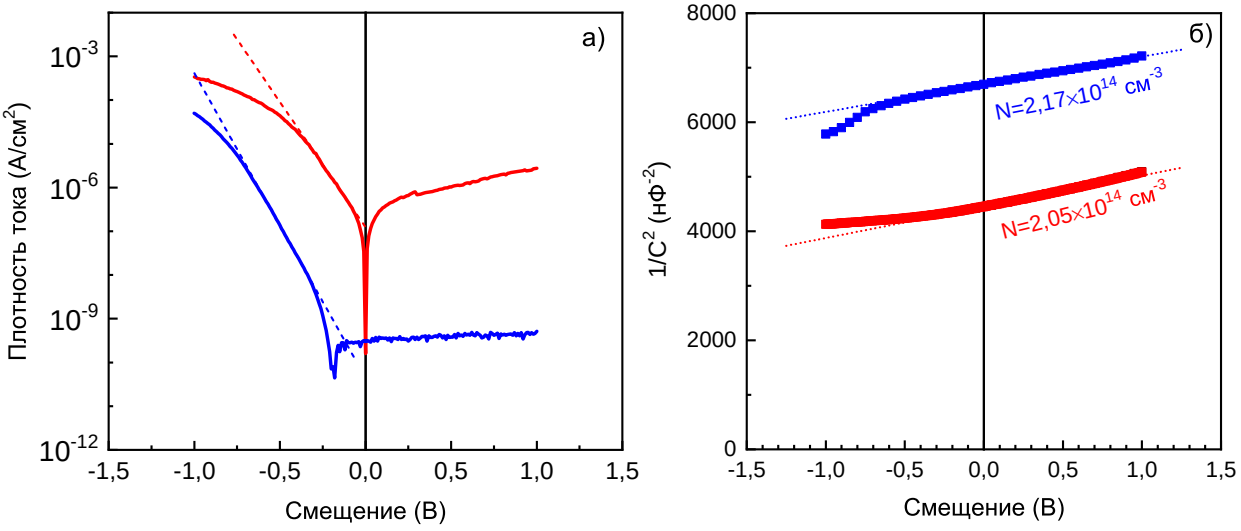


Рисунок 87 — (а) Вольт-амперная и (б) вольт-фарадная характеристики образца GO-894-4 при температкрах 300 K (красная линия) и 120 K (синяя линия) [208]

Скол образца GO-894-4 был изучен методом EDXRS (см. рисунок 88), по результатам измерения была составлена геометрия образца для его дальнейшего моделирования.

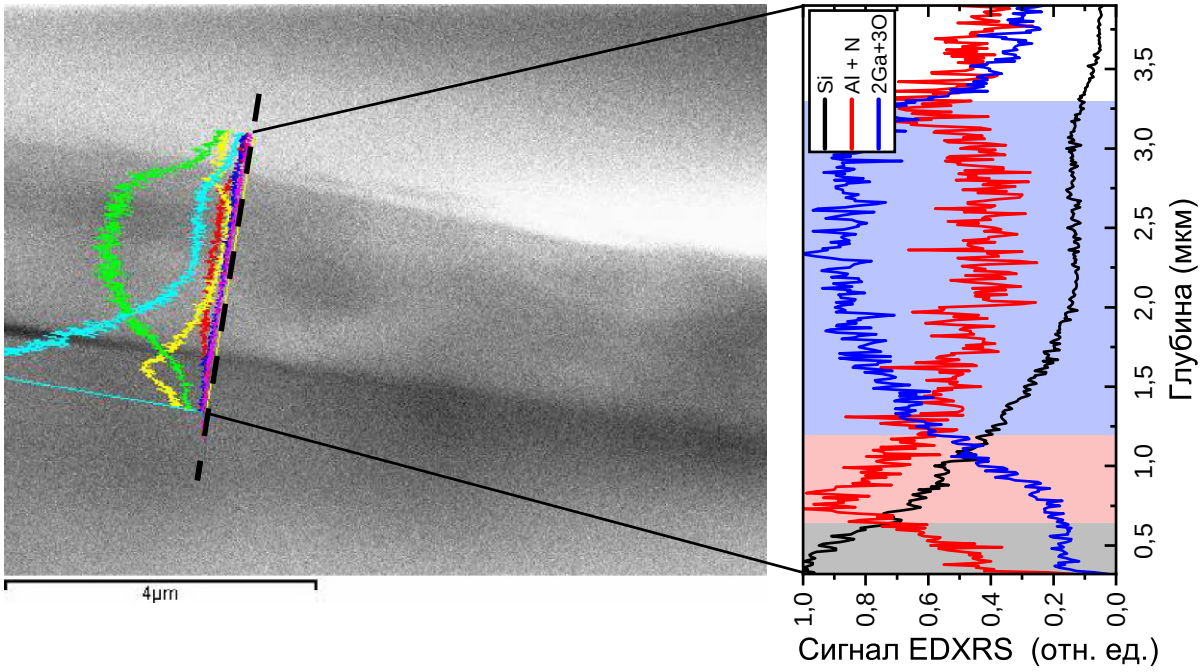


Рисунок 88 — Спектр EDXRS, снятый на сколе структуры Si/AlN/к-Ga_2O_3 для образца GO-894-4 [208]

Помимо наблюдаемого эффекта в ВАХ и ВФХ, про результатам моделирования исследуемой структуры GO-894-4, проведенного в среде SiLENSe доктором С.Ю. Карповым из Soft-Impact Ltd., продемонстрирована формирования образования слоя двумерного дырочного газа (2DHG) на границе AlN/к-Ga_2O_3, образованного из-за сильной поляризации AlN и сегнетоэлектрического к-Ga_2O_3 (см. рисунок 89).

Образование 2DHG или 2DEG на гетерогранице двух материалов с сильной поляризацией не редкость и обычно определяется ориентацией вектора поляризации для двух материалов [218; 219]. Для образца GO-894-4, слои AlN ($P_{\text{sp}} = 8{,}1$ мкКл/см^2) и к-Ga_2O_3 ($P_{\text{sp}} = 25$ мкКл/см^2) и их сонаправленная поляризация (см. рисунок 89) приведут к образования 2DHG с концентрациями $\sigma_h \approx (25 - 8{,}1)/q = 10^{14}$ см$^{-2}$ при пересчете на $p_{\text{interface}} \approx 10^{21}$ см$^{-3}$.

Таким образом, закрепление уровня Ферми вблизи валентной зоны к-Ga_2O_3 (см. рисунок 89) позволит модулировать заполнение ГУ в нижней половине запрещенной зоны, и сигнал РСГУ будет обусловлен захватом дырок на уровни вблизи зоны проводимости.

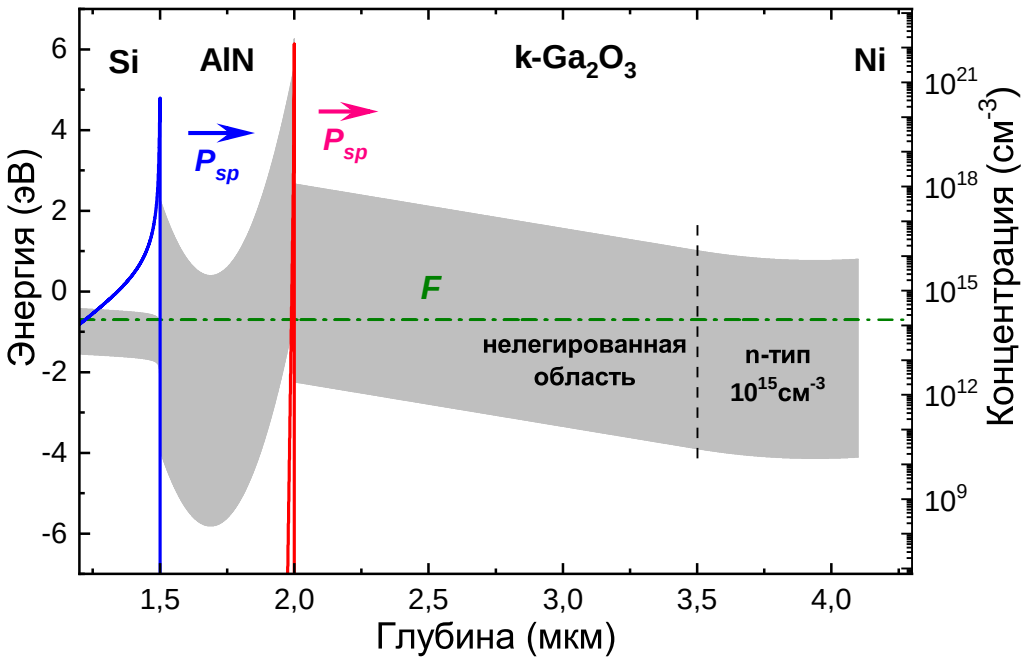
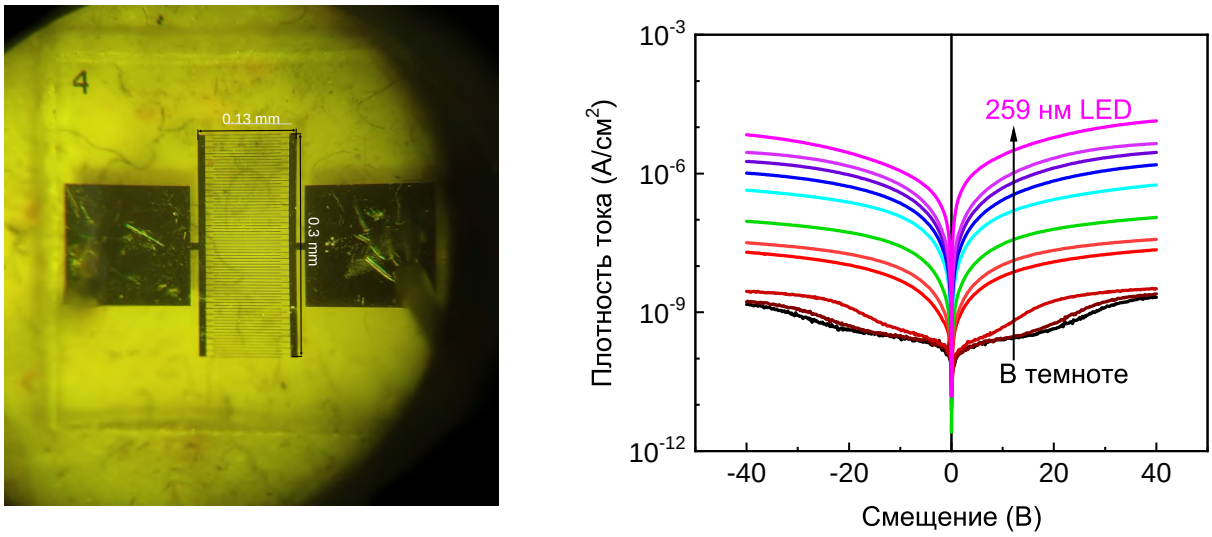


Рисунок 89 — Решение уравнение Пуассона-Шредингера для образца GO-894-4, демонстрирующее формирование 2DHG на интерфейсе AlN/к-Ga_2O_3 [208]

4.5 Длинные времена нарастания и спада фототока в фотодетекторах на основе α-Ga_2O_3

Пленка α-Ga_2O_3, использованная в данном исследовании, была получена методом HVPE на сапфировой подложке в базовой плоскости при температуре 500 °C без намеренного легирования. Соотношение потоков VI/II в реактор составляло 4,2, а в качестве газа-носителя использовался аргон для поддержания общего потока газа через реактор на уровне 10 ст. л/мин. Скорость роста пленки составила около 2,4 мм/ч, а ее итоговая толщина достигла приблизительно 5 мкм. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что слои состоят из α-Ga_2O_3 в ориентации (0001) [201].

Контактной литографией были нанесены Ti/Ni (100 нм/100 нм) контакты электронно-лучевым осаждением в вакууме. Пальцевые контакты с активной площадью устройства 0,13 мм×0,30 мм и межпальцевым расстоянием в 30 мкм (см. рисунок 90а). ВАХ структуры в темноте и под освещением серией светодиодов 940–259 нм с оптической мощностью 250 мВт/см^2 (и 1 мВт/см^2 для 259 нм)



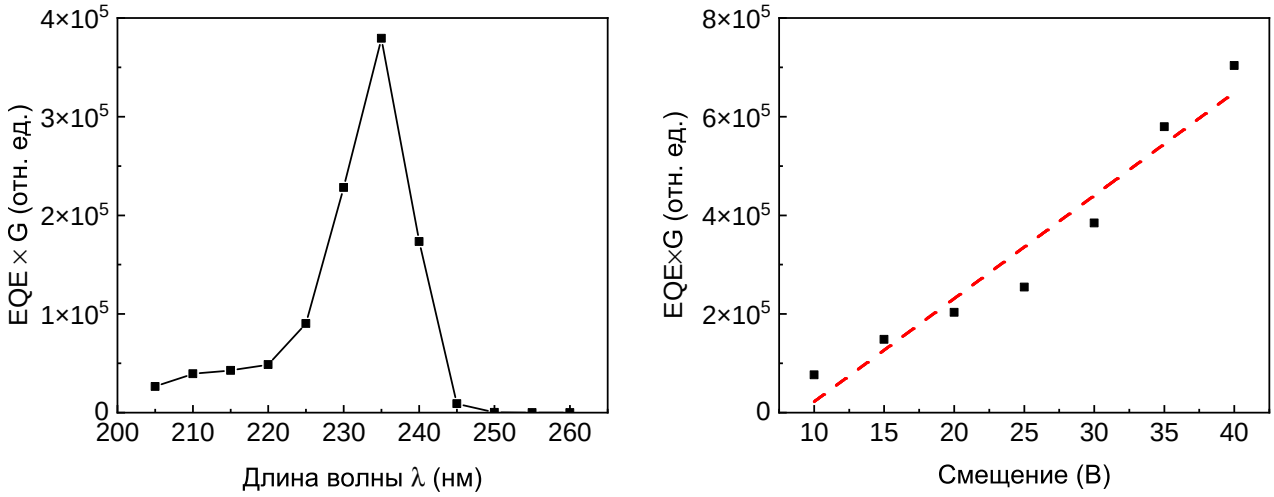
а) б)

Рисунок 90 — (а) Образец фотодетектора на HVPE пленке α-Ga_2O_3 с пальцевыми контактами и (б) его ВАХ в темноте и под освещением серией светодиодов с длинами волн 940–259 нм

представлены на рисунке 90б. В разделе 3.2.1.3 были проведены исследования ГУ и их свойств методом ТСТ в данном образце.

