

## Хлоридная эпитаксия слоев $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфировых подложках базисной ориентации

© В.И. Николаев<sup>++‡</sup>, А.И. Печников<sup>++</sup>, С.И. Степанов<sup>\*•</sup>, Ш.Ш. Шарофидинов<sup>\*‡</sup>, А.А. Головатенко<sup>++‡</sup>, И.П. Никитина<sup>‡</sup>, А.Н. Смирнов<sup>‡</sup>, В.Е. Бугров<sup>\*</sup>, А.Е. Романов<sup>\*‡</sup>, П.Н. Брунков<sup>\*‡</sup>, Д.А. Кириленко<sup>\*‡</sup>

<sup>+</sup> ООО „Совершенные кристаллы“,  
194064 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>‡</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>•</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 16 декабря 2015 г. Принята к печати 23 декабря 2015 г.)

Методом хлоридной эпитаксии получены эпитаксиальные слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфире с использованием в качестве источника кислорода воздуха. Слои были исследованы с помощью методов рентгеновской дифракции, оптической, растровой электронной и просвечивающей электронной микроскопии, микроРамановской спектроскопии. Установлено, что слои ориентированы плоскостью ( $\bar{2}01$ ) параллельно поверхности подложки и в них имеются отдельные крупные кристаллические зерна трех ориентаций, отличающихся друг от друга поворотом на 60° в данной плоскости, что, вероятно, обусловлено различием в симметрии слоев и подложки.

Оксид галлия в настоящее время рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных широкозонных полупроводников. Особыми достоинствами этого материала являются прозрачность, ширина запрещенной зоны  $E_g \approx 4.9$  эВ, высокое напряжение пробоя (8 МВ/см). Вместе с тем при легировании можно достичь заметной электропроводности, что делает его прямым конкурентом карбиду кремния и нитридами элементов III группы.

По состоянию на сегодняшний день опубликованы работы по получению монокристаллических пленок оксида галлия методами молекулярно-пучковой эпитаксии (МВЕ) [1–6], эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСVD) [7–10], атомно-слоевым осаждением (ALD) [11] и хлоридным методом (HVPE) [12–16]. К достоинствам хлоридного метода относятся относительная простота технической реализации, высокая скорость роста и высокое качество получаемых слоев.

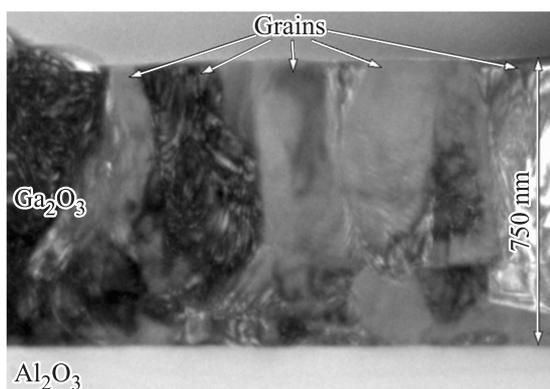
Первая работа по получению кристаллического  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хлоридным методом была опубликована еще в 1974 г. [12]. В этой работе были получены небольшие пластинчатые кристаллы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ходе химической реакции между парами хлорида галлия GaCl и кислородом O<sub>2</sub>. Однако вплоть до последнего времени данное направление не имело дальнейшего развития, лишь в 2015 г. был опубликован ряд работ японских исследователей по хлоридной эпитаксии оксида галлия. В работе [13] показана возможность роста слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ориентации (201) на сапфировых подложках ориентации (0001). Скорость роста при этом достигала 250 мкм/ч.

В нашей работе проведены экспериментальные исследования слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложках сапфира ориентации (0001), полученных путем осаждения хлоридным

методом с использованием в качестве источника кислорода очищенного воздуха. Для эпитаксии использовался реактор, разработанный ООО „Совершенные кристаллы“, температура в зоне осаждения составляла 1050°C. Хлорид галлия синтезировался непосредственно в зоне источника реактора при пропускании газообразного хлористого водорода (HCl 99.999%) над металлическим галлием (Ga 99.9999%). Выход реакции синтеза GaCl составлял > 80%. Необходимый для реакции образования оксида галлия кислород поступал из баллона с воздухом, очищенным от влаги и других примесей путем криогенного сжижения и последующего испарения. В результате получалась естественная газовая смесь, состоящая из 21% кислорода, 78% азота, 1% аргона и других инертных газов. Вода, углекислый газ и углеводороды вмораживались и присутствовали в следовых количествах.

