

03 Осаждение слоев β -Ga₂O₃ методом сублимации на сапфировые подложки различных ориентаций

© В.Н. Маслов^{1,2}, В.И. Николаев¹⁻³, В.М. Крымов^{1,2}, В.Е. Бугров², А.Е. Романов^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „Совершенные кристаллы“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: maslov_vn@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2014 г.

В окончательной редакции 3 февраля 2015 г.)

Методом сублимации на сапфировых подложках различной ориентации получены слои β -Ga₂O₃. Исследованы основные закономерности роста кристаллов, морфология слоев и их состав.

Исследования поддержаны из централизованных средств НИУ ИТМО, тема № 414647, и программой развития международных научных подразделений университета ИТМО.

1. Введение

Кристаллы оксида галлия III (β -Ga₂O₃) в настоящее время рассматриваются, как одни из наиболее перспективных широкозонных полупроводников ($E_g \sim 4.9$ eV). Особые достоинства этого материала: прозрачность, вплоть до диапазона УФ-С, высокое напряжение пробоя и при этом можно достичь заметной электропроводности при его легировании. На основе оксида галлия уже продемонстрирован макет высоковольтного транзистора [1], выпущена опытная партия энергоэффективных светодиодов [2]. Ga₂O₃ рассматривается, как альтернатива оксиду индия и олова для прозрачных проводящих контактов.

Оксид галлия является сильным восстановителем и в нейтральной атмосфере при атмосферном давлении диссоциирует на Ga и O уже при 400°C. Диссоциация при нагревании происходит по следующей схеме



В цепочке распада все компоненты, кроме исходного галлия, представленного твердой фазой, являются газами.

Этот факт значительно усложняет процесс выращивания оксида галлия из собственного расплава, но открывает возможности его сублимационного роста.

Выращивание кристаллов сублимационным методом осуществляется в тиглях и включает в себя сублимацию выступающего в роли источника поликристаллического материала, располагающегося в горячей области, перенос активных паров через камеру роста и их осаждение на подложке, располагающейся в относительно холодной

зоне. Качество выращиваемых кристаллов в сублимационной технологии в значительной степени определяется распределением температуры в ростовой системе, которое одновременно влияет на форму получаемых кристаллов, изменение структуры источника в процессе роста, паразитное осаждение поликристалла на стенках ростового тигля.

Сложности, возникающие при выращивании кристаллов оксида галлия весьма схожи со сложностями, возникающими при выращивании кристаллов оксида цинка. Оказалось, что оксид цинка наиболее перспективно выращивать методами сублимации. В [3], описывается технология выращивания кристаллов оксида цинка путем его осаждения на подложку из оксида алюминия. Описанный в [3], эксперимент заключается в следующем: в тигель загружается порошок оксида цинка, тигель накрывается подложкой и нагревается, вследствие чего возгоняющийся оксид образует слой кристаллов (друзу) на поверхности сапфировой подложки. В работе [3] камера заполнялась газом — водородом или водяным паром.

Целью данной работы являлось исследование возможности выращивания кристаллов оксида галлия на сапфировой подложке методом физического газотранспорта, изучение структурного качества слоев оксида галлия, выращенных на сапфировой подложке, а также определение наиболее перспективной ориентации подложки сапфира для выращивания кристаллов оксида галлия этим методом.

2. Эксперимент

В качестве исходного сырья для экспериментов использовался порошок оксида галлия (ЧДА), который загружался в специальный сапфировый контейнер (ти-

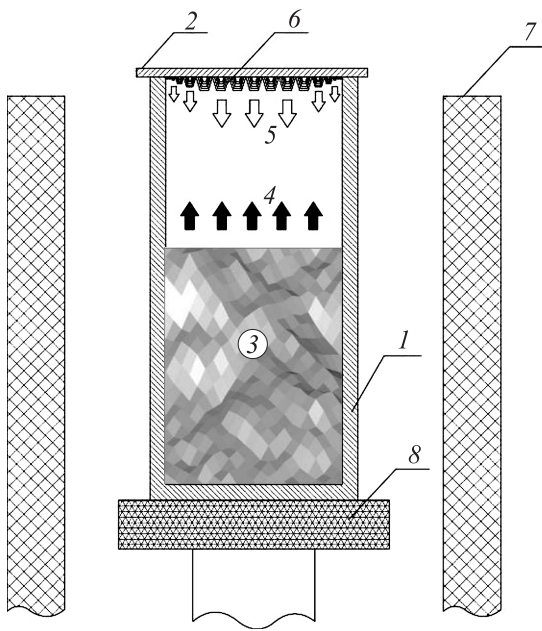


Рис. 1. Схематическое изображение метода выращивания кристаллов оксида галлия методом сублимации: 1 — сапфировый тигель, 2 — сапфировая подложка, 3 — порошок оксида галлия, 4 — направление газового потока, 5 — направление роста кристаллов оксида галлия, 6 — кристаллы оксида галлия, 7 — печь резистивного нагрева, 8 — подставка под тигель на штVOKE для регулировки высоты тигля.

