

# Толстые слои $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфировых подложках, полученные методом хлоридной эпитаксии

© А.И. Печников<sup>1</sup>, С.И. Степанов<sup>2</sup>, А.В. Чикиряка<sup>1,¶</sup>, М.П. Щеглов<sup>1</sup>,  
М.А. Одноблюдов<sup>3</sup>, В.И. Николаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО „Совершенные кристаллы“,  
194064 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: chikiryaka@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 25 января 2019 г.

Принята к публикации 30 января 2019 г.

В статье сообщается об эпитаксиальном росте и исследовании слоев нового широкозонного полупроводника  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Слои были выращены хлоридной эпитаксией на сапфировых подложках базисной ориентации. Толщины слоев исследованных образцов составляли от 0.5 мкм до рекордных на сегодня более 10 мкм. Изучены структурные и оптические свойства полученных образцов. Показано, что все образцы в структурном отношении однородны, однофазны и имеют структуру корунда R $\bar{3}c$ , как и у сапфира, используемого в качестве подложки. Было показано, что полуширина кривых качания для рефлекса (0006)  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяется с ростом толщины слоя и для наиболее толстых слоев составила 240 угл. сек. Как тонкие, так и толстые слои были прозрачны как в видимом, так и УФ-диапазоне, вплоть до края зоны оптического поглощения при 5.2 эВ.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47730.9033

## 1. Введение

В течение долгого времени исследования оксида галлия представляли чисто академический интерес, поскольку этот материал не находил каких-либо очевидных технических применений. В последние годы фокус исследований начал переходить от изучения базовых свойств материала к разработке технологических основ для различных практических применений. Значительный прогресс был достигнут в росте высококачественных монокристаллов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из расплава, эпитаксиального осаждения слоев Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, контроле их дефектов и примесей. Были продемонстрированы прототипы транзисторов и диодов Шоттки на основе Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прикладные разработки, связанные с оксидом галлия в качестве перспективного полупроводника, стимулировали поисковые исследования, направленные на понимание фундаментальных свойств материала. Оксид галлия был исследован в качестве материала для люминофоров и электролюминесцентных устройств, для химических датчиков и катализаторов, для прозрачных проводящих покрытий и, особенно, для высоковольтной и силовой электроники [1].

Кроме стабильной  $\beta$ -фазы, оксид галлия образует несколько других полиморфных форм, в том числе  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кристаллической структурой типа корунда R $\bar{3}c$ . До недавнего времени на  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не обращали внимания, поэтому экспериментальные исследования его свойств довольно немногочисленны. По ширине

запрещенной зоны  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E_g = 5.2$  эВ [2]) превосходит  $\beta$ - и  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где  $E_g = 4.85$  эВ для  $\beta$ -фазы и  $E_g \approx 4.7$ – $4.9$  эВ для  $\varepsilon$ -фазы [1,3]. При легировании оловом и кремнием в  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается заметная электронная электропроводность [4], что делает материал особенно привлекательным для УФ полупроводниковых приборов. Объемные монокристаллы  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не могут быть получены традиционными методами кристаллизации из расплава. Монокристаллические слои  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> могут быть получены только различными эпитаксиальными методами [4–13]. Следует отметить, что  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являясь метастабильной фазой, в процессе роста, т.е. при увеличении толщины слоя, может переходить в другие фазы. Как сообщается в работе [8], при эпитаксии  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переходит в  $\varepsilon$ -фазу, т.е. существует проблема получения толстых монокристаллических слоев  $\alpha$ -фазы. В этой статье нами приводятся данные о выращенных толстых слоях  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом хлоридной эпитаксии.