Синтез оксида галлия проводился в условиях избыточного потока кислорода. Отношение элементов VI и III групп, VI/III, было в диапазоне от 2 до 8. Изменение соотношения VI/III достигалось путем изменения потока хлористого водорода через источник галлия от 0.1 до 0.4 л/мин при неизменном потоке воздуха 4 л/мин. В качестве газа-носителя использовался аргон ВЧ 99.998 (Аркал). Общий газовый поток через реактор составлял 10 л/мин. Скорость осаждения изменялась пропорционально потоку HCl через источник галлия и составляла от 70 до 250 мкм/ч, время осаждения выбиралось из условия получения пленок толщиной 0.5–1 мкм. После окончания роста подложка охлаждалась в потоке аргона до комнатной температуры.

Полученные образцы пленок оксида галлия на сапфировых подложках исследовались методами рентге-



**Рис. 1.** Темнопольное ПЭМ-изображение выращенной на сапфировой подложке пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при действующем отражении  $20\bar{1}$   $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ноструктурного анализа, оптической, растровой электронной и просвечивающей электронной микроскопии, микроAMANовской спектроскопии.

Визуально поверхность полученных пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была гладкая и зеркальная. Однако при наблюдении в оптическом и электронном микроскопах были видны отдельные дефекты. Толщина слоя  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, измеренная по микрофотографии скола, составляла 0.5–1 мкм, что соответствует скорости осаждения от 70 до 250 мкм/ч.

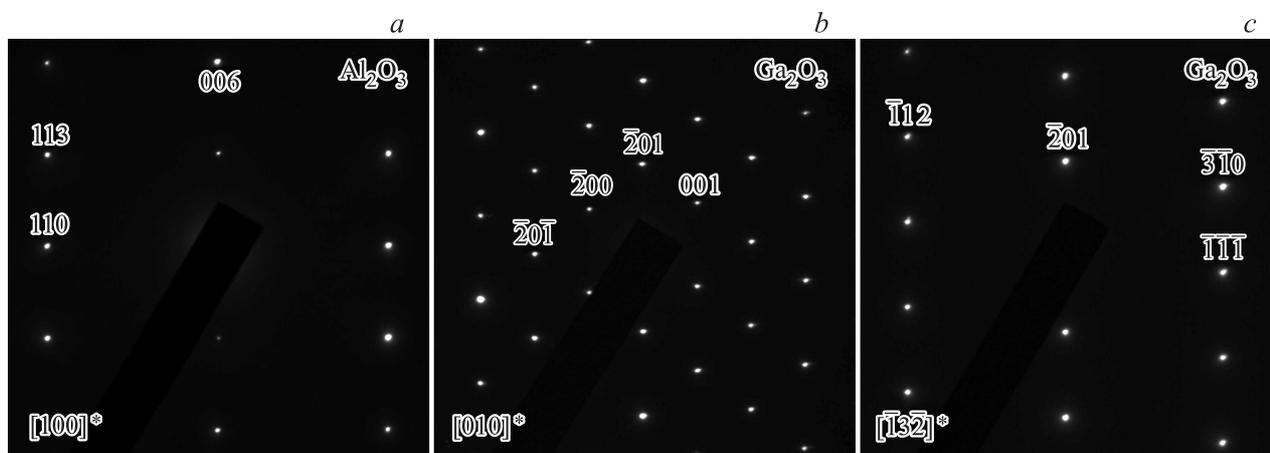
Более информативные результаты были получены при наблюдении в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Как видно из ПЭМ-изображения (рис. 1), пленка оксида галлия состоит из кристаллических зерен со средним размером  $\sim 500$  нм. Зерна ориентированы следующим образом: плоскость  $(201)$   $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параллельна плоскости  $(0001)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. поверхности подложки; при этом направление  $[010]$   $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, лежащее в этой плоскости, в различных зернах параллельно различным направлениям типа  $\langle 100 \rangle$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данные ориентационные соотношения проявляются при исследовании