гель), выполненный в виде запаянной с одного конца трубки диаметром 25 мм, с толщиной стенки примерно 3 мм.

Сапфировый тигель заполнялся исходным сырьем таким образом, чтобы до края тигля оставалось не более 3–5 мм. Тигель размещался в ростовой зоне и накрывался сапфировой пластиной таким образом, чтобы горлышко тигля было закрыто целиком. Для эксперимента использовались сапфировые пластины ориентацией: $c\{0001\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $R\{10\bar{1}4\}$. Процесс осаждения проводился при температуре 1350°C в атмосфере аргона с избыточным давлением не более 0.3 atm. Нагрев до рабочей температуры производился в течение часа, выдержка составляла 5 h. Контроль температуры производился путем прямого ее измерения термопарой вольфрам–рений непосредственно на подложке.

Схема эксперимента приведена на рис. 1.

3. Результаты эксперимента

В результате сублимационного роста на всех ориентациях сапфировых пластин наблюдалось сплошное осаждение белого цвета по форме тигля. Толщина осаждения на пластинах убывает от центра к краю, все образцы оптически прозрачны, кроме случая осаждения на плоскости $m\{10\bar{1}0\}$.

При наблюдении в растровый электронный микроскоп (РЭМ), оборудованный приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), обнаружены следующие обстоятельства.

На пластине ориентации $c\{0001\}$ толщина образовавшегося слоя в центральной части пластины достигает $\approx 30\text{--}40\ \mu\text{m}$.

Наблюдаются хорошо образованные кристаллы как вытянутой, так и изометричной формы со средним размером около $5\text{--}8\ \mu\text{m}$ в поперечнике, хорошо различимы слои роста, параллельные граням ромбической призмы и пинакоида (рис. 2, а).

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что преобладающим направлением кристаллов оксида галлия на подложке ориентации $\{0001\}$ является ромбическая призма $\{111\}$, интенсивность рентгеновских пиков: (111) — 40–45; $(11\bar{1})$ — 20 (рис. 3, а).

По результатам РСМА изучаемые кристаллы отвечают составу и стехиометрии кристаллам низкотемпературной модификации оксида галлия (III) (табл. 1).

На пластинах ориентации $a\{11\bar{2}0\}$ толщина образовавшегося слоя в центральной части $\approx 30\text{--}50\ \mu\text{m}$. Наблюдаются хорошо образованные кристаллы как вытянутой, так и изометричной формы со средним размером около $10\ \mu\text{m}$ в поперечнике. На кристаллах хорошо проявляются грани ромбической призмы и пинакоида. Имеются области, где поликристаллический слой начинает зарастать, переходя в монокристаллический слой (рис. 2, б).

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что преобладающим направлением кристаллов оксида галлия на подложке ориентации $\{11\bar{2}0\}$ является ромбическая призма $\{111\}$, таким образом, образующийся монослой имеет ориентацию $\{111\}$ и образован гранью ромбической призмы, интенсивность пиков: (111) — 200; $(11\bar{1})$ — на уровне фона (15–20), что продемонстрировано на рис. 3, б.

По результатам РСМА изучаемые кристаллы отвечают по составу и стехиометрии кристаллам низкотемпературной модификации III-оксида галлия (табл. 1).

