

06;13.1

Толстые эпитаксиальные слои α -Ga₂O₃:Sn на профилированной сапфировой подложке

© В.И. Николаев^{1,2}, А.И. Печников^{1,2}, Л.И. Гузилова^{1,2}, А.В. Чижирыка¹, М.П. Щеглов¹, В.В. Николаев³, С.И. Степанов¹⁻³, А.А. Васильев², И.В. Щемеров², А.Я. Поляков²

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

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

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

E-mail: vladimir.i.nikolaev@gmail.com

Поступило в Редакцию 11 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2019 г.

Принято к публикации 28 ноября 2019 г.

Получены и исследованы эпитаксиальные слои нового широкозонного полупроводника α -Ga₂O₃, легированного оловом. Слои выращены методом хлоридной эпитаксии на гладких и профилированных сапфировых подложках. Данный тип профилированных подложек широко применяется для увеличения выхода излучения в высокоэффективных светодиодных структурах на основе InGaN. Проведен сравнительный анализ свойств полученных слоев оксида галлия. Оба типа образцов обладали проводимостью *n*-типа, однако выявлено различие в зависимостях емкости от частоты и емкости от напряжения. Методом рентгеновской дифрактометрии установлены различия дислокационной структуры в эпитаксиальных слоях α -Ga₂O₃ на гладких и профилированных подложках.

Ключевые слова: оксид галлия, хлоридная эпитаксия, профилированные подложки.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.05.49104.18107

В работе получены и исследованы эпитаксиальные слои нового широкозонного полупроводника α -Ga₂O₃, легированного оловом, выращенные методом хлоридной эпитаксии на сапфировой подложке как гладкой морфологии, так и с микрорельефом в виде регулярно расположенных пирамид. Данный тип профилированных подложек ранее был разработан для получения высокоэффективных светодиодных структур на основе GaN и хорошо зарекомендовал себя для вывода излучения из светодиода и снижения плотности структурных дефектов в его слоях [1,2]. Показано, что такие подложки могут быть использованы для формирования высококачественных слоев оксида галлия, при этом свойства слоев отличаются от свойств слоев, выращенных на гладких подложках.

Впервые небольшие кристаллы α -Ga₂O₃ были получены при высоком давлении из расплава более 50 лет назад [3]. Кристалл тогда в большей степени рассматривался как интересный для оптических приложений. В качестве широкозонного полупроводника материал стал рассматриваться в наше время, когда технологии эпитаксиального роста, прежде всего метод химического осаждения из аэрозоля (mist CVD) [4,5], позволили целенаправленно его легировать донорными примесями (Sn, Si). Недавно нами было продемонстрировано, что задача получения высококачественных легированных пленок оксида галлия также может быть решена путем хлоридной эпитаксии. Нами были получены слои α -Ga₂O₃:Sn с концентрацией электронов $n_e = 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [6]. Это позволяет рассматривать данный материал как эффективный для применения в полупроводниковых хими-

ческих датчиках, фотоприемниках, слепых к солнечному свету, прозрачных проводящих покрытиях и устройствах высоковольтной силовой электроники [7].

Задача настоящей работы состоит в сравнении свойств толстых эпитаксиальных слоев α -Ga₂O₃, выращенных методом хлоридной эпитаксии на гладких и профилированных сапфировых подложках в одном процессе. Использовались слои α -Ga₂O₃, произведенные ООО „Совершенные кристаллы“ с применением метода хлоридной эпитаксии. Подробности процесса производства описаны в работе [8]. Участвующий в газотранспортной реакции хлорид галлия синтезировался непосредственно в зоне источника реактора при пропускании газообразного хлористого водорода (HCl 99.999%) над металлическим галлием (Ga 99.9999%). Для реакции образования оксида галлия применялся кислород ВЧ (99.998%). Выращивание слоев оксида галлия проводилось при температуре $T \sim 500^\circ\text{C}$ в условиях избыточного потока кислорода. Отношение элементов VI/III было в диапазоне от 2 до 20. В качестве газа-носителя использовался аргон ВЧ 99.998% (Аркал™). Общий газовый поток через реактор составлял 10 l/min. Скорость осаждения изменялась соответственно потоку HCl через источник галлия и составляла от 8 до 12 $\mu\text{m/h}$, время осаждения выбиралось из условия получения необходимой толщины пленки. После окончания роста подложка охлаждалась в потоке аргона до комнатной температуры. Легирование слоев достигалось использованием летучих соединений олова, помещаемых в один из каналов реактора. Для осаждения слоев использовались стандартные двухдюймовые