## 2. Методика эксперимента

Для эпитаксии использовался реактор, разработанный ООО „Совершенные кристаллы“, на котором ранее были получены слои оксида галлия  $\beta$ -фазы [14]. Для получения  $\alpha$ -фазы ростовая температура в зоне осаждения была снижена до 500–650°C. Участвующий в газотранспортной реакции хлорид галлия, как и в случае  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезировался непосредственно в зоне источника реактора, при пропускании газообразного

хлористого водорода ( $\text{HCl}$  99.999%) над металлическим галлием ( $\text{Ga}$  99.9999%). Для реакции образования оксида галлия применялся кислород марки ВЧ (99.998). Выход реакции синтеза  $\text{GaCl}$  составлял более 80%. Рост слоев оксида галлия проводился в условиях избыточного потока кислорода. Отношение прекурсоров элементов групп VI/III было в диапазоне от 2 до 20. Изменение соотношения VI/III достигалось путем изменения потока хлористого водорода через источник галлия от 0.01 до 0.1 ст.л/мин при неизменном потоке кислорода 0.2 ст.л/мин. В качестве газа-носителя использовался аргон марки ВЧ (99.998%) Аркал. Общий газовый поток через реактор составлял 10 ст.л/мин. Скорость осаждения составляла от 8 до 12 мкм/ч, время осаждения выбиралось из условия получения необходимой толщины слоя. После окончания роста подложка охлаждалась в потоке аргона до комнатной температуры.

Структурные параметры слоев оксидов галлия исследовались методами рентгеновской дифракции, на базе трехкристального рентгеновского дифрактометра (ТРД) высокого разрешения с использованием кристаллов германия в качестве анализатора и монохроматора на рефлексах (004) для  $\text{CuK}\alpha_1$ , а также методами оптической и растровой электронной микроскопии. Толщины слоев определялись при помощи растрового электронного микроскопа Phenom Pro X по сколам подложки с оксидным слоем. Спектры оптического пропускания исследовались с помощью дифференциального спектрофотометра SPECORD UV-VIS, в канал сравнения помещалась сапфировая подложка без оксидного слоя.

### 3. Экспериментальные результаты

В результате серии экспериментов получены слои оксидов  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  различной толщины, причем самый тонкий слой имел толщину 0.5 мкм, а самый толстый 11 мкм, как это видно из рис. 1. Морфология поверхности при этом у всех образцов была визуально гладкой. С помощью оптической и электронной микроскопии было установлено, что эпитаксиальные слои не имеют трещин.

Все слои были однофазны и имели структуру корунда  $\text{R}\bar{3}\text{c}$ . Для всех образцов, представленных в таблице, проведены исследования методами рентгеновской

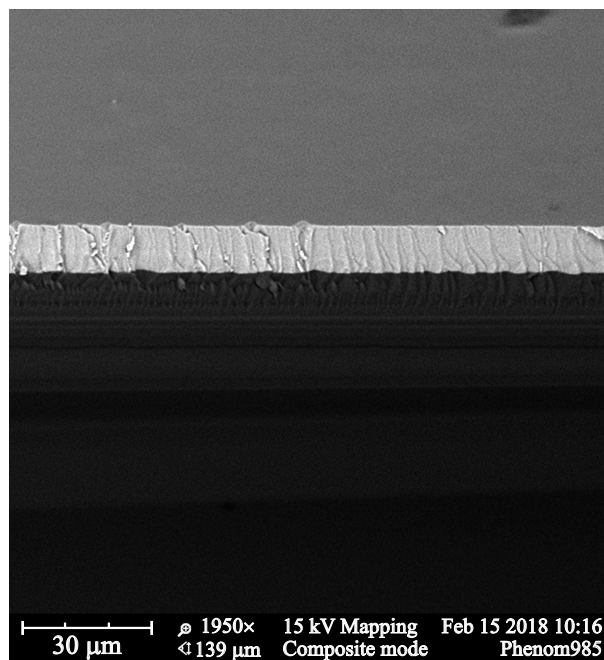


Рис. 1. Растровое электронное изображение скола образца со слоем  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  толщиной 11 мкм (см. таблицу, образец № 4).