Большинство исследований фотодетекторов на основе β-Ga_2O_3 посвящено структурам металл-полупроводник-металл (MSM) с омическими или барьерными контактами Шоттки. Как обсуждалось в разделе 1.2.4, аномально высокая фоточувствительность для эпитаксиальных пленок не редкость. Более чем половина эпитаксиальных слоев в публикациях, представленных в литературном обзоре в разделе 1.2.4, демонстрируют фоточувствительности с EQE > 100 %. Такие высокие фототоки обычно сопровождаются долгими временами нарастания с спада фототока (см. раздел 1.2.4).

Механизм усиления в подобных структурах объясняется механизмом рециклинга носителей, согласно которому фотопроводимость обусловлена снижением сопротивления из-за увеличения времени жизни электрона до значений выше, чем время дрейфа дырок до контакта устройства [220]. При равенстве избыточных концентраций электронов и дырок ($\Delta n = \Delta p$) коэффициент усиления G определяется отношением такого времени жизни электрона к времени дрейфа дырок [220]. Тем не менее, условие $\Delta n = \Delta p$ будет нарушаться если учитывать процесс захвата на ГУ или самозахвата для дырок на поляронные состояния. Некоторая стационарная концентрация электронов при наличии захвата дырок на глубокий акцептор будет определяться уже как $\Delta n = \Delta p + \Delta p_t$, и, отсюда,



а) б)

Рисунок 91 — (а) Произведение внешней квантовой эффективности EQE и коэффициента усиления G фотодетектора основе α-Ga_2O_3 как функция длины волны облучения и (б) линейная зависимость внешней квантовой эффективности фотодетектора от прикладываемых напряжений [201]

при быстром захвате дырок на некоторый глубокий акцептор , концентрация свободных электронов приводит к $\gamma \gg 1$, и, следовательно, к $\mathrm{EQE} \times G \gg 1$ (см. рисунок 91а). Для исследуемого образца с высокими фоточувствительностями амплитуда фототока линейно растет с прикладываемыми полями, т.к. время пролета определяется дрейфовой скоростью н.з. (см. рисунок 91б)

$$G = \frac{\tau_n}{t_{\mathrm{tr}}} \left(1 + \gamma \cdot \frac{\mu_n}{\mu_p} \right), \tag{74}$$

где τ_n – время жизни электронов;
t_{tr} – время дрейфа дырок;
$\gamma = \Delta n / \Delta p$.

Помимо высоких фоточувствительностей исследуемый образец фотодетектора на α-Ga_2O_3 также демонстрирует плотности фототока ~10^5 А/см^2 и их длинные времена нарастания и спада $\gg$1 с (см. рисунки 92а-е). Видно, что для освещения околособственным светом (259 нм, рисунки 92г-е) образец с каждой последующей засветкой увеличивает амплитуду фототока, в то время как для засветки с примесным (530 нм, рисунки 92а-в) амплитуда фотока уменьшается. Вообще наличие фототока при использовании примесного света может

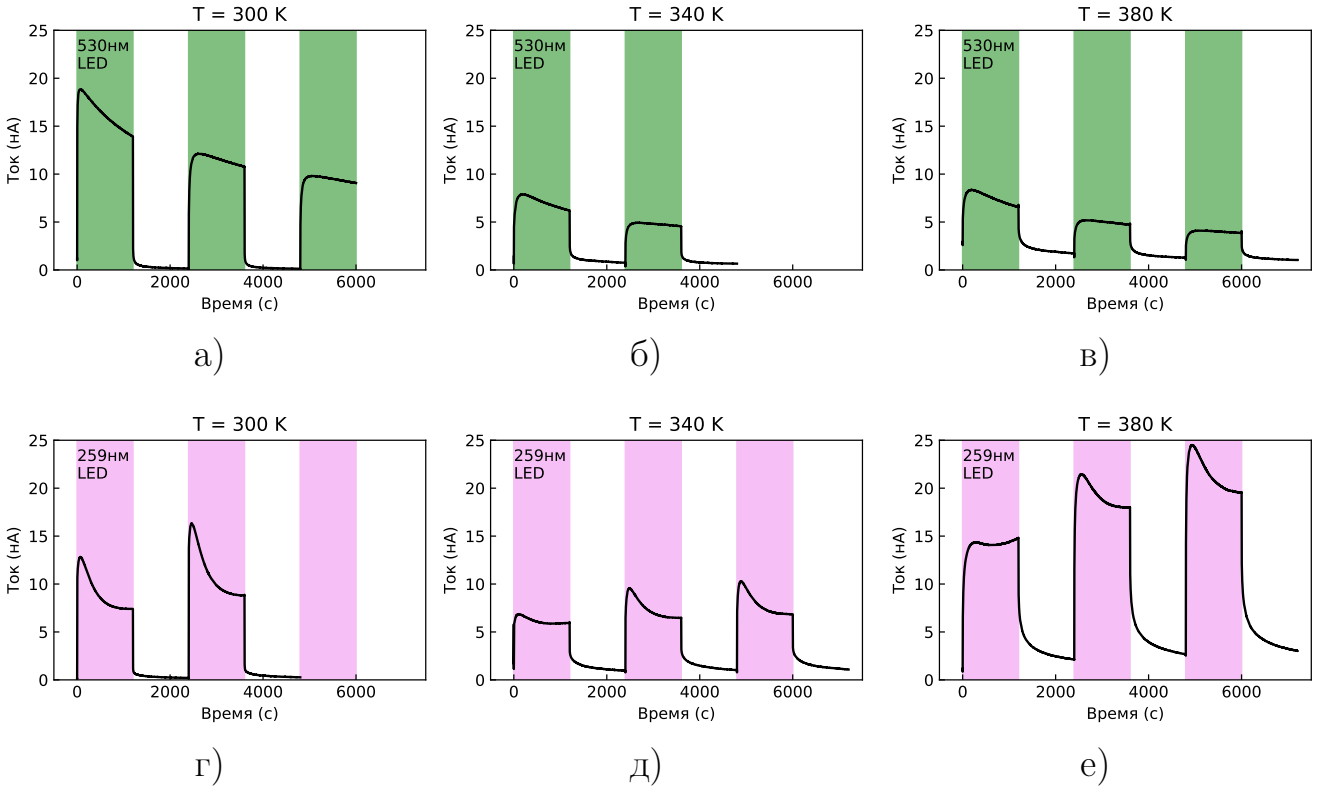
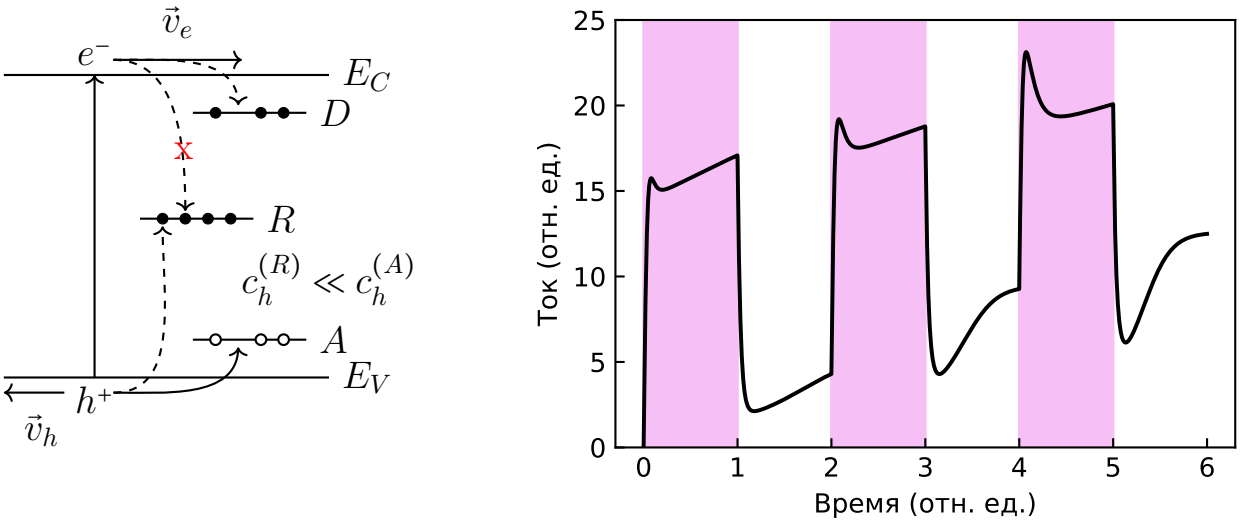


Рисунок 92 — Нарастание и спад фототока в фотодетекторе на основе α-Ga_2O_3. (а-в) Сигнал записанный при различных температурах с засветкой светодиодом 530 нм и (г-е) засветкой 259 нм

объясняться наличием генерации через центры, а спад фототока с каждой из последующих засветок вынужденным выбросом дырок с глубоких акцепторов.

Присутствие «зуба» при нарастании фототока с засветкой околособственным светом (259 нм, рисунки 92г-е) объясняется накоплением электронов в зоне проводимости, что приводит к захвату электронов на глубокий донор D. На рисунке 93а представлена феноменологическая модель, качественно объясняющая долгие времена нарастания и спада фототока в исследуемом образце, а на рисунке 93б представлено решение уравнения непрерывности для данной модели.

Данная феноменологическая модель и ее решение объясняет следующие два аспекта, наблюдаемых в эксперименте. Во-первых, рост фототока при каждом последующем импульсе света, процесс связан с замедлением процесса рекомбинации из-за заполнения центра рекомбинации R. Дырки, захватываемые на глубокий акцептор A перестают участвовать в процессе рекомбинации, рост заполнения R электронами, приводит к росту времен жизни для электронов, что в свою очередь приводит к высокому усилению в модели (74). Во-вторых, «зуб» в сигнале фототока, объясняется накоплением в зоне проводи-



а) б)

Рисунок 93 — (а) Схематическое представления предлагаемой модели, объясняющей долгие времена нарастания и спада фототока, и (б) решение уравнения непрерывности для данной модели

мости электронов и их последующим захватом на донорный глубокий уровень D. Помимо всего описанного выше для засветки примесным светом, наличие фототока может быть объяснено генерацией через центры R, а падение фототока с каждым из последующих импульсов света связано с ничем не лимитированным процессом рекомбинации.

Таким образом, наблюдаемые в фотодетекторе на основе α-Ga_2O_3 аномально высокие фоточувствительности и длительные времена спада и нарастания фототока могут быть объяснены предложенной моделью. Представленная феноменологическая модель согласуется с экспериментальными данными и позволяет качественно описать характерные особенности наблюдаемого явления. Тем не менее, для окончательного решения вопроса, связанного с природой ГУ, ответственных за такие особенности фоточувствительности в α-Ga_2O_3, необходимы более глубокие и систематические теоретические исследования, в частности, посвященные дефектам в метастабильных полиморфах Ga_2O_3, для которых в настоящее время доступно ограниченное число работ. Это позволит не только лучше понять природу наблюдаемых эффектов, но и целенаправленно управлять фоточувствительностью и временем отклика в приборах на основе α-Ga_2O_3.

Заключение

При выполнении данной диссертационной работы были решены все задачи, и были достигнута поставленная цель. Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Полученные результаты показали, что гетеропереходы NiO/β-Ga_2O_3 перспективны для применения в выпрямителях с высокими пробивными напряжениями. Однако их радиационная стабильность ограничена, это обусловлено ростом сопротивления p-NiO слоев при облучении 1,1 МэВ протонами, но данные изменения могут быть практически полностью восстановлены отжигом на 673 K в течении 30 минут. Данный эффект стоит учесть при использовании NiO/β-Ga_2O_3 гетеропереходов в условиях повышенного ионизирующего излучения.
2. Проведенный сравнительный анализ барьеров Шоттки на γ- и β-Ga_2O_3 показал, что γ-полиморф обладает повышенной радиационной стабильностью. Облучение протонами с энергией 1,1 МэВ приводит к формированию дополнительных н.з., вероятно, связанных с мелкими донорами типа V_{Ga}–4H V_O. Это увеличивает проводимость γ-Ga_2O_3 и снижает последовательное сопротивление барьеров Шоттки, способствуя улучшению их выпрямляющих характеристик. В то же время в β-Ga_2O_3 происходит полная компенсация проводимости, обусловленной мелкими донорами Si. Это указывает на перспективность γ-Ga_2O_3 для эксплуатации в условиях повышенного повышенного ионизирующего излучения.
3. Установлено, что дефект Fe_{Ga2}, формирующий глубокий уровень E2, определяет коллапс тока в полевых транзисторах на основе слоев β-Ga_2O_3, полученных методом Степанова. ГУ E2 участвуют в захвате и выбросе электронов в канале транзистора, что приводит к величине коллапса тока стока транзистора порядка ~20 %.
4. Проведенное исследование свойств фотодетекторов на основе α-Ga_2O_3 показало, что высокая фоточувствительность достигается за счет механизма рециклинга носителей и увеличением времени жизни электронов. Захват дырок на глубокие акцепторы лимитирует процесс рекомбинации, что приводит к увеличению времени жизни электронов. Также

захват н.з. на донорные и акцепторные уровни качественно объясняет долгие времена нарастания и спада фототока детектора. Понимание природы дефектов, определяющих высокие фоточувствительности, критично для оптимизации солнечно-слепых фотодетекторов на основе Ga_2O_3.