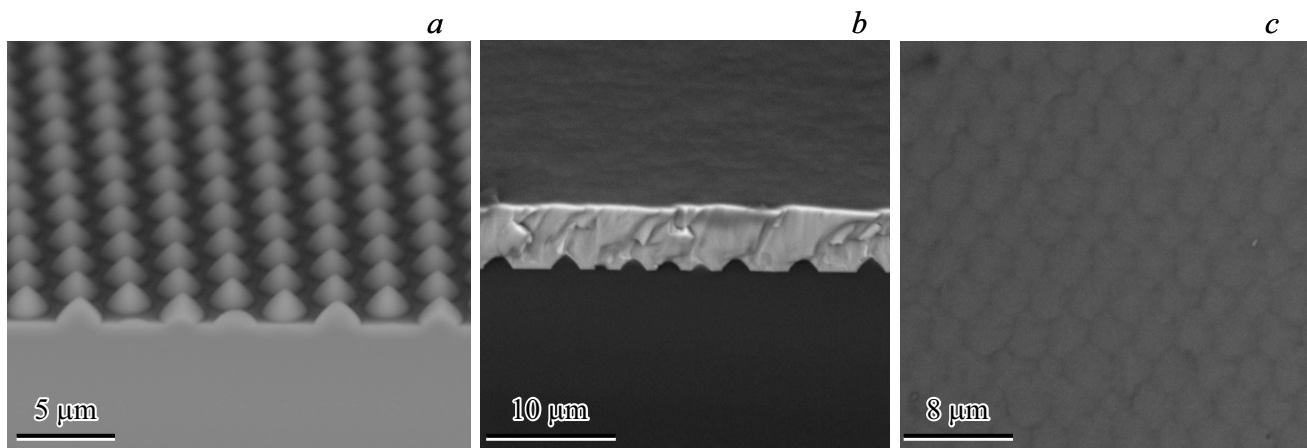


Рис. 1. Полученные с помощью растрового электронного микроскопа изображения профилированной сапфировой подложки (PSS) базисной ориентации (а), слоя $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ толщиной $6\ \mu\text{m}$ на подложке PSS (вид сбоку) (b) и того же слоя (вид сверху) (с).

сапфировые подложки базисной ориентации двух типов: гладкой морфологии и профилированные (рис. 1, а). Технология изготовления профилированных подложек изложена в работе [9]. На начальной стадии нами наблюдался селективный рост $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на вершинах холмов подложки, при этом в долинах подложки формировалась другая метастабильная фаза $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [10]. Вариацией технологических параметров были получены монофазные слои $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, где при срастании отдельных пирамид роста образовывался сплошной эпитаксиальный слой равномерной толщины, как показано на рис. 1, b и с.

Существование сплошного слоя Ga_2O_3 α -политипа подтверждается исследованием спектров оптического пропускания образцов на установке SPECORD UV-VIS. Установлено, что край полосы поглощения $E_g \sim 5.1\ \text{eV}$ соответствует $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Данные рентгеновской дифрактометрии в двухкристалльной схеме на установке ДРОН-2 показывают, что слои, выращенные на гладкой подложке, имеют полуширину кривой отражения (full width at half height maximum, FWHM) для симметричного рефлекса (0006) около $1\ \text{arcmin}$. Это значительно меньше, чем величины FWHM, характерные для слоев, выращенных на профилированных подложках ($\sim 20\ \text{arcmin}$). При этом FWHM асимметричного рефлекса ($10\ \bar{1}8$) для слоев на обеих подложках близки и составляют $12\text{--}20\ \text{arcmin}$ при толщине слоев около $5\ \mu\text{m}$. Лучший результат был достигнут только при росте через маску по технологии ELOG (epitaxial lateral overgrowth), недавно продемонстрированной на слоях $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Oshima с соавторами [11]. Однако следует учесть, что в этой работе речь идет о нелегированном слое с высоким сопротивлением.