дифрактометрии. Величины параметров решетки определялись из измерений значений брэгговских углов рефлексов (0006) и (10 $\bar{1}$ 8) трехкристальным методом по Бонду. Полученные значения параметров решетки  $a$  и  $c$  близки к ранее опубликованным значениям параметров решетки для порошковых образцов  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $a = 4.9825 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.433 \text{ \AA}$ ) [15]. Это служит дополнительным подтверждением, что полученные эпитаксиальные слои являются  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что измеренный структурный параметр  $a$  оказался больше табличного [15], т.е. слой упруго растянут, а не сжат, как можно было бы предположить в случае сапфировой подложки. Вероятно, что увеличение параметра решетки  $a$  связано с некоторым различием стехиометрического состава эпитаксиальных слоев и порошковых образцов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , на которых выполнялись предыдущие измерения.

Для более наглядного представления картины структурных дефектов слоя в образце № 4 была построена карта контуров равной интенсивности вблизи узла обратной решетки (Reciprocal space map) на рефлексе (0006), представленная на рис. 2.

На рис. 3 представлен спектр оптического пропускания для слоя  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  толщиной  $\sim 1$  мкм. На основании этих данных можно утверждать, что слой является практически сплошным уже при данной толщине. Можно отметить резкий край зоны поглощения и периодические колебания, которые связаны с интерференцией на границе слой-подложка. Оба эти фактора свидетельствуют о хорошем оптическом качестве выращенного слоя. Положение края зоны поглощения соответствует ширине запрещенной зоны  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (5.2 эВ).

Значения параметров решетки и полуширины кривых качания

Толщина слоя, мкм	$c$ , $\text{\AA}$	$a$ , $\text{\AA}$	Полуширина дифракционного пика на полувысоте $\omega_0$ , угл. сек
1	13.4270	4.9888	90
2	13.4263	4.9857	540
5	13.4240	4.9920	300
11	13.4400	4.9873	240

В данной работе была исследована зависимость скорости роста от потока газообразного HCl над источником галлия. Построенная зависимость представлена на рис. 4, из которого видно, что при увеличении потока газа скорость сначала растет, а затем значительно снижается. Максимальная скорость роста наблюдалась при потоке HCl 50 ст.мл./мин. Возможно, что замедление

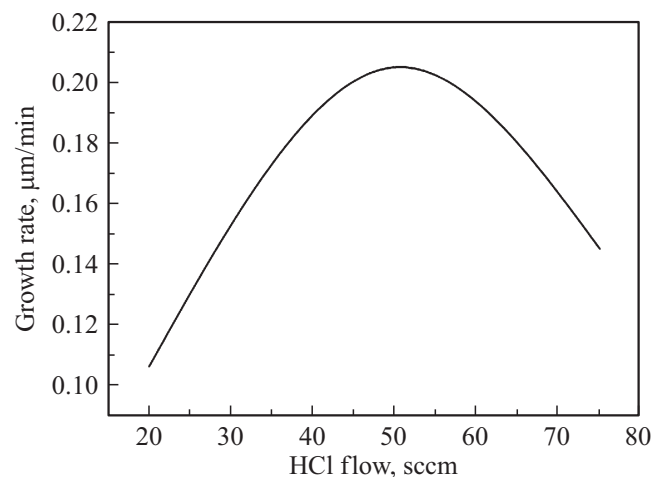


Рис. 4. Зависимость скорости роста  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  от потока газообразного HCl над источником.