Помимо прочего, были определены границы применимости методов исследования ГУ в широкозонных полупроводниках: разработаны подходы реализации Лаплас РСГУ, методы расчета профилей концентрации ГУ и методы оценки барьеров захвата. Были собраны и систематизированы данные о глубоких уровнях в β-, α-, κ- и γ-полиморфах оксида галлия, определены основные дефекты, объясняющие свойства ГУ.

Словарь терминов

ГУ : Глубокие уровни (глубокие центры), состояния в запрещенной зоне, участвующие в процессах рекомбинации или захвата носителей

п/п : Полупроводник

н.з. : Носители заряда

MBE : Molecular-Beam epitaxy / Молекулярно лучевая эпитаксия

MOCVD : Metalorganic Chemical Vapour Deposition / Металл-органическая газофазная эпитаксия

HVPE : Halide Vapour-Phase Epitaxy / Галоидная газофазная эпитаксия

ВФХ : Вольт-фарадные характеристики

ВАХ : Вольт-амперные характеристики

СА : Спектроскопия адмиттанса, емкостный метод исследования глубоких центров

РСГУ : Релаксационная спектроскопия глубоких гровней, емкостный метод исследования глубоких центров

ТСТ : Термо-Стимулированный Ток, токовый метод исследования глубоких центров

ФЭРС : Фото-электрическая релаксационная спектроскопия, токовый метод исследования глубоких центров

ОПЗ : Область пространственного заряда, область со встроенным полем в п/п барьерных структурах

ВИМС : Вторичная ионная масс-спектрометрия

EDXRS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy / Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Список литературы

1. Review and Outlook on GaN and SiC Power Devices: Industrial State-of-the-Art, Applications, and Perspectives [Текст] / M. Buffolo [и др.] // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2024. — Март. — Т. 71, № 3. — С. 1344—1355. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/TED.2023.3346369.

2. Performance comparison of Si, SiC and GaN based power MOSFET/HEMT using DC-DC boost converter [Текст] / V. Joshi [и др.] // INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECENT TRENDS IN COMPOSITE SCIENCES WITH COMPUTATIONAL ANALYSIS. Т. 2978. — AIP Publishing, 2024. — С. 020001. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0183660.

3. *Dogmus*, *E.* SiC and GaN: A Tale of Two Semiconductors [Текст] / E. Dogmus, P. Chiu, T. Ayari. — 2022. — [дата обращения: 02.03.2025]. https://www.eetimes.com/sic-and-gan-a-tale-of-two-semiconductors/.

4. *Deng*, *Z.* Development of The Third Generation of Semiconductors with SiC and GaN as The Mainstay [Текст] / Z. Deng // Highlights in Science, Engineering and Technology. — 2022. — Дек. — Т. 27. — С. 436—442. — URL: http://dx.doi.org/10.54097/hset.v27i.3798.

5. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices [Текст] / S. J. Pearton [и др.] // Applied Physics Reviews. — 2018. — Янв. — Т. 5, № 1. — С. 011301. — URL: https://doi.org/10.1063/1.5006941.

6. Complex Ga_2O_3 polymorphs explored by accurate and general-purpose machine-learning interatomic potentials [Текст] / J. Zhao [и др.] // npj Computational Materials. — 2023. — Сент. — Т. 9, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/s41524-023-01117-1.

7. FLOSFIA is a spin-off from KYOTO University, to commercialize the MISTDRY technology [Текст]. — [дата обращения: 11.02.2025]. https://flosfia.com/english/.

8. The real structure of ε-Ga_2O_3 and its relation to κ-phase [Текст] / I. Cora [и др.] // CrystEngComm. — 2017. — Т. 19, № 11. — С. 1509—1516. — URL: http://dx.doi.org/10.1039/C7CE00123A.

9. Exploring Phase and Bandgap Variations in Gallium Oxide Using Mist-based Chemical Vapor Deposition System [Текст] / S. Kumar [и др.] // 2024 8th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference (EDTM). — IEEE, 03.2024. — С. 1—3. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/EDTM58488.2024.10511795.

10. Universal radiation tolerant semiconductor [Текст] / A. Azarov [и др.] // Nature Communications. — 2023. — Авг. — Т. 14, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/s41467-023-40588-0.

11. *Sasaki, K.* Prospects for β-Ga_2O_3: now and into the future [Текст] / K. Sasaki // Applied Physics Express. — 2024. — Сент. — Т. 17, № 9. — С. 090101. — URL: http://dx.doi.org/10.35848/1882-0786/ad6b73.

12. Impact of proton irradiation on conductivity and deep level defects in β-Ga_2O_3 [Текст] / M. E. Ingebrigtsen [и др.] // APL Materials. — 2018. — Дек. — Т. 7, № 2. — С. 022510. — URL: https://doi.org/10.1063/1.5054826.

13. First-principles calculations for point defects in solids [Текст] / C. Freysoldt [и др.] // Reviews of Modern Physics. — 2014. — Март. — Т. 86, № 1. — С. 253—305. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.86.253.

14. Toward realization of Ga_2O_3 for power electronics applications [Текст] / G. Jessen [и др.] // 2017 75th Annual Device Research Conference (DRC). — IEEE, 06.2017. — С. 1—2. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/DRC.2017.7999397.

15. Prototype epi-wafers - Novel Crystal Technology, Inc. — novelcrystal.co.jp [Текст]. — [дата обращения: 19.01.2025]. https://www.novelcrystal.co.jp/eng/prototype-epi-wafers/.

16. *Roy, R.* Polymorphism of Ga_2O_3 and the System Ga_2O_3—H_2O [Текст] / R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn // Journal of the American Chemical Society. — 1952. — Февр. — Т. 74, № 3. — С. 719—722. — URL: http://dx.doi.org/10.1021/ja01123a039.

17. *Jamwal, N. S.* Gallium Oxide Nanostructures: A Review of Synthesis, Properties and Applications [Текст] / N. S. Jamwal, A. Kiani // Nanomaterials. — 2022. — Июнь. — Т. 12, № 12. — С. 2061. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/nano12122061.

18. *Mu, S.* Phase stability of $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ polymorphs: A first-principles study [Текст] / S. Mu, C. G. Van de Walle // Physical Review Materials. — 2022. — Окт. — Т. 6, № 10. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.104601.

19. *Langørgen, A.* Perspective on electrically active defects in β-Ga_2O_3 from deep-level transient spectroscopy and first-principles calculations [Текст] / A. Langørgen, L. Vines, Y. Kalmann Frodason // Journal of Applied Physics. — 2024. — Май. — Т. 135, № 19. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0205950.

20. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga_2O_3 [Текст] / J. Zhang [и др.] // APL Materials. — 2020. — Февр. — Т. 8, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5142999.

21. Oxygen vacancies and donor impurities in β-Ga_2O_3 [Текст] / J. B. Varley [и др.] // Applied Physics Letters. — 2010. — Окт. — Т. 97, № 14. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.3499306.

22. *Lyons, J. L.* A survey of acceptor dopants for β-Ga_2O_3 [Текст] / J. L. Lyons // Semiconductor Science and Technology. — 2018. — Апр. — Т. 33, № 5. — 05LT02. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/1361-6641/aaba98.

23. Editors' Choice—Structural, Electrical, and Luminescent Properties of Orthorhombic κ-Ga_2O_3 Grown by Epitaxial Lateral Overgrowth [Текст] / V. I. Nikolaev [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2023. — Нояб. — Т. 12, № 11. — С. 115001. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/ad0888.

24. Tackling Disorder in γ-Ga_2O_3 [Текст] / L. E. Ratcliff [и др.] // Advanced Materials. — 2022. — Авг. — Т. 34, № 37. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/adma.202204217.

25. *Safieddine, F.* Comparative study of the fundamental properties of Ga_2O_3 polymorphs [Текст] / F. Safieddine, F. E. H. Hassan, M. Kazan // Journal of Solid State Chemistry. — 2022. — Авг. — Т. 312. — С. 123272. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123272.

26. The electronic structure of ε-Ga_2O_3 [Текст] / M. Mulazzi [и др.] // APL Materials. — 2019. — Янв. — Т. 7, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5054395.

27. Influence of Polymorphism on the Electronic Structure of Ga_2O_3 [Текст] / J. E. N. Swallow [и др.] // Chemistry of Materials. — 2020. — Сент. — Т. 32, № 19. — С. 8460—8470. — URL: http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02465.

28. *Ehrentraut, D.* Advances in Bulk Crystal Growth of AlN and GaN [Текст] / D. Ehrentraut, Z. Sitar // MRS Bulletin. — 2009. — Апр. — Т. 34, № 4. — С. 259—265. — URL: http://dx.doi.org/10.1557/mrs2009.76.

29. Growth of bulk GaN crystals [Текст] / R. Kucharski [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2020. — Авг. — Т. 128, № 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0009900.

30. Editors' Choice—Electrical Properties and Deep Traps in α-Ga_2O_3:Sn Films Grown on Sapphire by Halide Vapor Phase Epitaxy [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2020. — Янв. — Т. 9, № 4. — С. 045003. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/AB89BB.

31. Effects of sapphire substrate orientation on Sn-doped α-Ga_2O_3 grown by halide vapor phase epitaxy using α-Cr_2O_3 buffers [Текст] / A. Polyakov [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2022. — Окт. — Т. 55, № 49. — С. 495102. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/AC962F.

32. Electrical properties of α-Ga_2O_3 films grown by halide vapor phase epitaxy on sapphire with α-Cr_2O_3 buffers [Текст] / A. Polyakov [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2022. — Июнь. — Т. 131, № 21. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0090832.

33. Properties of κ-Ga_2O_3 Prepared by Epitaxial Lateral Overgrowth [Текст] / A. Polyakov [и др.] // Advanced Materials Interfaces. — 2023. — Авг. — Т. 12, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/admi.202300394.

34. *Biswas, M.* Thermodynamically metastable α-, ε- (or κ-), and γ-Ga_2O_3: From material growth to device applications [Текст] / M. Biswas, H. Nishinaka // APL Materials. — 2022. — Июнь. — Т. 10, № 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0085360.

35. Disorder-Induced Ordering in Gallium Oxide Polymorphs [Текст] / A. Azarov [и др.] // Physical Review Letters. — 2022. — Янв. — Т. 128, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.015704.

36. *Galazka, Z.* Growth of bulk β-Ga_2O_3 single crystals by the Czochralski method [Текст] / Z. Galazka // Journal of Applied Physics. — 2022. — Янв. — Т. 131, № 3. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0076962.

37. Czochralski growth and characterization of β-Ga_2O_3 single crystals [Текст] / Z. Galazka [и др.] // Crystal Research and Technology. — 2010. — Авг. — Т. 45, № 12. — С. 1229—1236. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/crat.201000341.

38. High-quality β-Ga_2O_3 single crystals grown by edge-defined film-fed growth [Текст] / A. Kuramata [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2016. — Нояб. — Т. 55, № 12. — 1202A2. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.1202A2.

39. Defect characterization of β-Ga_2O_3 single crystals grown by vertical Bridgman method [Текст] / E. Ohba [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2016. — Нояб. — Т. 55, № 12. — 1202BF. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.1202BF.

40. Novel Crystal Technology Achieves Breakthrough in Ga2O3 Crystal Growth, Paving Way for Larger, Higher-Quality Wafers - Novel Crystal Technology, Inc. — novelcrystal.co.jp [Текст]. — [дата обращения: 19.01.2025]. https://www.novelcrystal.co.jp/eng/2023/2340/.

41. Growth of bulk β-Ga_2O_3 crystals from melt without precious-metal crucible by pulling from a cold container [Текст] / A. Yoshikawa [и др.] // Scientific Reports. — 2024. — Июнь. — Т. 14, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/s41598-024-65420-7.

42. High quality β-Ga_2O_3 bulk crystals, grown by edge-defined film-fed growth method: Growth features, structural, and thermal properties [Текст] / D. A. Bauman [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2023. — Июль. — Т. 41, № 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/6.0002644.

43. Enhancing the perfection of bulk (100) β-Ga_2O_3 crystals grown by Czochralski method [Текст] / P. Butenko [и др.] // Journal of Crystal Growth. — 2024. — Март. — Т. 630. — С. 127597. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127597.

44. Trap States and Carrier Diffusion in Czochralski (100) Single Crystal β-Ga_2O_3 [Текст] / V. I. Nikolaev [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2024. — Янв. — Т. 13, № 1. — С. 015003. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/ad1bda.

45. Trap States in p-NiO/n-Ga_2O_3 Heterojunctions on Czochralski β-Ga_2O_3 Crystals [Текст] / V. I. Nikolaev [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2024. — Дек. — Т. 13, № 12. — С. 123004. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/ad9ace.

46. Gallium Oxide: Materials Properties, Crystal Growth, and Devices [Текст]. — Springer International Publishing, 2020. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-37153-1.

47. Adsorption-controlled growth of Ga_2O_3 by suboxide molecular-beam epitaxy [Текст] / P. Vogt [и др.] // APL Materials. — 2021. — Март. — Т. 9, № 3. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0035469.