На пластинах ориентации $R\{10\bar{1}4\}$ толщина образовавшегося слоя в центральной части достигает $\approx 30\text{--}70\ \mu\text{m}$, что больше чем на слоях, выросших

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа слоев, выросших на сапфировые пластины различной ориентации

Ориентация	Элемент	Весовой %	Атомный %
$c\{0001\}$	O	27.19	61.94
	Ga	72.81	38.06
$a\{11\bar{2}0\}$	O	24.04	57.96
	Ga	75.96	42.04
$R\{10\bar{1}4\}$	O	24.17	58.14
	Ga	75.83	41.86

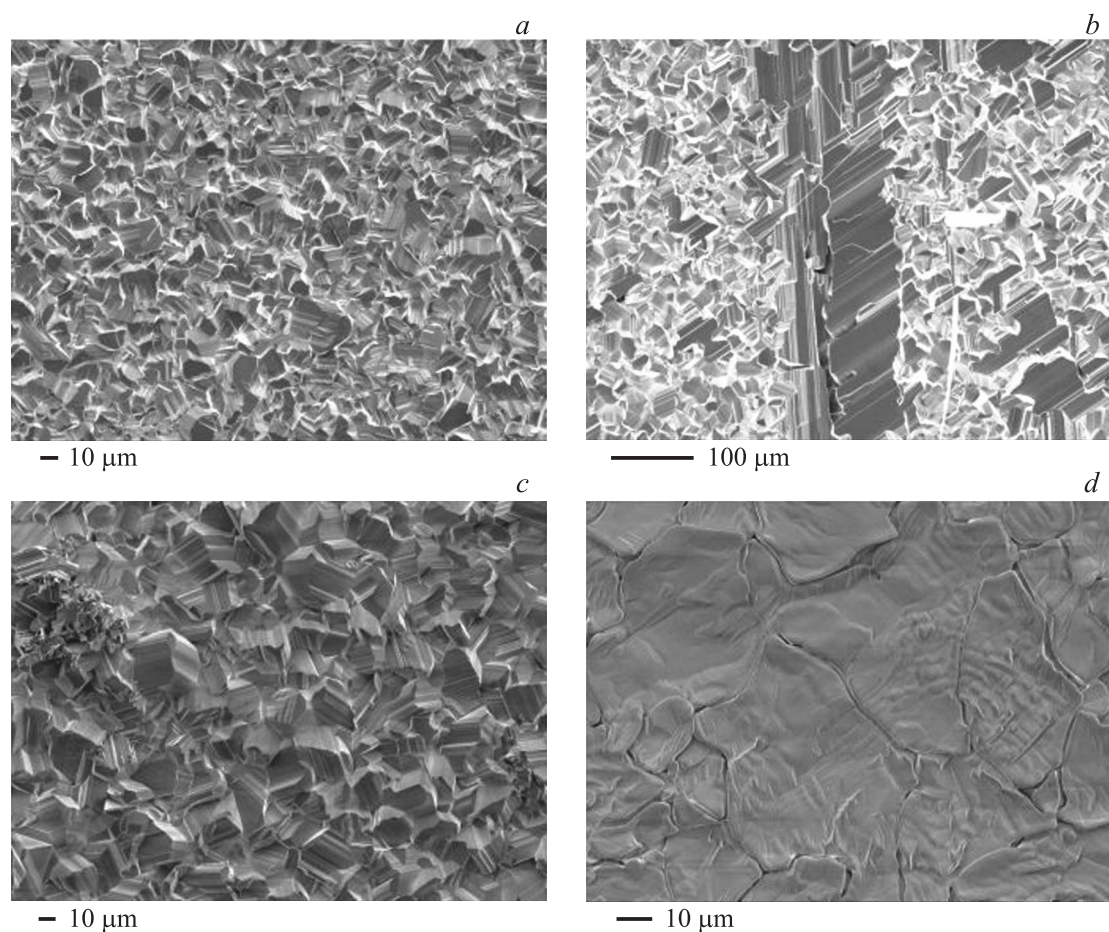


Рис. 2. Снимки слоев $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенных методом сублимации на сапфировых подложках различной ориентации. *a* — на подложке $c \{0001\}$, *b* — на подложке $a \{11\bar{2}0\}$, *c* — на подложке $R \{10\bar{1}4\}$, *d* — на подложке $m \{10\bar{1}0\}$.

на подложках ориентаций c и a и связано с другой морфологией слоя. Наблюдаются кристаллы в подавляющем большинстве изометрической формы со средним размером около $10\text{--}15\ \mu\text{m}$ в поперечнике, что также значительно выше аналогичного показателя на других подложках. На кристаллах хорошо проявляются грани ромбической призмы и пинакоида, хорошо проявлены слои роста, параллельные граням ромбической призмы и пинакоида, но в отличие от слоя, выросшего на подложке a , не наблюдается образования монокристаллического слоя. В отличие от слоев, выросших на подложках a и c , на слое c подложки R наблюдается нарастание

кристаллов перпендикулярно плоскости подложки, т.е. кристаллы оксида галлия образуют „цепочки“ кристаллов, растущие в сторону источника питания (рис. 2, *c*).