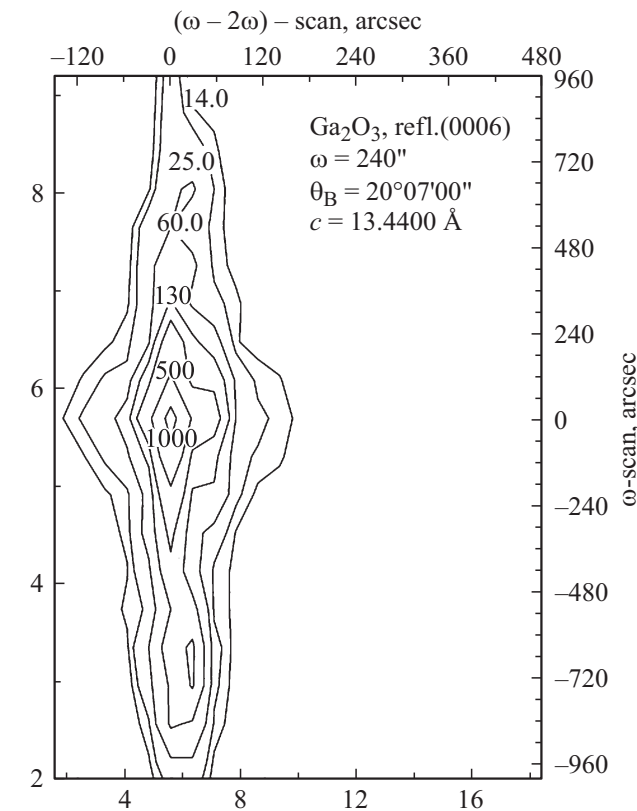


Рис. 2. Карта контуров рентгеновской дифракции равной интенсивности.

скорости роста в некоторых случаях приводит к образованию  $\varepsilon$ -фазы, о чем сообщается в работе [8].

#### 4. Обсуждение результатов

В результате выполненного исследования получены образцы эпитаксиальных слоев  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  до рекордной на сегодня толщины — 11 мкм. Наилучшее структурное качество, согласно рентгеновским кривым качания, наблюдается для тонких слоев толщиной менее 1 мкм. Дальнейшее увеличение толщины приводит к образованию доменно-блочной структуры и резкому ухудшению структурного совершенства. Толщина оксидных слоев  $\sim 1$  мкм недостаточна для большинства приборных применений, поскольку, например, ширина обедненного слоя в диодах Шоттки на основе  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  составляет  $\sim 4\text{--}5$  мкм. В данной работе нами показано, что структурное совершенство слоев вновь улучшается при увеличении толщины с 2 до 11 мкм. Таким образом, существует принципиальная возможность получения толстых и качественных эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что ранее сообщавшееся рекордное значение толщины качественного слоя  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  толщиной 5 мкм было достигнуто при росте на сложном буфере из слоев  $(\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98})_2\text{O}_3$ , который, как считают авторы работы [16], позволяет предохранить слой от растрескивания. В нашем случае многослойный буферный слой не потребовался, слои не имели трещин, что подтверждается данными оптической и растровой электронной микроскопии.

На карте контуров рентгеновской дифракции равной интенсивности (рис. 2) профили сильно вытянуты в направлении  $\omega$ , что характеризует преимущество вклада мозаичности фрагментов структуры, в то время как вклад от дефектов, влияющих на размытие значений межплоскостных расстояний (направлении оси  $(\omega - 2\omega)$ ), практически незначителен. Полученные

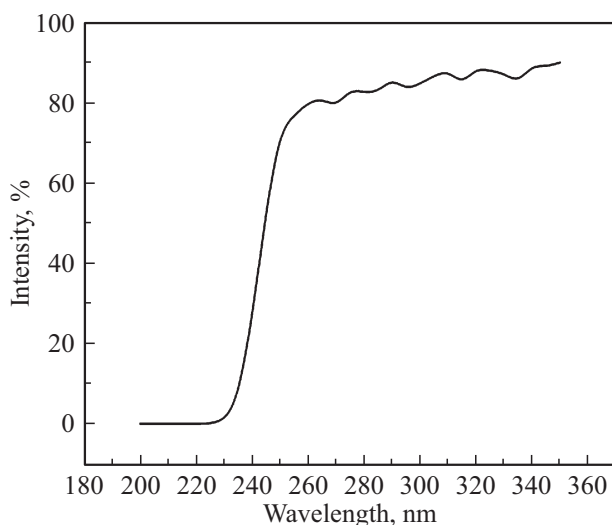


Рис. 3. Спектр оптического пропускания слоя  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на сапфировой подложке в УФ-диапазоне.