48. Epitaxial Nd-doped α-$(Al_{1-x}Ga_x)_2O_3$ films on sapphire for solid-state waveguide lasers [Текст] / R. Kumaran [и др.] // Optics Letters. — 2010. — Нояб. — Т. 35, № 22. — С. 3793. — URL: http://dx.doi.org/10.1364/OL.35.003793.

49. Tin-Assisted Synthesis of ε-Ga_2O_3 by Molecular Beam Epitaxy [Текст] / M. Kracht [и др.] // Physical Review Applied. — 2017. — Нояб. — Т. 8, № 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.054002.

50. Epitaxial growth of γ-$(Al_xG_{1-x})_2O_3$ alloy films for band-gap engineering [Текст] / T. Oshima [и др.] // Applied Physics Express. — 2017. — Апр. — Т. 10, № 5. — С. 051104. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/APEX.10.051104.

51. Fabrication of coherent γ-Al_2O_3/Ga_2O_3 superlattices on $MgAl_2O_4$ substrates [Текст] / Y. Kato [и др.] // Applied Physics Express. — 2019. — Май. — Т. 12, № 6. — С. 065503. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/1882-0786/ab2196.

52. Low temperature electron mobility exceeding 104 $cm^2/(V\text{-}s)$ in MOCVD grown β-Ga_2O_3 [Текст] / F. Alema [и др.] // APL Materials. — 2019. — Дек. — Т. 7, № 12. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5132954.

53. MOCVD grown epitaxial β-Ga_2O_3 thin film with an electron mobility of 176 $cm^2/(V\text{-}s)$ at room temperature [Текст] / Y. Zhang [и др.] // APL Materials. — 2018. — Дек. — Т. 7, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5058059.

54. Probing Charge Transport and Background Doping in Metal-Organic Chemical Vapor Deposition-Grown (010) β-Ga_2O_3 [Текст] / Z. Feng [и др.] // physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. — 2020. — Июнь. — Т. 14, № 8. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/pssr.202000145.

55. Silane-Mediated Expansion of Domains in Si-Doped κ-Ga_2O_3 Epitaxy and its Impact on the In-Plane Electronic Conduction [Текст] / P. Mazzolini [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2022. — Нояб. — Т. 33, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202207821.

56. *Kaneko, K.* A power device material of corundum-structured α-Ga_2O_3 fabricated by MIST EPITAXY® technique [Текст] / K. Kaneko, S. Fujita, T. Hitora // Japanese Journal of Applied Physics. — 2018. — Янв. — Т. 57, 2S2. — 02CB18. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.57.02CB18.

57. Evolution of corundum-structured III-oxide semiconductors: Growth, properties, and devices [Текст] / S. Fujita [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2016. — Нояб. — Т. 55, № 12. — 1202A3. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.1202A3.

58. Epitaxial Growth of Ga_2O_3: A Review [Текст] / I. Rahaman [и др.] // Materials. — 2024. — Авг. — Т. 17, № 17. — С. 4261. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/ma17174261.

59. Homoepitaxial growth of Ge doped β-gallium oxide thin films by mist chemical vapor deposition [Текст] / T. Ogawa [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2023. — Апр. — Т. 62, SF. — SF1016. — URL: http://dx.doi.org/10.35848/1347-4065/acba25.

60. High conductivity of n-type β-Ga_2O_3(010) thin films achieved through Si doping by mist chemical vapor deposition [Текст] / S. Hosaka [и др.] // AIP Advances. — 2024. — Янв. — Т. 14, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0182448.

61. Electrical Properties of Sn-Doped α-Ga_2O_3 Films on m-Plane Sapphire Substrates Grown by Mist Chemical Vapor Deposition [Текст] / K. Akaiwa [и др.] // physica status solidi (a). — 2020. — Янв. — Т. 217, № 3. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201900632.

62. *Khalid, S.* Electronic properties of corundum-like Ir_2O_3 and Ir_2O_3-Ga_2O_3 alloys [Текст] / S. Khalid, A. Janotti // Applied Physics Letters. — 2024. — Нояб. — Т. 125, № 20. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0232445.

63. FLOSFIA and JSR progress toward practical use of the world's first P-type semiconductor, Iridium Gallium Oxide [Текст]. — [дата обращения: 28.01.2025]. https://flosfia.com/struct/wp-content/uploads/FLOSFIA-and-JSR-progress-toward-practical-use-of-the-worlds-first-P-type-...-Oxide.pdf.

64. Epitaxial growth of γ-Ga_2O_3 films by mist chemical vapor deposition [Текст] / T. Oshima [и др.] // Journal of Crystal Growth. — 2012. — Нояб. — Т. 359. — С. 60—63. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.08.025.

65. *Oshima, Y.* Halide vapor phase epitaxy of twin-free α-Ga_2O_3 on sapphire (0001) substrates [Текст] / Y. Oshima, E. G. Víllora, K. Shimamura // Applied Physics Express. — 2015. — Апр. — Т. 8, № 5. — С. 055501. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.055501.

66. Deep trap spectra of Sn-doped α-Ga_2O_3 grown by halide vapor phase epitaxy on sapphire [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // APL Materials. — 2019. — Май. — Т. 7, № 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5094787.

67. Electrical and Structural Properties of Two-Inch Diameter (0001) α-Ga_2O_3 Films Doped with Sn and Grown by Halide Epitaxy [Текст] / V. I. Nikolaev [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2022. — Нояб. — Т. 11, № 11. — С. 115002. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/AC9EDB.

68. Epitaxial lateral overgrowth of α-Ga_2O_3 by halide vapor phase epitaxy [Текст] / Y. Oshima [и др.] // APL Materials. — 2018. — Дек. — Т. 7, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5051058.

69. Structural and electrical properties of thick κ-Ga_2O_3 grown on GaN/sapphire templates [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // APL Materials. — 2022. — Июнь. — Т. 10, № 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0091653.

70. *Kröger, F. A.* Defect Thermodynamics-Historical [Текст] / F. A. Kröger // Defects and Transport in Oxides / под ред. M. S. Seltzer, R. I. Jaffee. — Boston, MA : Springer US, 1974. — С. 3—24. — URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8723-1_1.

71. *Böer, K. W.* Semiconductor Physics [Текст] / K. W. Böer, U. W. Pohl. — Springer International Publishing, 2023.

72. Electric field dependence of major electron trap emission in bulk β-Ga_2O_3: Poole–Frenkel effect versus phonon-assisted tunneling [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2020. — Июнь. — Т. 53, № 30. — С. 304001. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/AB87C1.

73. *Bourgoin, J.* Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects [Текст] / J. Bourgoin, M. Lannoo. — Springer Berlin Heidelberg, 1983. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-81832-5.

74. *Alkauskas, A.* First-principles theory of nonradiative carrier capture via multiphonon emission [Текст] / A. Alkauskas, Q. Yan, C. G. Van de Walle // Physical Review B. — 2014. — Авг. — Т. 90, № 7. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.075202.

75. *A. M., C.* Теория дефектов в твердых телах. Т1 [Текст] / С. А. М. — М.: Мир, 02.1978.

76. *Walukiewicz, W.* Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors [Текст] / W. Walukiewicz // Physica B: Condensed Matter. — 2001. — Янв. — Т. 302/303. — С. 123—134. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00417-3.

77. *Zunger, A.* Practical doping principles [Текст] / A. Zunger // Applied Physics Letters. — 2003. — Июль. — Т. 83, № 1. — С. 57—59. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1584074.

78. *Hamaguchi, C.* Wannier Function and Effective Mass Approximation [Текст] / C. Hamaguchi // Basic Semiconductor Physics. — Springer International Publishing, 2023. — С. 129—155. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-031-25511-3_3.

79. Electrical properties of β-Ga_2O_3 single crystals grown by the Czochralski method [Текст] / K. Irmscher [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2011. — Сент. — Т. 110, № 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.3642962.

80. Donors and deep acceptors in β-Ga_2O_3 [Текст] / A. T. Neal [и др.] // Applied Physics Letters. — 2018. — Авг. — Т. 113, № 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5034474.

81. *Parisini, A.* Analysis of the scattering mechanisms controlling electron mobility in β-Ga_2O_3 crystals [Текст] / A. Parisini, R. Fornari // Semiconductor Science and Technology. — 2016. — Февр. — Т. 31, № 3. — С. 035023. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/3/035023.

82. Highly conductive homoepitaxial Si-doped Ga_2O_3 films on (010) β-Ga_2O_3 by pulsed laser deposition [Текст] / K. D. Leedy [и др.] // Applied Physics Letters. — 2017. — Июль. — Т. 111, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.4991363.

83. Discovery of New Polymorphs of Gallium Oxides with Particle Swarm Optimization-Based Structure Searches [Текст] / X. Wang [и др.] // Advanced Electronic Materials. — 2020. — Май. — Т. 6, № 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/aelm.202000119.

84. Electrical properties of p-type Zn:Ga_2O_3 thin films [Текст] / E. Chikoidze [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2022. — Май. — Т. 40, № 4. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/6.0001766.

85. P-type β-gallium oxide: A new perspective for power and optoelectronic devices [Текст] / E. Chikoidze [и др.] // Materials Today Physics. — 2017. — Дек. — Т. 3. — С. 118—126. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.10.002.

86. *Park, J.* First Principles Calculation of Band Offsets and Defect Energy Levels in Al_2O_3/β-Ga_2O_3 Interface Structures with Point Defects [Текст] / J. Park, S.-M. Hong // JOURNAL OF SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY AND SCIENCE. — 2019. — Авг. — Т. 19, № 4. — С. 413—425. — URL: http://dx.doi.org/10.5573/JSTS.2019.19.4.413.

87. *Varley, J. B.* Dopants in β-Ga_2O_3: From Theory to Experiments [Текст] / J. B. Varley, C. G. Van de Walle, E. Farzana // Ultrawide Bandgap β-Ga_2O_3 Semiconductor. — AIP Publishing, 2023. — С. 1—26. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/9780735425033_006.

88. Energetics and electronic structure of native point defects in α-Ga_2O_3 [Текст] / T. Kobayashi [и др.] // Applied Physics Express. — 2019. — Авг. — Т. 12, № 9. — С. 091001. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/1882-0786/ab3763.

89. Engineering shallow and deep level defects in κ-Ga_2O_3 thin films: comparing metal-organic vapour phase epitaxy to molecular beam epitaxy and the effect of annealing treatments [Текст] / P. Mazzolini [и др.] // Materials Today Physics. —

2024. — Июнь. — Т. 45. — С. 101463. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.mtphys.2024.101463.

90. Defect level in κ-Ga_2O_3 revealed by thermal admittance spectroscopy [Текст] / A. Langørgen [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2023. — Июль. — Т. 134, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0150994.

91. Impact of Hydrogen Plasma on Electrical Properties and Deep Trap Spectra in Ga_2O_3 Polymorphs [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Crystals. — 2023. — Сент. — Т. 13, № 9. — С. 1400. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/cryst13091400.

92. Chemical manipulation of hydrogen induced high p-type and n-type conductivity in Ga_2O_3 [Текст] / M. M. Islam [и др.] // Scientific Reports. — 2020. — Апр. — Т. 10, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-62948-2.

93. Analysis of the dependence of critical electric field on semiconductor bandgap [Текст] / O. Slobodyan [и др.] // Journal of Materials Research. — 2022. — Февр. — Т. 37, № 4. — С. 849—865.

94. *Ghosh, K.* Ab initio velocity-field curves in monoclinic β-Ga_2O_3 [Текст] / K. Ghosh, U. Singisetti // Journal of Applied Physics. — 2017. — Июль. — Т. 122, № 3. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.4986174.

95. *Baliga, B. J.* Fundamentals of Power Semiconductor Devices [Текст] / B. J. Baliga. — Springer International Publishing, 2019. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-93988-9.

96. *Johnson, E.* Physical limitations on frequency and power parameters of transistors [Текст] / E. Johnson // IRE International Convention Record. Т. 13. — Institute of Electrical, Electronics Engineers, 1966. — С. 27—34. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/IRECON.1965.1147520.

97. *Huang, A.* New Unipolar Switching Power Device Figures of Merit [Текст] / A. Huang // IEEE Electron Device Letters. — 2004. — Май. — Т. 25, № 5. — С. 298—301. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2004.826533.

98. *Sze, S.* Physics of Semiconductor Devices [Текст] / S. Sze, K. K. Ng. — Wiley, 04.2006. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/0470068329.

99. *Werner, J. H.* Barrier inhomogeneities at Schottky contacts [Текст] / J. H. Werner, H. H. Güttler // Journal of Applied Physics. — 1991. — Февр. — Т. 69, № 3. — С. 1522—1533. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.347243.

100. *Lyle, L. A. M.* Critical review of Ohmic and Schottky contacts to β-Ga_2O_3 [Текст] / L. A. M. Lyle // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2022. — Нояб. — Т. 40, № 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/6.0002144.

101. Very High Parallel-Plane Surface Electric Field of 4.3 MV/cm in Ga_2O_3 Schottky Barrier Diodes with PtOx Contacts [Текст] / D. Saraswat [и др.] // 2020 Device Research Conference (DRC). — IEEE, 06.2020. — С. 1—2. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/DRC50226.2020.9135177.

102. Reproducible NiO/Ga_2O_3 Vertical Rectifiers with Breakdown Voltage 8 kV [Текст] / J.-S. Li [и др.] // Crystals. — 2023. — Май. — Т. 13, № 6. — С. 886. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/cryst13060886.