Уширение пиков дифракционного отражения (0006) от слоев на профилированных подложках обусловлено увеличением плотности прорастающих дислокаций в них по сравнению с таковой в слоях на гладких подлож-

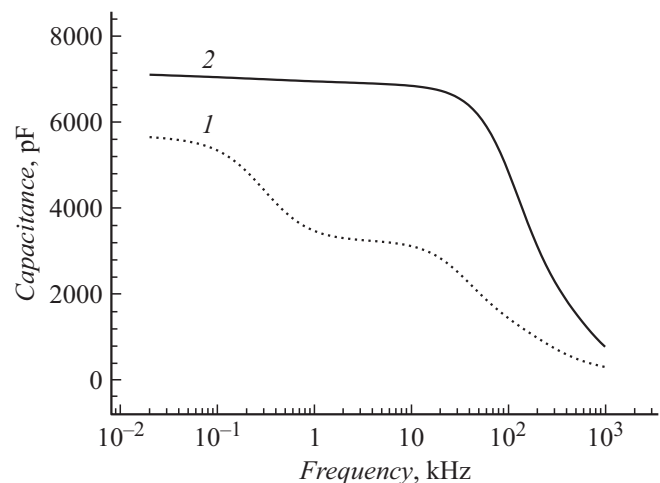


Рис. 2. Зависимость емкости от частоты для двух серий образцов $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, выращенных на гладкой (1) и профилированной (2) сапфировых подложках.

ках. Как известно, полуширина асимметричных рефлексов ($10\ \bar{1}8$) зависит от суммы вкладов как винтовых, так и краевых компонент дислокаций [12]. Отсюда следует, что в слоях на гладких подложках доминируют краевые дислокации, а в слоях на профилированных подложках наблюдается значительное количество как краевых, так и винтовых дислокаций.

Измерения зависимостей емкости от частоты и емкости от напряжения проводились на диодах Шоттки диаметром $1\ \text{mm}$, полученных электронно-лучевым распылением через маску на слои $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Толщина металлического покрытия составляла около $30\ \text{nm}$. Омические контакты были приготовлены напылением двухслойного покрытия титан/золото ($25\ \text{nm}/50\ \text{nm}$). Методика приготовления контактов подробно описана в работе [13]. Емкостные измерения проводились с по-

мощью полностью компьютеризированного измерительного комплекса, включающего LCR meter E4980A (Keysight Technologies, USA), криостат с управляющим источником питания E3843A (Keysight Technologies, USA). Комплекс позволяет измерять частотные зависимости емкости и проводимости в диапазоне частот 20 Hz–10 MHz при температурах от 77 до 500 K. Подробно аппаратура и методики измерений и обсчета данных описаны в работе [14]. Полученные зависимости емкости от частоты представлены на рис. 2. Спад емкости на высокой частоте определяется последовательным сопротивлением диода: чем выше частота, тем ниже последовательное сопротивление. Присутствие же в образцах, выращенных на гладкой подложке, дополнительной ступеньки на частотной зависимости емкости указывает на существование двух типов доноров — более и менее глубоких. Вклад в формирование емкости на низкочастотной ступеньке вносят и те, и другие, на высокочастотной — лишь более мелкие доноры. На основе измерений вольт-фарядных характеристик на двух частотах установлено, что концентрации обоих типов доноров близки для образцов на гладкой подложке, тогда как в образцах на профилированной подложке вклад более глубоких доноров, если его удавалось выделить, был весьма незначительным. Более высокая частота спада емкости и малая концентрация глубоких доноров в образцах на профилированной подложке благоприятны для создания приборов на основе α -политипа. Природа различий свойств доноров нуждается в более детальном изучении. Она может быть связана с существованием части доноров в легированном оловом α -политипе в форме центров с сильным электрон-фононным взаимодействием, напоминающих известные DX-центры в β -Ga₂O₃ [15]. Однако требуется дополнительная работа, чтобы внести ясность в данный вопрос.