поперечных сечений в ПЭМ таким образом, что при ориентации образца направлением  $[100]$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параллельно электронному пучку зерна Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказываются ориентированными вдоль пучка либо направлением  $[010]$ , либо  $[\bar{1}\bar{3}2]$  или  $[132]$ , отстоящими от  $[010]$  на угол, близкий к  $60^\circ$  (рис. 2).

Структурное качество слоев исследовалось при помощи рентгеновской дифракции. На рис. 3 представлен рентгеновский дифракционный спектр в геометрии  $\omega-2\theta$  для слоя  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфировой подложке. В спектре наблюдается интенсивный пик около  $42^\circ$ , который был идентифицирован как отражение  $(0006)$  от сапфировой подложки. Два менее интенсивных пика при  $\sim 19^\circ$  и  $\sim 38.5^\circ$  относятся к отражениям от семейства плоскостей  $\{201\}$   $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отсутствие других наборов пиков говорит о том, что пленка оксида галлия состоит только из  $\beta$ -фазы и имеет ориентацию  $(201)$ .

Степень кристаллического совершенства слоев оксида галлия оценивалась по ширине половине интенсивности (FWHM) рентгеновской кривой качания для отражения  $(201)$  (рис. 4). Наименьшее значение ширины рентгеновской кривой качания составило 20 угл. мин. Интересно отметить, что ширина рентгеновской кривой качания монотонно убывает с увеличением потока HCl через источник Ga. Для всех образцов в этой серии время роста корректировалось таким образом, что толщина была примерно одинакова. Поэтому данный эффект не может быть связан с изменением толщины слоя оксида галлия.

Однако изменение потока HCl через источник галлия приводит к изменению сразу двух важных параметров ростового процесса: соотношения кислород/галлий и скорости роста. Поэтому сужение рентгеновской кривой качания может быть вызвано как увеличением скорости роста, так и снижением отношения VI/III. Для определения, какой из двух факторов ответствен за улучшение структурного качества, необходимо проведение дальнейших экспериментальных исследований.



**Рис. 2.** Характерные дифракционные картины при ориентации образца направлением  $[100]$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параллельно электронному пучку: *a* — от подложки, *b, c* — от различных зерен  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

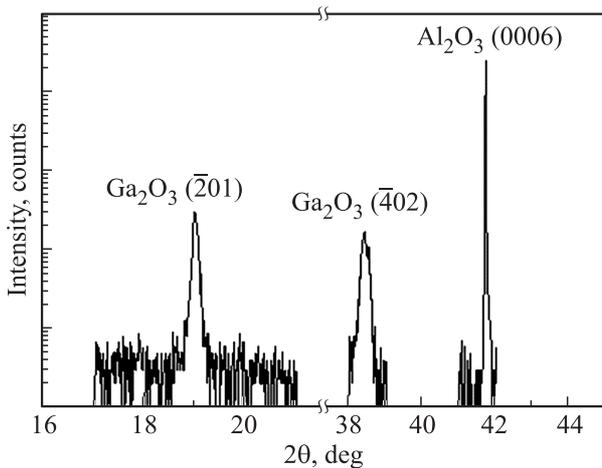


Рис. 3. Типичный рентгеновский дифракционный спектр для слоя  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на поверхности (0001) сапфира.