103. Leakage Current by Poole–Frenkel Emission in Pt Schottky Contacts on β-Ga_2O_3 Grown by Edge-Defined Film-Fed Growth [Текст] / L. Zhou [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2019. — Т. 8, № 7. — Q3054—Q3057. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2.0111907jss.

104. Investigation of temperature dependent electrical characteristics on Au/Ni/β-Ga_2O_3 Schottky diodes [Текст] / A. Li [и др.] // Superlattices and Microstructures. — 2018. — Июль. — Т. 119. — С. 212—217. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2018.04.045.

105. Trap-assisted tunneling in type II Ag_2O/β-Ga_2O_3 self-powered solar blind photodetector [Текст] / M. Labed [и др.] // Sensors and Actuators A: Physical. — 2024. — Июль. — Т. 372. — С. 115368. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2024.115368.

106. High-voltage vertical Ga_2O_3 power rectifiers operational at high temperatures up to 600K [Текст] / B. Wang [и др.] // Applied Physics Letters. — 2019. — Дек. — Т. 115, № 26. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5132818.

107. Fast switching Ga_2O_3 Schottky barrier power diode with beveled-mesa and $BaTiO_3$ field plate edge termination [Текст] / N. Sun [и др.] // Applied Physics Letters. — 2024. — Окт. — Т. 125, № 17. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0231974.

108. *Stampfer, B.* Trap Assisted Tunneling and band interaction using the non-radiative multi phonon model [Текст] : PhD thesis / Stampfer Bernhard. — 2016. — URL: https://repositum.tuwien.at/handle/20.500.12708/2171.

109. *Houng, M. P.* Current transport mechanism in trapped oxides: A generalized trap-assisted tunneling model [Текст] / M. P. Houng, Y. H. Wang, W. J. Chang // Journal of Applied Physics. — 1999. — Авг. — Т. 86, № 3. — С. 1488—1491. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.370918.

110. Low-frequency noise and performance of GaN p-n junction photodetectors [Текст] / D. V. Kuksenkov [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1998. — Февр. — Т. 83, № 4. — С. 2142—2146. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.366950.

111. Schottky barrier diode based on β-Ga_2O_3 (100) single crystal substrate and its temperature-dependent electrical characteristics [Текст] / Q. He [и др.] // Applied Physics Letters. — 2017. — Февр. — Т. 110, № 9. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.4977766.

112. Electrical behavior of β-Ga_2O_3 Schottky diodes with different Schottky metals [Текст] / Y. Yao [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. — 2017. — Май. — Т. 35, № 3. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/1.4980042.

113. *Bae, J.* Contacting Mechanically Exfoliated β-Ga_2O_3 Nanobelts for (Opto)electronic Device Applications [Текст] / J. Bae, H.-Y. Kim, J. Kim // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2016. — Окт. — Т. 6, № 2. — Q3045—Q3048. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2.0091702jss.

114. *Kachhawa, P.* Gallium Oxide-Based Field Effect Transistors [Текст] / P. Kachhawa, S. Masiul Islam, N. Chaturvedi // physica status solidi (a). — 2024. — Июль. — Т. 221, № 16. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/pssa.202400400.

115. Deep level defect states in β-, α-, and ε-Ga_2O_3 crystals and films: Impact on device performance [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2022. — Февр. — Т. 40, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/6.0001701.

116. Electrical conductivity of In_2O_3 and Ga_2O_3 after low temperature ion irradiation; implications for instrinsic defect formation and charge neutrality level [Текст] / L. Vines [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2017. — Дек. — Т. 30, № 2. — С. 025502. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa9e2a.

117. Transition from electron accumulation to depletion at β-Ga_2O_3 surfaces: The role of hydrogen and the charge neutrality level [Текст] / J. E. N. Swallow [и др.] // APL Materials. — 2019. — Февр. — Т. 7, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5054091.

118. *Sharma, P.* Electric field management in β-Ga_2O_3 vertical Schottky diodes using high-k bismuth zinc niobium oxide [Текст] / P. Sharma, Y. Parasubotu, S. Lodha // Applied Physics Letters. — 2024. — Дек. — Т. 125, № 24. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0240375.

119. Three-step field-plated β-Ga_2O_3 Schottky barrier diodes and heterojunction diodes with sub-1 V turn-on and kilovolt-class breakdown [Текст] / A. Gilankar [и др.] // Applied Physics Express. — 2024. — Апр. — Т. 17, № 4. — С. 046501. — URL: http://dx.doi.org/10.35848/1882-0786/ad36ab.

120. Killer defect responsible for reverse leakage current in halide vapor phase epitaxial (011) β-Ga_2O_3 Schottky barrier diodes investigated via ultrahigh sensitive emission microscopy and synchrotron x-ray topography [Текст] / S. Sdoeung [и др.] // Applied Physics Letters. — 2023. — Сент. — Т. 123, № 12. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0170398.

121. Ge doping of α-Ga_2O_3 thin films via mist chemical vapor deposition and their application in Schottky barrier diodes [Текст] / T. Wakamatsu [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2024. — Апр. — Т. 135, № 15. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0207432.

122. Low-pressure CVD-grown β-Ga_2O_3 bevel-field-plated Schottky barrier diodes [Текст] / C. Joishi [и др.] // Applied Physics Express. — 2018. — Февр. — Т. 11, № 3. — С. 031101. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/APEX.11.031101.

123. β-Ga_2O_3 Field Plate Schottky Barrier Diode With Superb Reverse Recovery for High-Efficiency DC–DC Converter [Текст] / W. Guo [и др.] // IEEE Journal of the Electron Devices Society. — 2022. — Т. 10. — С. 933—941. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/JEDS.2022.3212368.

124. First Demonstration of Ga_2O_3 Trench MOS-Type Schottky Barrier Diodes [Текст] / K. Sasaki [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2017. — Июнь. — Т. 38, № 6. — С. 783—785. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2017.2696986.

125. Schottky barrier diodes of corundum-structured gallium oxide showing on-resistance of 0.1 mΩ· cm^2 grown by MIST EPITAXY [Текст] / M. Oda [и др.] // Applied Physics Express. — 2016. — Янв. — Т. 9, № 2. — С. 021101. — URL: http://dx.doi.org/10.7567/APEX.9.021101.

126. High-k Oxide Field-Plated Vertical (001) β-Ga_2O_3Schottky Barrier Diode With Baliga's Figure of Merit Over 1 GW/cm^2 [Текст] / S. Roy [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2021. — Авг. — Т. 42, № 8. — С. 1140—1143. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2021.3089945.

127. 2.1 kV (001)- β-Ga_2O_3 vertical Schottky barrier diode with high-k oxide field plate [Текст] / S. Roy [и др.] // Applied Physics Letters. — 2023. — Апр. — Т. 122, № 15. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0137935.

128. β-Ga_2O_3 vertical heterojunction barrier Schottky diodes terminated with p-NiO field limiting rings [Текст] / H. H. Gong [и др.] // Applied Physics Letters. — 2021. — Май. — Т. 118, № 20. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0050919.

129. 1-kV vertical Ga_2O_3 field-plated Schottky barrier diodes [Текст] / K. Konishi [и др.] // Applied Physics Letters. — 2017. — Март. — Т. 110, № 10. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.4977857.

130. β-Ga_2O_3 trench Schottky diodes by low-damage Ga-atomic beam etching [Текст] / S. Dhara [и др.] // Applied Physics Letters. — 2023. — Июль. — Т. 123, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0151808.

131. Vertical Ga_2O_3 Schottky Barrier Diodes With Guard Ring Formed by Nitrogen-Ion Implantation [Текст] / C.-H. Lin [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2019. — Сент. — Т. 40, № 9. — С. 1487—1490. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2019.2927790.

132. Vertical β-Ga_2O_3 Schottky barrier diodes with trench staircase field plate [Текст] / S. Kumar [и др.] // Applied Physics Express. — 2022. — Апр. — Т. 15, № 5. — С. 054001. — URL: http://dx.doi.org/10.35848/1882-0786/ac620b.

133. Selective High-Resistance Zones Formed by Oxygen Annealing for β-Ga_2O_3 Schottky Diode Applications [Текст] / Q. He [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2022. — Нояб. — Т. 43, № 11. — С. 1933—1936. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2022.3205326.

134. Field-Plated Ga_2O_3 Trench Schottky Barrier Diodes With a $BV^2/R_{on,sp}$ of up to 0.95 GW/cm^2 [Текст] / W. Li [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2020. — Янв. — Т. 41, № 1. — С. 107—110. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2019.2953559.

135. β-Ga_2O_3 Schottky barrier diodes with 4.1 MV/cm field strength by deep plasma etching field-termination [Текст] / S. Dhara [и др.] // Applied Physics Letters. — 2022. — Нояб. — Т. 121, № 20. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0123284.

136. *Taboada Vasquez, J. M.* A Review of Vertical Ga_2O_3 Diodes: From Fabrication to Performance Optimization and Future Outlooks [Текст] / J. M. Taboada Vasquez, X. Li // physica status solidi (b). — 2025. — Март. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/pssb.202400635.

137. 1.95-kV Beveled-Mesa NiO/β-Ga_2O_3 Heterojunction Diode With 98.5% Conversion Efficiency and Over Million-Times Overvoltage Ruggedness [Текст] / F. Zhou [и др.] // IEEE Transactions on Power Electronics. — 2022. — Февр. — Т. 37, № 2. — С. 1223—1227. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/TPEL.2021.3108780.

138. Optimization of CuO_x/Ga_2O_3 Heterojunction Diodes for High-Voltage Power Electronics [Текст] / X. Wang [и др.] // Nanomaterials. — 2025. — Янв. — Т. 15, № 2. — С. 87. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/nano15020087.

139. 2.7 kV Low Leakage Vertical PtO_x/β-Ga_2O_3 Schottky Barrier Diodes With Self-Aligned Mesa Termination [Текст] / Z. Han [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2023. — Окт. — Т. 44, № 10. — С. 1680—1683. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2023.3305389.

140. Thick κ(ε)-Ga_2O_3 Sn-doped Films Prepared by HVPE on GaN/Sapphire Templates and by ELOG on Sapphire [Текст] / V. Nikolaev [et al.] // Compound Semiconductor Week 2023 (CSW 2023). — 2023.

141. Effect of 1 MeV Protons Irradiation on Electrical Properties of 80-μm-thick κ-Ga_2O_3 Film Grown by HVPE on GaN/Sapphire Template [Текст] / A. Polyakov [et al.] // Compound Semiconductor Week 2023 (CSW 2023). — 2023.

142. Proton damage effects in double polymorph γ/β-Ga_2O_3 diodes [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Materials Chemistry C. — 2024. — Т. 12, № 3. — С. 1020—1029. — URL: http://dx.doi.org/10.1039/D3TC04171A.

143. Double-Barrier β-Ga_2O_3 Schottky Barrier Diode With Low Turn-on Voltage and Leakage Current [Текст] / W. Xiong [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2021. — Март. — Т. 42, № 3. — С. 430—433. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2021.3055349.

144. Heterojunction p-Cu_2O/n-Ga_2O_3 diode with high breakdown voltage [Текст] / T. Watahiki [и др.] // Applied Physics Letters. — 2017. — Нояб. — Т. 111, № 22. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.4998311.

145. Vertical PtO_x/Pt/β -Ga_2O_3 Schottky diodes with high permittivity dielectric field plate for low leakage and high breakdown voltage [Текст] / E. Farzana [и др.] // Applied Physics Letters. — 2023. — Нояб. — Т. 123, № 19. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0171876.

146. Breakdown up to 13.5 kV in NiO/β-Ga_2O_3 Vertical Heterojunction Rectifiers [Текст] / J.-S. Li [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2024. — Март. — Т. 13, № 3. — С. 035003. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/ad3457.

147. The Optimization of NiO Doping, Thickness, and Extension in kV-Class NiO/Ga_2O_3 Vertical Rectifiers [Текст] / C.-C. Chiang [и др.] // Crystals. — 2023. — Июль. — Т. 13, № 7. — С. 1124. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/cryst13071124.

148. High-Performance Depletion/Enhancement-ode β-Ga_2O_3 on Insulator (GOOI) Field-Effect Transistors With Record Drain Currents of 600/450 mA/mm [Текст] / H. Zhou [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2017. — Янв. — Т. 38, № 1. — С. 103—106. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2016.2635579.

149. 10-kV Lateral β-Ga_2O_3 MESFETs With B Ion Implanted Planar Isolation [Текст] / H. Liu [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2023. — Июль. — Т. 44, № 7. — С. 1048—1051. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2023.3279431.

150. Lateral 1.8 kV β-Ga_2O_3 MOSFET With 155 MW/cm^2 Power Figure of Merit [Текст] / K. Tetzner [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2019. — Сент. — Т. 40, № 9. — С. 1503—1506. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2019.2930189.

151. High-Mobility Tri-Gate β-Ga_2O_3 MESFETs With a Power Figure of Merit Over 0.9 GW/cm^2 [Текст] / A. Bhattacharyya [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2022. — Окт. — Т. 43, № 10. — С. 1637—1640. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2022.3196305.

152. Lateral β-Ga_2O_3 MOSFETs With High Power Figure of Merit of 277 MW/cm^2 [Текст] / Y. Lv [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2020. — Апр. — Т. 41, № 4. — С. 537—540. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2020.2974515.

153. A 800V β-Ga_2O_3 Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistor with High-Power Figure of Merit of Over 86.3 MW cm^{-2} [Текст] / Z. Feng [и др.] // physica status solidi (a). — 2019. — Авг. — Т. 216, № 20. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201900421.

154. Scaled T-Gate β-Ga_2O_3 MESFETs With 2.45 kV Breakdown and High Switching Figure of Merit [Текст] / D. M. Dryden [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2022. — Авг. — Т. 43, № 8. — С. 1307—1310. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2022.3182575.