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что преобладающим направлением кристаллов оксида галлия на подложке ориентации $\{10\bar{1}4\}$ является ромбическая призма $\{111\}$, но в отличие от слоя, выращенного на плоскости a , интенсивность рентгеновских пиков ниже: $(111) — 130$; $(11\bar{1}) — 20$ (рис. 3, *c*).

По результатам РСМА изучаемые кристаллы отвечают по составу и стехиометрии кристаллам низкотемпературной модификации III-оксида галлия (табл. 1).

Таблица 2. Показатели образцов, определявшиеся по слоям, выросшим на сапфировых пластинах различной ориентации

Показатели	$c \{0001\}$	$a \{11\bar{2}0\}$	$R \{10\bar{1}4\}$	$m \{10\bar{1}0\}$
Размер кристаллов, μm	5–8	10	10–15	—*
Толщина слоя, μm	30–40	30–50	30–70	10
Ориентация кристаллов (интенсивность (111) и $(11\bar{1})$)	40–45 и 20	200 и 15–20	130 и 20	25 и 15
Содержание Al в слое	Нет	Нет	Нет	—**
Образование монослоя	»	Да	»	Нет

Примечание. * скрыто-кристаллический агрегат, ** не удалось получить достоверные данные.

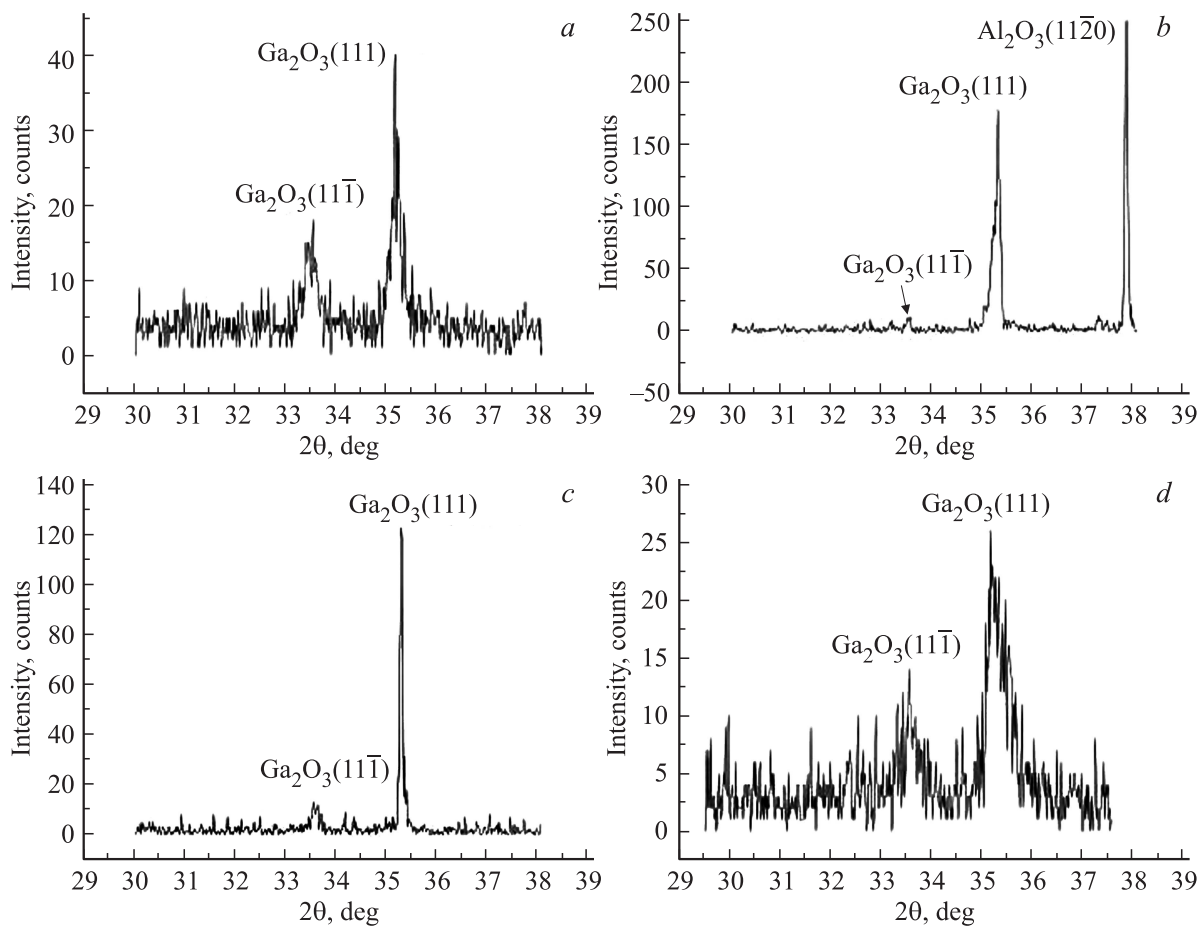


Рис. 3. Рентгеновские спектры слоев в β - Ga_2O_3 , выращенных на сапфировых подложках различной ориентации: *a* — на подложке *c* {0001}, *b* — на подложке *a* {11 $\bar{2}$ 0}, *c* — на подложке *R*, {10 $\bar{1}$ 4}, *d* — на подложке *m* {10 $\bar{1}$ 0}.

На пластинах ориентации m {10 $\bar{1}$ 0} толщина образовавшегося слоя в центральной части достигает $\approx 10 \mu\text{m}$, что является самым низким показателем в сравнении со слоями, выросшими на других плоскостях. В отличие от слоев, выросших на других подложках, в слое, выросшем на подложке *m*, не наблюдается никаких кристаллов. Слой выглядит аморфной массой. Слой трещиноватый и напоминает рисунок растрескавшейся глины (рис. 2, *d*).

Методом рентгеноструктурного анализа оказалось достаточно затруднительно определить преобладающее направление кристаллов, что связано, видимо, с отсутствием этих кристаллов, но при этом также, как и в остальных слоях проявляются пики (111) и (11 $\bar{1}$) с интенсивностью на уровне шума (25 и 15 соответственно), что хорошо иллюстрирует рис. 3, *d*.

Основные определяющие показатели по слоям, выросшим на сапфировых подложках различной ориентации, сведены в табл. 2.