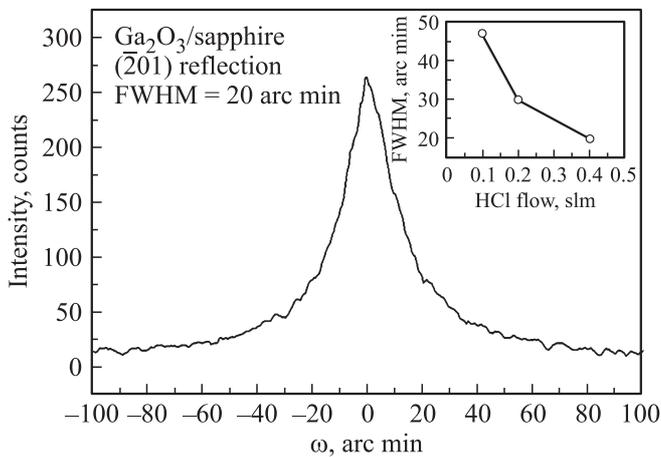


Рис. 4. Типичная рентгеновская кривая качания для слоя  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на сапфировой подложке. На вставке — зависимость ширины кривой качания от потока HCl.

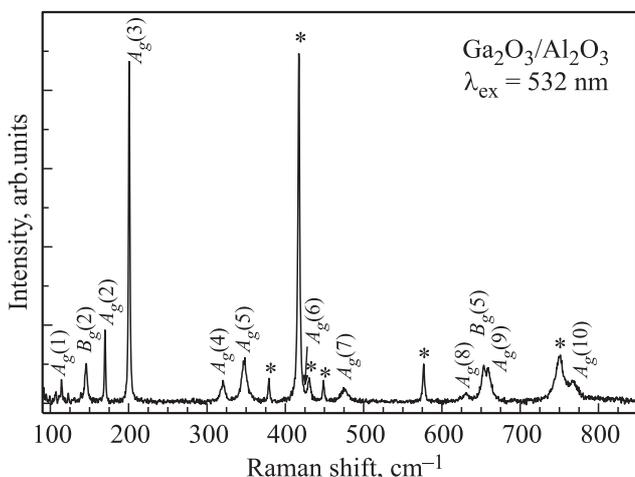


Рис. 5. Типичный неполяризованный рамановский спектр образца  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) при комнатной температуре. Звездочками отмечены фоннные линии, соответствующие подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001).

Измерения микрорамаановских спектров проводились на спектрометрической установке Т64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon (Франция) при комнатной температуре. Для возбуждения рамановских спектров использовался непрерывный твердотельный лазер с диодной накачкой Nd:YAG (для волны излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$ ). Калибровка спектров проводилась по линии тестового образца Si(111).

На рис. 5 представлен типичный неполяризованный рамановский спектр слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  снятый в геометрии обратного рассеяния  $z(-\bar{z})\bar{z}$ . Здесь направление  $z$  совпадает с направлением роста слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Наблюдаемые пики могут быть однозначно отнесены к фоннным линиям симметрии  $A_g$  и  $B_g$ , определяемым правилами отбора для кристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [17–19]. Следует отметить, что наблюдаемые в образцах фоннные линии сдвинуты в синюю область на  $1\text{--}4 \text{ см}^{-1}$  [16] относительно положения в объемных кристаллах  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Подобный „синий“ сдвиг может быть вызван сжимающими напряжениями в пленке  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [17,18].

Таким образом, показано, что высококачественные слои оксида галлия могут быть получены за счет использования в хлоридном процессе в качестве источника кислорода очищенного воздуха. Выращенные при температуре подложки  $1050^\circ\text{C}$  слои состоят из чистой  $\beta$ -фазы и имеют ориентацию  $(\bar{2}01)$ . Была достигнута высокая скорость роста, до  $250 \text{ мкм/ч}$ , без ухудшения структурного качества слоев. Наименьшее значение ширины рентгеновской кривой качания  $\sim 20 \text{ угл. мин}$  было измерено для образца, выращенного с максимальной скоростью роста  $250 \text{ мкм/ч}$ . Отмечен эффект сужения ширины рентгеновской кривой качания для отражения  $(\bar{2}01)$   $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с увеличением потока GaCl. Улучшение кристаллического качества может быть связано как с уменьшением отношения VI/III, так и с увеличением скорости роста при увеличении потока GaCl. По результатам ПЭМ-наблюдений установлено, что слой  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  сформирован кристаллическими зернами трех возможных ориентаций. Это, вероятно, связано с тем, что сапфировая подложка обладает более высокой симметрией, чем слой  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Работа поддержана Российским научным фондом (грант РНФ №14-29-00086).