155. Demonstration of the p-NiO_x/n-Ga_2O_3 Heterojunction Gate FETs and Diodes With $BV^2/R_{on,\,sp}$ Figures of Merit of 0.39 GW/cm^2 and 1.38 GW/cm^2 [Текст] / C. Wang [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2021. — Апр. — Т. 42, № 4. — С. 485—488. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2021.3062851.

156. Single and multi-fin normally-off Ga_2O_3 vertical transistors with a breakdown voltage over 2.6 kV [Текст] / W. Li [и др.] // 2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). — IEEE, 12.2019. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/IEDM19573.2019.8993526.

157. SnO/β-Ga_2O_3 heterojunction field-effect transistors and vertical p–n diodes [Текст] / K. Tetzner [и др.] // Applied Physics Letters. — 2022. — Март. — Т. 120, № 11. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0083032.

158. Editors' Choice Communication—A (001) β-Ga_2O_3 MOSFET with +2.9 V Threshold Voltage and HfO_2Gate Dielectric [Текст] / M. J. Tadjer [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2016. — Т. 5, № 9. — P468—P470. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2.0061609jss.

159. Hysteresis-free and μs-switching of D/E-modes Ga_2O_3 hetero-junction FETs with the $BV^2/R_{on,\,sp}$ of 0.74/0.28 GW/cm^2 [Текст] / C. Wang [и др.] // Applied Physics Letters. — 2022. — Март. — Т. 120, № 11. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0084804.

160. Demonstration of the β-Ga_2O_3 MOS-JFETs With Suppressed Gate Leakage Current and Large Gate Swing [Текст] / C. Wang [и др.] // IEEE Electron Device Letters. — 2023. — Март. — Т. 44, № 3. — С. 380—383. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/LED.2023.3237598.

161. A 2.8 kV Breakdown Voltage α-Ga_2O_3 MOSFET with Hybrid Schottky Drain Contact [Текст] / S. Y. Oh [и др.] // Micromachines. — 2024. — Янв. — Т. 15, № 1. — С. 133. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/mi15010133.

162. Heteroepitaxial α-Ga_2O_3 MOSFETs with a 2.3 kV breakdown voltage grown by halide vapor-phase epitaxy [Текст] / Y. J. Jeong [и др.] // Applied Physics Express. — 2022. — Июнь. — Т. 15, № 7. — С. 074001. — URL: http://dx.doi.org/10.35848/1882-0786/ac7431.

163. Ultraviolet antireflection coatings for use in silicon detector design [Текст] / E. T. Hamden [и др.] // Applied Optics. — 2011. — Июль. — Т. 50, № 21. — С. 4180. — URL: http://dx.doi.org/10.1364/AO.50.004180.

164. Huge photosensitivity gain combined with long photocurrent decay times in various polymorphs of Ga_2O_3: effects of carrier trapping with deep centers [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2024. — Нояб. — Т. 58, № 6. — С. 063002. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ad8e6e.

165. Observation of temperature-dependent capture cross section for main deep-levels in β-Ga_2O_3 [Текст] / A. A. Vasilev [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2024. — Июль. — Т. 136, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0209322.

166. *Lucovsky, G.* On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors [Текст] / G. Lucovsky // Solid State Communications. — 1965. — Сент. — Т. 3, № 9. — С. 299—302. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(65)90039-6.

167. *Marcinkevičius, S.* Ultrafast dynamics of hole self-localization in β-Ga_2O_3 [Текст] / S. Marcinkevičius, J. S. Speck // Applied Physics Letters. — 2020. — Март. — Т. 116, № 13. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0003682.

168. *Remple, C.* Photoluminescence and Raman mapping of β-Ga_2O_3 [Текст] / C. Remple, J. Huso, M. D. McCluskey // AIP Advances. — 2021. — Окт. — Т. 11, № 10. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0065618.

169. *Losee, D. L.* Admittance spectroscopy of impurity levels in Schottky barriers [Текст] / D. L. Losee // Journal of Applied Physics. — 1975. — Vol. 46, issue 5. — P. 2204—2214.

170. *Vincent, G.* Conductance and capacitance studies in GaP Schottky barriers [Текст] / G. Vincent, D. Bois, P. Pinard // Journal of Applied Physics. — 1975. — Dec. — Vol. 46, issue 12. — P. 5173—5178.

171. Admittance spectroscopy: A powerful characterization technique for semiconductor crystals—Application to ZnTe [Текст] / J. Pautrat [et al.] // Solid-State Electronics. — 1980. — Nov. — Vol. 23, issue 11. — P. 1159—1169.

172. *Берман, Л. С.* Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках [Текст] / Л. С. Берман, А. А. Лебедев. — Л. : Наука, 1981. — 176 с. — книга.

173. *Lang, D. V.* Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors [Текст] / D. V. Lang // Journal of Applied Physics. — 1974. — July. — Vol. 45, issue 7. — P. 3023—3032.

174. *Moll, M.* Radiation Damage in Silicon Particle Detectors [Текст] : PhD thesis / Moll Michael. — Hamburg, Germany : Universitat Hamburg, 1999.

175. On the possible nature of deep centers in Ga_2O_3 [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2023. — Янв. — Т. 41, № 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/6.0002307.

176. *Provencher, S. W.* A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations [Текст] / S. W. Provencher // Computer Physics Communications. — 1982. — Т. 27, № 3. — С. 213—227. — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010465582901734.

177. *Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ.* Программа анализа данных релаксационной спектроскопии глубоких уровней методом обратного преобразования Лапласа [Текст] / **Васильев А. А.** ; НИТУ МИСИС. — № 2022668164 ; заявл. 04.10.2022 ; опубл. 23.09.2022, 2022668164 (Рос. Федерация).

178. *А.Н., Т.* Методы решения некорректных задач [Текст] / Т. А.Н., А. В.Я. — М. : Наука, 1974.

179. *Hansen, P. C.* The L-curve and its use in the numerical treatment of inverse problems [Текст] / P. C. Hansen //. Vol. 35. Issue 1. — WIT Press, 2001. — P. 1—24.

180. *Istratov, A. A.* Exponential analysis in physical phenomena [Текст] / A. A. Istratov, O. F. Vyvenko // Review of Scientific Instruments. — 1999. — Vol. 70, issue 2. — P. 1233—1257.

181. *Chantre, A.* Deep-level optical spectroscopy in GaAs [Текст] / A. Chantre, G. Vincent, D. Bois // Physical Review B. — 1981. — Май. — Т. 23, № 10. — С. 5335—5359. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5335.

182. *Look, D. C.* Chapter 2 The Electrical and Photoelectronic Properties of Semi-Insulating GaAs [Текст] / D. C. Look //. Т. 19 / под ред. R. Willardson, A. C. Beer. — Elsevier, 1983. — С. 75—170. — (Semiconductors and Semimetals). — URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0080878408602756.

183. Thermal and optical emission and capture rates and cross sections of electrons and holes at imperfection centers in semiconductors from photo and dark junction current and capacitance experiments [Текст] / C. Sah [и др.] // Solid-State Electronics. — 1970. — Июнь. — Т. 13, вып. 6. — С. 759—788.

184. *Sato, S.* Measurements of the Thermal-Emission Rates of Electrons and Holes at the Gold Centers in Silicon Using the Small-Signal-Pulsed Field Effect [Текст] / S. Sato, C. T. Sah // Journal of Applied Physics. — 1970. — Сент. — Т. 41, вып. 10. — С. 4175—4181.

185. Defect States Determining Dynamic Trapping-Detrapping in β-Ga_2O_3 Field-Effect Transistors [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2019. — Янв. — Т. 8, вып. 7. — Q3013—Q3018.

186. Anisotropy of hydrogen plasma effects in bulk n-type β-Ga_2O_3 [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2020. — Май. — Т. 127, № 17. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5145277.

187. *Кочкова, А.* Исследование электрических характеристик и спектров глубоких центров в кристаллах и эпитаксиальных пленках β-Ga_2O_3 [Текст] : дис. канд. физ.-мат. наук: 1.3.11: защищена 19.06.2023: утв. 28.07.2023 / Кочкова Анастасия Ильинична / Кочкова Анастасия. — М. : НИТУ МИСИС, 2023. — URL: https://misis.ru/science/dissertations/2023/3681/.

188. Pulsed fast reactor neutron irradiation effects in Si doped n-type β-Ga_2O_3 [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2020. — Май. — Т. 53, № 27. — С. 274001. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/AB83C4.

189. Tamura Corporation β-Ga_2O_3 substrates [Текст]. — [дата обращения: 17.03.2025]. https://www.tamuracorp.com/products/gao/index.html.

190. *Marshall, W.* INTERACTIONS OF NEUTRONS WITH SOLIDS. [Текст] / W. Marshall, S. W. Lovesey // Comments Solid State Phys. 2: 88-92 (Aug-Sep 1969). — 1969. — Янв. — URL: https://www.osti.gov/biblio/4713800.

191. *Neng-ping, W.* Electronic stopping cross sections of energetic protons in solids [Текст] / W. Neng-ping, H. Yu-kun // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 1996. — Янв. — Т. 29, № 1. — С. 47—56. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/29/1/010.

192. Radiation Damage in the Ultra-Wide Bandgap Semiconductor Ga_2O_3 [Текст] / X. Xia [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2022. — Сент. — Т. 11, № 9. — С. 095001. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/ac8bf7.

193. Electric field dependence of major electron trap emission in bulk β-Ga_2O_3: Poole–Frenkel effect versus phonon-assisted tunneling [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2020. — Июнь. — Т. 53, № 30. — С. 304001. — URL: http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ab87c1.

194. *Makram-Ebeid, S.* Quantum model for phonon-assisted tunnel ionization of deep levels in a semiconductor [Текст] / S. Makram-Ebeid, M. Lannoo // Physical Review B. — 1982. — Май. — Т. 25, № 10. — С. 6406—6424. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.25.6406.

195. Influence of heat treatments in H2 and Ar on the E1 center in β-Ga_2O_3 [Текст] / A. Langørgen [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2022. — Март. — Т. 131, № 11. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0083861.

196. Ti- and Fe-related charge transition levels in β-Ga_2O_3 [Текст] / C. Zimmermann [и др.] // Applied Physics Letters. — 2020. — Февр. — Т. 116, № 7. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5139402.

197. Generation and metastability of deep level states in β-Ga_2O_3 exposed to reverse bias at elevated temperatures [Текст] / M. E. Ingebrigtsen [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2019. — Май. — Т. 125, № 18. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5088655.

198. Self-trapped hole and impurity-related broad luminescence in β-Ga_2O_3 [Текст] / Y. K. Frodason [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2020. — Февр. — Т. 127, № 7. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.5140742.

199. *Büscher, R.* Correlation of Zero-Field Splittings and Site Distortions. IX. Fe^{3+} and Cr^{3+} in β-Ga_2O_3 [Текст] / R. Büscher, G. Lehmann // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1987. — Янв. — Т. 42, № 1. — С. 67—71. — URL: http://dx.doi.org/10.1515/zna-1987-0111.

200. Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides [Текст] / J. B. Varley [и др.] // Physical Review B. — 2012. — Февр. — Т. 85, № 8. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.081109.

201. Mechanism for Long Photocurrent Time Constants in α-Ga_2O_3 UV Photodetectors [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2023. — Апр. — Т. 12, № 4. — С. 045002. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/acc900.

202. Creation of Shallow Donor States in Hydrogen Plasma Exposed Undoped α-Ga_2O_3 [Текст] / A. Polyakov [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2025. — Апр. — Т. 1026. — С. 180291. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.180291.

203. Transport and trap states in proton irradiated ultra-thick κ-Ga_2O_3 [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2023. — Апр. — Т. 41, № 3. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/6.0002673.

204. Epitaxial κ-Ga_2O_3/GaN heterostructure for high electron-mobility transistors [Текст] / H. Y. Kang [и др.] // Materials Today Physics. — 2023. — Февр. — Т. 31. — С. 101002. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101002.

205. The spontaneous polarization of In-doped κ-Ga_2O_3 by first-principles calculation [Текст] / F. Zhang [и др.] // AIP Advances. — 2022. — Окт. — Т. 12, № 10. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0103229.

206. Highly tunable, polarization-engineered two-dimensional electron gas in ε-$AlGaO_3$/ε-Ga_2O_3 heterostructures [Текст] / P. Ranga [и др.] // Applied Physics Express. — 2020. — Май. — Т. 13, № 6. — С. 061009. — URL: http://dx.doi.org/10.35848/1882-0786/ab9168.

207. In-plane orientation control of (001) κ-Ga_2O_3 by epitaxial lateral overgrowth through a geometrical natural selection mechanism [Текст] / Y. Oshima [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2020. — Окт. — Т. 59, № 11. — С. 115501. — URL: http://dx.doi.org/10.35848/1347-4065/abbc57.

208. Two-dimensional hole gas formation at the κ-Ga_2O_3 /AlN heterojunction interface [Текст] / A. Polyakov [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2023. — Март. — Т. 936. — С. 168315. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168315.

209. Proton irradiation Of Ga_2O_3 Schottky diodes and NiO/Ga_2O_3 heterojunctions [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Scientific Reports. — 2024. — Нояб. — Т. 14, № 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/S41598-024-78531-Y.

210. Nickel vacancy acceptor in nickel oxide: Doping beyond thermodynamic equilibrium [Текст] / R. Karsthof [и др.] // Physical Review Materials. — 2020. — Март. — Т. 4, № 3. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.034601.