Полученные образцы α -Ga₂O₃:Sn соответствуют (или близки) по качеству лучшим кристаллическим образцам, выращенным методами mist CVD и хлоридной эпитаксии. В образцах, выращенных на профилированной подложке, распределение структурных дефектов более однородное, что связано с релаксацией в них упругих напряжений. Как следствие, в этих слоях с ростом толщины трещины не появлялись.

Выявлено различие электрофизических и полупроводниковых свойств образцов, полученных на гладких и профилированных подложках в одном процессе. Установление причин возникновения различий требует дополнительного исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научно-го фонда (проект № 19-19-00409).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Lin H.C., Lin R.S., Chyi J.I., Lee C.M. // IEEE Photon. Technol. Lett. 2008. V. 20. N 19. P. 1621–1623. <https://doi.org/10.1109/LPT.2008.2002736>
- [2] Kim Y.H., Ruh H., Noh Y.K., Kim M.D., Oh J.E. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. N 6. P. 063501. <https://doi.org/10.1063/1.3327004>
- [3] Remeika J.P., Marezio M. // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 8. N 4. P. 87–88. <https://doi.org/10.1063/1.1754500>
- [4] Uchida T., Kaneko K., Fujita S. // Mater. Res. Soc. 2018. V. 3. N 3. P. 171–177. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.45>
- [5] Chikoidze E., Von Bardeleben H.J., Akaiwa K., Shigematsu E., Kaneko K., Fujita S., Dumont Y. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. N 2. P. 025109. <https://doi.org/10.1063/1.4958860>
- [6] Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Yakimov E.B., Nikolaev V.I., Stepanov S.I., Pechnikov A.I., Chernykh A.V., Shcherbachev K.D., Shikoh A.S., Kochkova A., Vasilev A.A., Pearton S.J. // APL Mater. 2019. V. 7. N 5. P. 051103. <https://doi.org/10.1063/1.5094787>
- [7] Pearton S.J., Yang J., Cary IV P.H., Ren F., Kim J., Tadjer M.J., Mastro M.A. // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 7. N 5. P. 011301. <https://doi.org/10.1063/1.5006941>
- [8] Печников А.И., Степанов С.И., Чукиряка А.В., Щеглов М.П., Одноблюдов М.А., Николаев В.И. // ФТП. 2019. Т. 53. В. 6. С. 789–792.
- [9] Ko D., Yoon J., Seo J. // LEDs Mag. 2014. URL: <https://www.ledsmagazine.com/manufacturing-services-testing/research-development/article/16695192/patterned-substrates-enhance-led-light-extraction-magazine>
- [10] Nikolaev V.I., Pechnikov A.I., Nikolaev V.V., Sheglov M.P., Chikiryaka A.V., Stepanov S.I. Growth of Ga₂O₃ regular column structures by halide vapour phase epitaxy: α - and ε -phase relation // 2019 Compound Semiconductor Week (CSW 2019). Proceedings. IEEE, 2019. P. 8819271. <https://doi.org/10.1109/ICIPRM.2019.8819271>
- [11] Oshima Y., Kawara K., Shinohe T., Hitora T., Kasu M., Fujita S. // APL Mater. 2019. V. 7. N 2. P. 022503. <https://doi.org/10.1063/1.5051058>
- [12] Heinke H., Kirchner V., Einfeldt S., Hommel D. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 14. P. 2145–2147. <https://doi.org/10.1063/1.1314877>
- [13] Jeon D.W., Son H., Hwang J., Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Chernykh A.V., Kochkova A.I., Pearton S.J., Lee I.H. // APL Mater. 2018. V. 6. N 12. P. 121110. <https://doi.org/10.1063/1.5075718>
- [14] Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Gogova D., Tarelkin S.A., Pearton S.J. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. N 11. P. 115702. <https://doi.org/10.1063/1.5025916>
- [15] Lany S. // APL Mater. 2018. V. 6. N 4. P. 046103. <https://doi.org/10.1063/1.5019938>