Этапы роста слоя. Благодаря тому, что толщина нарастающего на сапфировую подложку слоя уменьшается от центра к краю до полного выклинивания, появилась возможность изучить образование слоя оксида галлия на начальных этапах его роста.

Можно выделить три основных этапа роста слоя на подложке.

Изначально на сапфировую подложку нарастает скрыто-кристаллический слой (этап 1). Нарастание начинается либо от ступеней роста сапфировой подложки, либо от неровностей подложки (назовем его дефектом подложки). Нарастание идет от дефекта подложки в виде дендритов.

После того как скрыто-кристаллическая масса закрывает всю свободную площадь, начинается разрастание зерен и увеличение зернистости и одновременно на выросшем слое начинают образовываться новые затравки (этап 2).

Этапом 3 является разрастание зародышей, образовавшихся на этапе 2.

4. Выводы

В результате проделанной работы показана возможность выращивания кристалла оксида галлия на сапфировой подложке методом физического газотранспорта. Изучение слоев показало их соответствие по химическому составу оксида галлия III.

Благодаря результатам, полученным в данной работе, появляются перспективы параллельных процессов — рост из расплава методом свободной кристаллизации в тигле, о котором мы писали в [4,5] и одновременный рост из газовой фазы.

Показано, что наиболее перспективной подложкой для выращивания монокристаллического слоя $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ методом физического газотранспорта является сапфировая подложка ориентации $a\{11\bar{2}0\}$.

Результаты данной работы также можно использовать в дальнейшем для получения монокристаллического слоя оксида галлия (III) и создания на его основе приборов.

Список литературы

- [1] E.G. Villora, Kiyoshi Shimamura, Yukio Yoshikawa, Takekazu Ujiie, Kazuo Aoki. Appl. Phys. Lett., **92**, 20, 202 120 (2008).
- [2] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, Y. Yaguchi. J. J. Appl. Phys., **47** 11, 8506 (2008).
- [3] Liu Yang, Ma Jiaping, Liu Fuli, Zang Yuan, Liu Yantao. J. Semiconductors **35**, 3, 033 001-1 (2014).
- [4] В.Н. Маслов, В.М. Крымов, М.Н. Блащенко, А.А. Головатенко, В.И. Николаев. Письма в ЖТФ **40**, 7, 56 (2014).
- [5] В.Н. Маслов, В.М. Крымов, Е.В. Калашников, В.И. Николаев. Физика и механика материалов **5**, 21, 194 (2014).