211. Vacancy defects induced changes in the electronic and optical properties of NiO studied by spectroscopic ellipsometry and first-principles calculations [Текст] / K. O. Egbo [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2020. — Окт. — Т. 128, № 13. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0021650.

212. Efficient p-type doping of sputter-deposited NiO thin films with Li, Ag, and Cu acceptors [Текст] / K. O. Egbo [и др.] // Physical Review Materials. — 2020. — Окт. — Т. 4, № 10. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.104603.

213. *Ahamed, A.* Analytical Model of Band-to-Band Tunneling in ATLAS-TFET [Текст] / A. Ahamed, N. J. Ananna, Q. D. Khosru // 2020 IEEE Region 10 Symposium (TENSYMP). — IEEE, 2020. — С. 572—575. — URL: http://dx.doi.org/10.1109/TENSYMP50017.2020.9230934.

214. An innovative band-to-band tunneling analytical model and implications in compact modeling of tunneling-based devices [Текст] / L. De Michielis [и др.] // Applied Physics Letters. — 2013. — Сент. — Т. 103, № 12. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.4821100.

215. Tuning electrical properties in Ga_2O_3 polymorphs induced with ion beams [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2023. — Март. — Т. 133, № 9. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/5.0133181.

216. Evolution of β-Ga_2O_3 to γ-Ga_2O_3 solid-solution epitaxial films after high-temperature annealing [Текст] / K. Jiang [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2023. — Окт. — Т. 41, № 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/6.0002962.

217. Defect States Determining Dynamic Trapping-Detrapping in β-Ga_2O_3 Field-Effect Transistors [Текст] / A. Y. Polyakov [и др.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2019. — Т. 8, № 7. — Q3013—Q3018. — URL: http://dx.doi.org/10.1149/2.0031907jss.

218. Polarization Effects in Semiconductors [Текст]. — Springer US, 2008. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-68319-5.

219. Insulated Gate Nitride-Based Field Effect Transistors [Текст] / M. Shur [и др.] // Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs. — Springer US, 2010. — С. 379—422. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-1547-4_13.

220. *Салех, Б.* Оптика и фотоника. Принципы и применения. Пер. с англ.: Учебное пособие. В 2 т. Т.2 [Текст] / Б. Салех, М. Тейх ; под ред. В. Л. Дербова. — Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2012. — 780 с.

Приложение А

Полный вывод уравнений для РСГУ

Предположим, барьер Шоттки n-типа с концентрацией мелких доноров N_D и концентрацией глубоких акцепторов N_t. Для такой структуры, уравнение Пуассона будет записываться следующим образом:

$$-\frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon_s}\left(N_D - n(x,t) - N_t + p_t(x,t)\right), \tag{A.1}$$

где $n(x,t)$ – концентрация свободных н.з., см$^{-3}$;

$p_t(x,t)$ – концентрация нейтральных акцепторов, см$^{-3}$.

Дважды интегрируя уравнение (А.1) с граничными условиями $V|_{x=w} = 0$ и $\partial V/\partial x|_{x=w} = 0$, получим следующее уравнение для потенциала $V(x,t)$:

$$V(x,t) = \frac{q}{\varepsilon_s}\int_0^l x\left(N_D - n(x,t) - N_t + p_t(x,t)\right)dx, \tag{A.2}$$

где l – точка в глубине квазинейтральной области структуры, см;

Из условий, что исследуемая структура держится на постоянном смещении ($\partial V/\partial t = 0$) на протяжении всего сбора данных релаксации, запишем (А.2) следующим образом, с учетом что концентрации N_D и N_t не зависят от времени:

$$\frac{d}{dt}\int_0^l x \cdot n(x,t)dx = \frac{d}{dt}\int_0^l x \cdot p_t(x,t)dx. \tag{A.3}$$

С учетом того, что концентрация свободных н.з. внутри области пространственного заряда равна $n \approx 0$, а в квазинейтральной области она будет $n \approx N_D - N_t$, то левая часть уравнения (А.3) перепишется:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\int_0^l x \cdot n(x,t)dx &= \frac{d}{dt}\left(\int_0^{w(t)} x \cdot n(x,t)dx + \int_{w(t)}^l x \cdot n(x,t)dx\right),\\ &= 0 - w(t)(N_D - N_t)\frac{dw(t)}{dt}.\end{aligned} \tag{A.4}$$

Для правой части уравнения (A.3) раскроем $p_t(x,t) = p_t(x,t=0) - \Delta p_t(x,t)$, где $\Delta p_t(x,t)$ содержит информацию о выбросе н.з. с глубокого центра, а $p_t(x,t=0)$ – стационарное значение заполненных глубоких акцепторов, и при больших концентрациях н.з. n и высоких коэффициентах захвата c_n, значение $p_t(x,t=0) \approx N_t$:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\int_0^l x\cdot p_t(x,t)dx &= \frac{d}{dt}\int_0^l x\left(N_t-\Delta p_t(x,t)\right)dx,\\ &= \int_0^l x\left(\frac{d}{dt}N_t-\frac{d}{dt}\Delta p_t(x,t)\right)dx,\\ &= -\frac{d}{dt}\int_0^l x\cdot\Delta p_t(x,t)dx.\end{aligned} \tag{A.5}$$

Собирая результаты из уравнений (A.4), (A.5) и (A.3) и интегрируя по t получаем:

$$\begin{aligned}-\int_0^t dt\left(w(t)(N_D-N_t)\frac{dw(t)}{dt}\right) &= -\int_0^t dt\left(\frac{d}{dt}\int_0^l x\cdot\Delta p_t(x,t)dx\right),\\ \int_{w_0}^{w(t)} w(t)(N_D-N_t)dw(t) &= \int_0^l x\cdot\Delta p_t(x,t)dx,\\ -\frac{N_D-N_t}{2}\left(w^2(t)-w_0^2\right) &= \int_0^l x\cdot\Delta p_t(x,t)dx.\end{aligned} \tag{A.6}$$

Записывая емкость как $C = \varepsilon_s A/w$, уравнение (A.6) перепишется следующим образом:

$$\frac{C^2(t)}{C_0^2}-1 = \frac{2}{(N_D-N_t)w^2(t)}\int_0^l x\cdot\Delta p_t(x,t)dx. \tag{A.7}$$

Допуская, что изменение емкости из-за выброса н.з. с ловушек намного меньше, чем стационарная емкость ($C(t) = C_0 + \Delta C(t)$, $C_0 \gg \Delta C(t)$), и интегрируя (A.7) в интервале от $(w_F - \lambda)$ до $(w(t) - \lambda)$, получаем знакомое уравнение для спектра РСГУ:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = -\frac{N_t}{2(N_D-N_t)}\cdot\frac{(w_R-\lambda)^2-(w_F-\lambda)^2}{w_R^2}. \tag{A.8}$$

Приложение Б

Опеределение температурной зависимости сечения захвата в β-Ga_2O_3

Оценить коэффициент захвата c_n для основных уровней, описанных в главе 3.1, возможно, используя различные времена заполнения в РСГУ. Но на практике такой эксперимент достаточно сложно реализовать, ведь времена заполнения должны составлять порядка нс ($\tau_p \approx (c_n \cdot n)^{-1} = (10^{-9} \cdot 10^{18})^{-1} = 1$нс).

Более простым способом является расчет сечения захвата на основе стандартных подходов РСГУ и АС, но эти методы не подходят для точных измерений сечения захвата, особенно с учетом его сильной температурной зависимости. Скорость эмиссии можно измерить, используя длинные и короткие окна для РСГУ, чтобы вычислить низкотемпературное и высокотемпературное сечение из графиков Аррениуса, но в этом случае невозможно разделить температурную зависимость предэкспоненциальной и экспоненциальной частей (50) с достаточной точностью, проводя всего один эксперимент. Но собрав достаточное количество данных на разных окнах, становится возможным оценить температурную зависимость сечения захвата, допустив захват по механизму электрон-фононного взаибодействия (см. главу 1.1.3.4).

Этот анализ [165] основан на данных РСГУ и АС, которые были собраны с 2017 года по настоящее время для глубоких уровней на большом количестве образцов β-Ga_2O_3. Исследуемые образцы β-Ga_2O_3 были получены из различных типов подложек, приобретенных у Tamura/Novel Crystals, Inc, Токио, Япония: β-Ga_2O_3 (-201) и (010) ориентированные пластины, выращенные методом Степанова (EFG), легированные Sn, непреднамеренно легированные пластины EFG (-201), (010) ориентированные пластины EFG, легированные Fe, и (001) ориентированные непреднамеренно легированные слои, выращенные методом Хлорид-гидридная газофазная эпитаксия (HVPE) на объемных подложках n^+-EFG, легированных Sn. Для выяснения наличия и происхождения электрически активных глубоких уровней в β-Ga_2O_3 использовались различные наборы обработок и облучений.

Выборка содержит 1242 некатегоризованные точки данных, каждая из которых соответствует одному измерению энергии активации (E_a^m) и сечения

захвата (σ_n^m) из графика Аррениуса по осях $\ln(e_n T^{-2})$ – $1/T$. Температура пика (T_{peak}) берется в наименьшем окне измерения и используется только для улучшения качества кластеризации данных (рисунок Б.1).

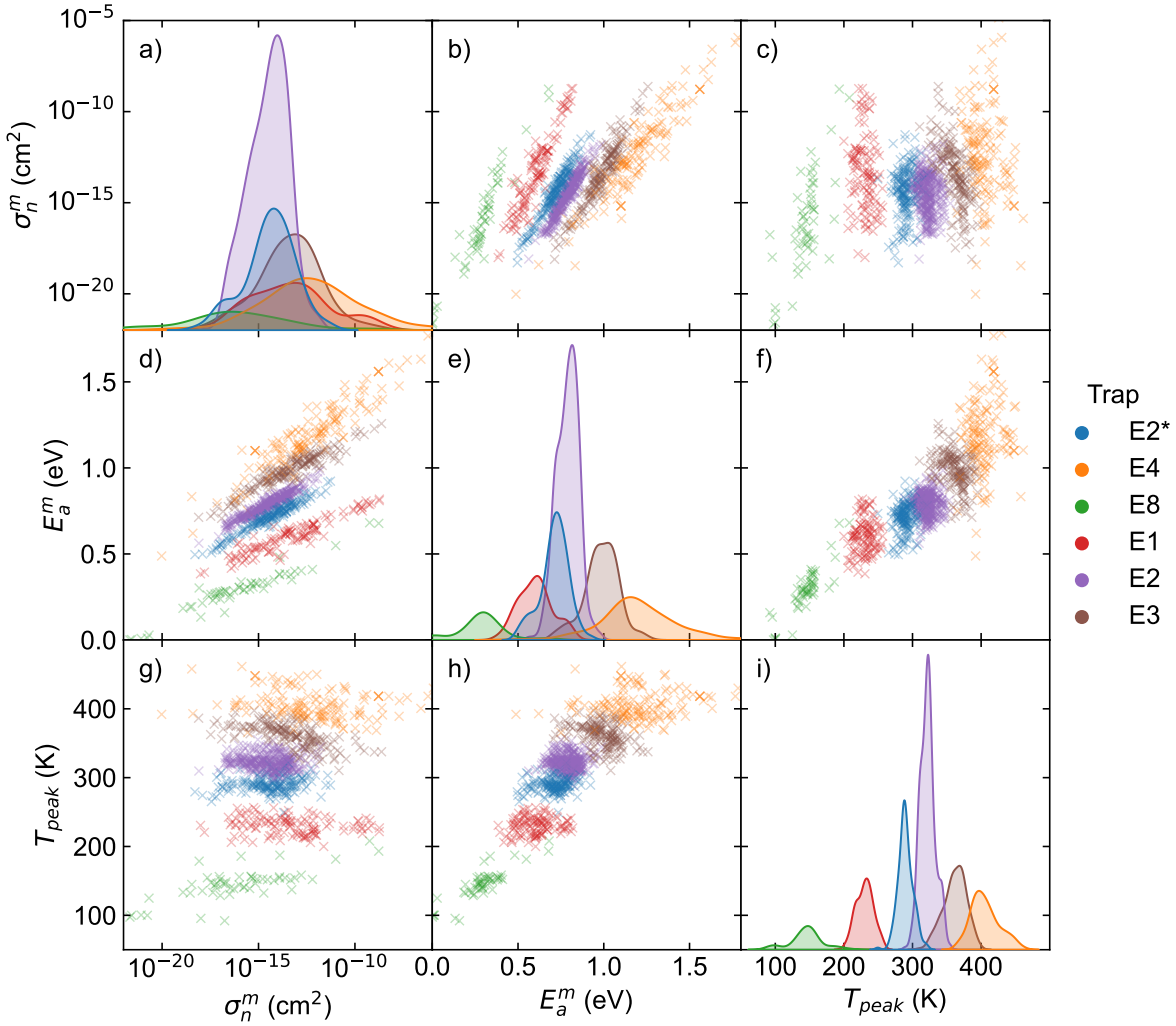


Рисунок Б.1 — График попарного распределения кластеризованных данных для основных глубоких уровней в β-Ga_2O_3. (a,e,i) - распределения экспериментальных параметров для кластеров ловушек. (b,c,f) и (d,g,h) - представляют те же данные и показывают корреляцию в пределах измеренных параметров. Эти графики демонстрируют отсутствие корреляции σ_n^m или E_a^m с T_{peak}, дисперсия которого определяется методологическими ограничениями. Однако σ_n^m существенно коррелирует с E_a^m, и это явление будет более подробно изучено в данном разделе

Уравнение (15) на низких и высоких температурах можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$c_n(T) = c_0 + c_1 e^{-E_b/kT}. \quad \text{(Б.1)}$$