## Список литературы

- [1] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi. Appl. Phys. Lett., **100**, 013 504 (2012).
- [2] T. Oshima, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, S. Fujita. Thin Sol. Films, **516**, 5768 (2008).
- [3] K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi. J. Cryst. Growth, **378**, 591 (2013).
- [4] K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E.G. Villora, K. Shimamura, S. Yamakoshi. Appl. Phys. Express, **5**, 035 502 (2012).
- [5] E.G. Villora, K. Shimamura, K. Kitamura, K. Aoki. Appl. Phys. Lett., **88**, 031 105 (2006).

- [6] H. Okumura, M. Kita, K. Sasaki, A. Kuramata, M. Higashiwaki, *J.S. Speck. Appl. Phys. Express*, **7**, 095 501 (2014).
- [7] W. Mi, C. Luan, Z. Li, C. Zhao, X. Feng, J. Ma. *Optical Mater. (Amst)*, **35**, 2624 (2013).
- [8] P. Ravadgar, R.H. Horng, T.Y. Wang. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **1**, N58 (2012).
- [9] D. Gogova, G. Wagner, M. Baldini, M. Schmidbauer, K. Irmscher, R. Schewski, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Fornari. *J. Cryst. Growth.*, **401**, 665 (2014).
- [10] G. Wagner, M. Baldini, D. Gogova, M. Schmidbauer, R. Schewski, M. Albrecht, Z. Galazka, D. Klimm, R. Fornari. *Phys. Status Solidi A*, **211**, 27 (2014).
- [11] D.J. Comstock, J.W. Elam. *Chem. Mater.*, **24**, 4011 (2012).
- [12] T. Matsumoto, M. Aoki, A. Kinoshita, T. Aono. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**, 1578 (1974).
- [13] H. Murakami, K. Nomura, K. Goto, K. Sasaki, K. Kawara, Q.T. Thier et al. *Appl. Phys. Express*, **8**, 015 503 (2015).
- [14] Y. Oshima, E.G. Villora, K. Shimamura. *J. Cryst. Growth*, **410**, 53 (2015).
- [15] Y. Oshima, E.G. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto, K. Shimamura. *J. Appl. Phys.*, **118**, 085 301 (2015).
- [16] Y. Oshima, E.G. Villora, K. Shimamura. *Appl. Phys. Express*, **8**, 055 501 (2015).
- [17] R. Rao, A.M. Rao, B. Xu, J. Dong, S. Sharma, M.K. Sunkara. *J. Appl. Phys.*, **98**, 1 (2005).
- [18] A. Khan, S.N. Khan, W.M. Jadwisieniczak, M.E. Kordesch. *Sci. Adv. Mater.*, **1**, 236 (2009).
- [19] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, Y. Itoh, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda. *J. Cryst. Growth*, **401**, 330 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

## Chloride epitaxy of $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown on *c*-sapphire substrate

V.I. Nikolaev<sup>+\*‡</sup>, A.I. Pechnikov<sup>+\*</sup>, S.I. Stepanov<sup>\*•</sup>,  
Sh.Sh. Sharofidinov<sup>+‡</sup>, A.A. Golovatenko<sup>+\*‡</sup>,  
I.P. Nikitina<sup>‡</sup>, A.N. Smirnov<sup>‡</sup>, V.E. Bugrov<sup>\*</sup>,  
A.E. Romanov<sup>\*‡</sup>, P.N. Brunkov<sup>\*</sup>, D.A. Kirilenko<sup>\*‡</sup>

<sup>+</sup> Perfect Crystals LLC,  
194064 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> ITMO University,  
197101 St. Petersburg, Russia

<sup>‡</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>•</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Epitaxial layers of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were grown on *c*-sapphire substrate. Purified dry air was used as a source of oxygen. Characterization of samples was performed using *X*-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and micro-Raman spectroscopy. It was found that growth plane of the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers is ( $\bar{2}01$ ). The layers consist of separate large crystal grains of three different in-plane orientations rotated against each other in the growth plane. The misorientation could be caused by the different symmetry of substrate and epitaxial layer crystal structures.