И тогда сечение захвата будет:

$$\sigma_n(T) = c_n(T) / \langle v_{th} \rangle . \quad \text{(Б.2)}$$

Таким образом, температурная зависимость скорости эмиссии носителей, захваченных на глубоком уровне ($E_a = E(Q_i) - E(0)$, см. рисунок 17), будет иметь вид:

$$e_n(T) = \sigma_n(T) \gamma T^2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad \text{(Б.3)}$$

Поскольку данные по скорости эмиссии из эксперимента РСГУ/АС представлены графиком Аррениуса, нам необходимо аналитически вести температурную зависимость (Б.3) до тех пор, пока мы не будем готовы упростить уравнение для описания кореляции E_a^m и σ_n^m (рисунок Б.1b). График Аррениуса в осях $\ln(e_n T^{-2})$ – $1/T$ будет иметь вид:

$$\ln\left(e_n T^{-2}\right) = -\ln\langle v_{th}\rangle + \ln\gamma + \ln\left(c_0 + c_1 e^{-E_b/kT}\right) - \frac{E_a}{kT}. \quad \text{(Б.4)}$$

Т.к. измеряемая энергия активации E_a^m вычисляется из наклона касательной при температуре T в осях $\ln(e_n T^{-2})$ – $1/T$. Этот наклон в зависимости от температуры будет иметь вид:

$$\text{slope}(T) = \frac{d}{d(1/T)} \ln\left(e_n T^{-2}\right) = \frac{1}{2}T - \frac{E_b/k \cdot c_1}{c_0 e^{E_b/kT} + c_1} - \frac{E_a}{k}. \quad \text{(Б.5)}$$

И соответствующая отсечка ($\text{intercept}(x) = f(x) - x f'(x)$) касательной линии при температуре T, по которой вычисляется сечение захвата в осях в осях $\ln(e_n T^{-2})$ – $1/T$, будет иметь вид:

$$\text{intercept}(T) = -\ln\langle v_{th}\rangle + \ln\gamma + \ln\left(c_0 + c_1 e^{-\frac{E_b}{kT}}\right) - \frac{E_a}{kT} - \frac{1}{T} \cdot \text{slope(T)}. \quad \text{(Б.6)}$$

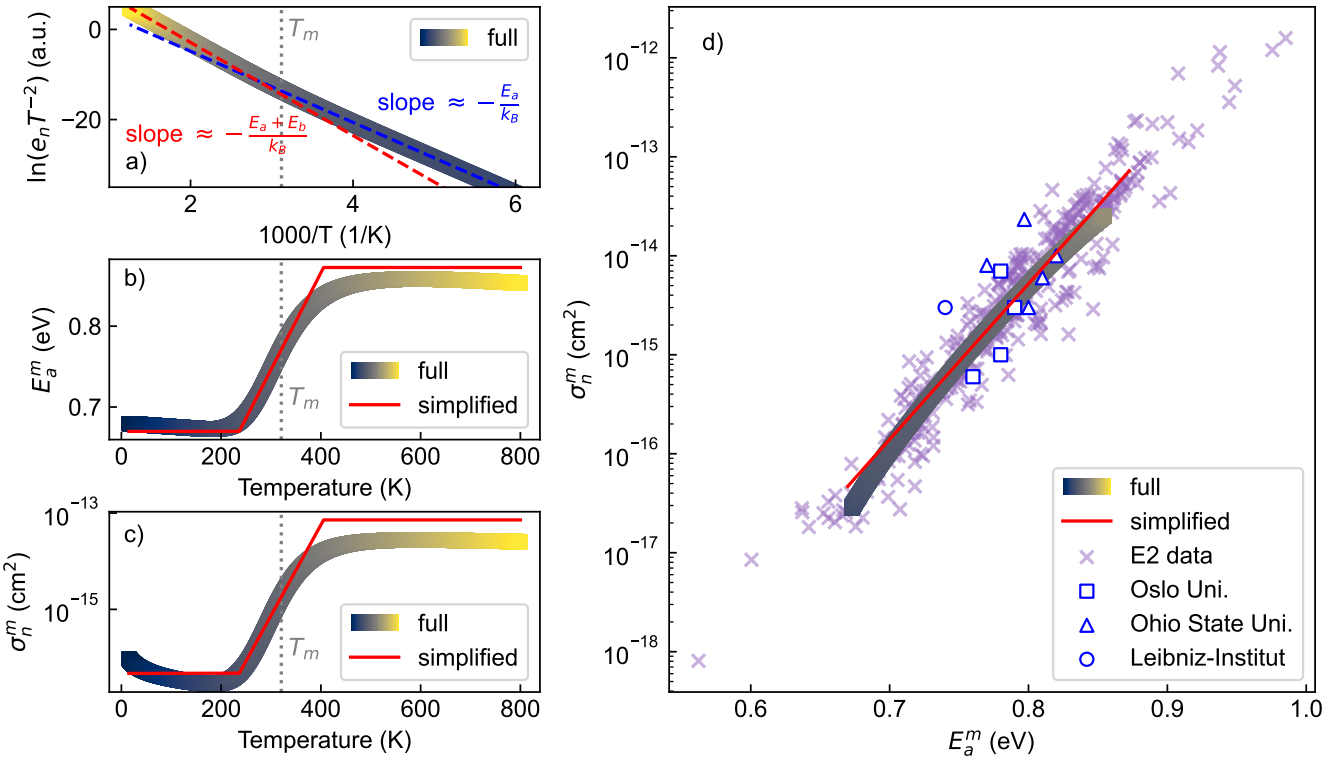


Рисунок Б.2 — (a) - полностью аналитический график Аррениуса, показывающий различные значения наклона при низкой и высокой температуре, (b) и (c) - E_a^m и σ_n^m, рассчитанные из графика Аррениуса в разных температурных областях, демонстрирующие ступенчатую температурную зависимость, и (d) - параметрический график σ_n^m и E_a^m с полной аналитической (градиентная линия) и упрощенной (красная линия) моделями на основе наших данных для уровня E2 (фиолетовые крестики) и данных других групп (синие символы).

В конечном итоге, значения E_a^m и σ_n^m, измеренные из наклона и отсечки в Аррениусовских координатах при некоторой температуре T будут:

$$E_a^m(T) = -\text{slope}(T) \cdot k, \tag{Б.7а}$$

$$\sigma_n^m(T) = \frac{\exp\left(\text{intercept}(T)\right)}{\gamma}. \tag{Б.7б}$$

Из (Б.5) и (Б.7а) хорошо видно, что E_a^m оказывается ступенчатой функцией (рис. Б.2b) от T с низкотемпературным и высокотемпературным плато, которые приблизительно равны E_a и $E_a + E_b$, со сдвигом, обусловленным наличием $-kT/2$ в $E_a^m(T)$. Более точные значения для нижней и верхней границ будут $(E_a - \Delta)$ и $(E_a + E_b - \Delta)$ соответственно, где величина сдвига Δ равна $\Delta = -E_b(\ln(c_1/c_0) - 2)/(2\ln^2(c_1/c_0))$. Аналогичное температурное поведение

$\ln \sigma_n^m(T)$ представлено на рисунке Б.2 с нижней и верхней границами при тех же температурах, что и $E_a^m(T)$.

Чтобы воспроизвести результаты с рис. Б.1b, производная $\ln \sigma_n^m(T)$ по E_a^m будет иметь вид:

$$\frac{d\left(\ln \sigma_n^m(T)\right)}{d\left(E_a^m(T)\right)} = \frac{\left(\partial \ln \sigma_n^m(T)/\partial T\right) \cdot dT}{\left(\partial E_a^m(T)/\partial T\right) \cdot dT} = \frac{1}{kT}. \tag{Б.8}$$

Подводя предварительные итоги, из (Б.5) и (Б.6) следует, что $E_a^m(T)$ и $\ln \sigma_n^m(T)$ коррелируют через температуру, при которой производятся измерения, но экспериментально мы лимитированны в анализе из-за ограничения методов, ведь точки из данных РСГУ/АС, взяты в широком температурном интервале (около $\Delta T \approx 50$K для уровня E2), тогда как заметные изменения в $E_a^m(T)$ или $\ln \sigma_n^m(T)$ происходят в более узком температурном диапазоне. Наличие этого узкого температурного диапазона обусловлено линейностью данных на рис. Б.1b, что также следует из уравнения (Б.8) ($1/kT$ должно быть постоянным или изменяться медленно, чтобы обеспечить линейность на рис. Б.1b).

Собранные данные для ловушки E2 (рис. Б.2d) показывают, что если изменения $\ln \sigma_n^m(T)$ происходят в узкой области температур вблизи некоторой температуры T_m, то будут наблюдаться линейные данные в осях $\ln(\sigma_n^m)$ – E_a^m. Для оценки T_m можно предположить, что $E_a^m(T_m)$ и $\sigma_n^m(T_m)$ соответствуют середине ступеньки уравнений (Б.7а) и (Б.7б), что приводит к одинаковому уравнению для T_m (рис. Б.2b,c):

$$\begin{aligned} &E_a^m(T_m) \approx E_a + \frac{E_b}{2} \Rightarrow T_m \approx \frac{E_b}{k \ln(c_1/c_0)}, \\ &\frac{c_1}{c_0} \exp\left(-\frac{E_b}{kT_m}\right) \approx 1 \Rightarrow T_m \approx \frac{E_b}{k \ln(c_1/c_0)}. \end{aligned} \tag{Б.9}$$

Поскольку данные E_a^m и $\ln(\sigma_n^m)$ не имеют корреляции с T_{peak} из-за ограничений эксперимента, а наибольшие изменения измеренных параметров проявляются вблизи T_m, мы можем разложить $E_a^m(T)$ и $\ln \sigma_n^m(T)$ вблизи T_m, исключив температуру из уравнений и установив функциональную зависимость в виде $\ln(\sigma_n^m) = f(E_a^m)$.

Раскладываем $E_a^m(T)$ по степеням T_m до линейного члена:

$$\begin{aligned} E_a^m(T)\Big|_{T=T_m} &\approx E_a^m(T_m) + \frac{dE_a^m}{dT}\Big|_{T=T_m} \cdot (T - T_m) + O(T^2), \\ &\approx E_a + E_b\left(\frac{1}{2} - \frac{\ln(c_1/c_0)}{4}\right) + kT\left(\frac{\ln^2(c_1/c_0)}{4} - \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \tag{Б.10}$$

И раскладываем $\ln \sigma_n^m(T)$ в окрестности T_m:

$$\begin{aligned} \ln \sigma_n^m(T)\Big|_{T=T_m} &\approx \ln \sigma_n^m(T_m) + \frac{d \ln \sigma_n^m}{dT}\Big|_{T=T_m} \cdot (T - T_m) + O(T^2), \\ &\approx \ln(2c_0) - \frac{1}{4}\left(\ln^2(c_1/c_0) - 2\ln(c_1/c_0)\right) - \frac{1}{2}\ln\left(\frac{3E_b}{m^* \ln(c_1/c_0)}\right) + \\ &+ \frac{kT}{E_b}\left(\frac{\ln^3(c_1/c_0)}{4} - \frac{\ln(c_1/c_0)}{2}\right). \end{aligned} \tag{Б.11}$$

Выражая и уравнивая T из уравнений (Б.10) и (Б.11), мы получаем функциональную зависимость в виде $\ln(\sigma_n^m) = f(E_a^m)$ вблизи T_m, что позволяет извлечь параметры глубокого уровня из подгонки полученного выражения для красной линии на рис. Б.2d:

$$f(x) = \ln(2c_0) - \frac{E_a}{E_b}\ln(c_1/c_0) - \frac{1}{2}\ln\left(\frac{3E_b}{m^* \ln(c_1/c_0)}\right) + x \cdot \frac{\ln(c_1/c_0)}{E_b}. \tag{Б.12}$$

Из условия $f(x = 0)$ можно оценить низкотемпературный коэффициент захвата c_0 при экспериментально известном σ_{00}:

$$\sigma_{00} = \frac{2c_0}{\sqrt{\frac{3kT_m}{m^*}}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_m}\right). \tag{Б.13}$$

Чтобы найти все 4 параметра модели (E_a, E_b, c_0, c_1) из экспериментальных данных, необходимо наложить еще два ограничения, помимо (Б.7a) и (Б.13).

Предполагая, что собрано достаточно данных из многих различных временных окон и, следовательно, средние значения этих данных представлены $E_a^m(T_m)$ и $\ln \sigma_n^m(T_m)$, можно записать систему из 4 уравнений:

$$\begin{cases} E_a + \frac{E_b}{2} & \approx \mathrm{mean}(E_a^m), \quad \text{(i)} \\ \lg\left(\frac{2\sqrt{c_1 c_0}}{\sqrt{3kT_m/m^*}} e^{1/2}\right) & \approx \mathrm{mean}\left(\lg \sigma_n^m\right), \text{(ii)} \\ \frac{E_b}{k\ln(c_1/c_0)} & = T_m, \quad \text{(iii)} \\ \lg\left(\frac{2c_0}{\sqrt{3kT_m/m^*}} e^{-\frac{E_a}{kT_m}}\right) & = \lg \sigma_{00}. \quad \text{(iv)} \end{cases} \tag{Б.14}$$

Эта система не может быть решена аналитически, поэтому можно предложить использовать численный подход к поиску решения путем минимизации следующей функции:

$$F = \sum_{i=1}^{4} f_i^{\mathrm{LHS}} - f_i^{\mathrm{RHS}}. \tag{Б.15}$$

И соответствующее решение будет:

$$E_a, E_b, c_0, c_1 : \min_{E_a, E_b, c_0, c_1} ||F||_2^2 \leqslant 10^{-5}. \tag{Б.16}$$