слои интересны для последующей эпитаксии и исследования межфазных переходов в оксиде галлия, подобных выполненным в работе [17].

## 5. Заключение

Исследованы технологические режимы осаждения монокристаллических пленок  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфировых подложках методом хлоридной эпитаксии. Полученные качественные слои  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с рекордной толщиной более 10 мкм. Тем самым показана принципиальная возможность использования хлоридной эпитаксии для производства полупроводниковых структур и квазиобъемных подложечных кристаллов  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Перспективы дальнейших исследований мы видим в поиске путей эффективного увеличения скоростей роста и, соответственно, увеличения толщины слоя при контролируемой плотности дефектов.

Работа поддержана Министерством образования и науки России (проекты № 16/4959/2017/6/7 и 16.3788.2017.4.6).

## Список литературы

- [1] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44** (1), 63 (2016).
- [2] Y. Oshima, E.G. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto, K. Shimamura. *J. Appl. Phys.*, **118**, 085301 (2015).
- [3] Y. Oshima, E.G. Villora, K. Shimamura. *Appl. Phys. Express*, **8**, 055501 (2015).
- [4] K. Akaiwa, K. Kaneko, K. Ichino, S. Fujita. *J. Appl. Phys.*, **55**, 1202BA (2016).
- [5] M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, T. Hitora. *Appl. Phys. Express*, **9**, 021101 (2016).
- [6] D. Shinohara, S. Fujita. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 7311 (2008).
- [7] Y. Yao, S. Okur, L.A.M. Lyle, G.S. Tompa, T. Salagaj, N. Sbrockey, R.F. Davis, L.M. Porter. *Mater. Res. Lett.*, **6** (5), 268 (2018).
- [8] R. Schewski, G. Wagner, M. Baldini, D. Gogova, Z. Galazka, T. Schulz, T. Remmele, T. Markurt, H. Wenckstern, M. Grundmann. *Appl. Phys., Express*, **8**, 011101 (2015).
- [9] T. Uchida, K. Kaneko, S. Fujita. *MRS Advances*, **3** (3), 177 (2018).
- [10] D. Tamba, O. Kubo, M. Oda, S. Osaka, K. Takahashi, H. Tabata, K. Kaneko, S. Fujita, M. Katayama. *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 251602 (2016).
- [11] K. Kaneko, H. Kawanowa, H. Ito, S. Fujita. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 020201 (2012).
- [12] Z. Cheng, M. Hanke, P. Vogt, O. Bierwagen, A. Trampert. *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 162104 (2017).
- [13] Z. Chen, K. Nishihagi, X. Wang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, M. Arita, Q. Guo. *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 102106 (2016).
- [14] В.И. Николаев, А.И. Печников, С.И. Степанов, Ш.Ш. Шарофидинов, А.А. Головатенко, И.П. Никитина, А.Н. Смирнов, В.Е. Бугров, А.Е. Романов, П.Н. Брунков, Д.А. Кириленко. *ФТП* **50** (7), 997 (2016).
- [15] M. Marezio, J.P. Remeika. *J. Chem. Phys.*, **46**, 1862 (1967).
- [16] M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, T. Hitora. *Appl. Phys. Express*, **9** (2), 021101 (2016).
- [17] R. Fornari, M. Pavesi, V. Montedoro, D. Klimm, F. Mezzadri, I. Cora, B. Pécz, F. Boschi, A. Parisini, A. Baraldi, C. Ferrari, E. Gombia, M. Bosi. *Acta Materialia*, **140**, 411 (2017).

Редактор Г.А. Оганесян

## Thick $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on sapphire substrates grown by chloride epitaxy

A.I. Pechnikov<sup>1</sup>, S.I. Stepanov<sup>2</sup>, A.V. Chikiryaka<sup>1</sup>, M.P. Scheglov<sup>1</sup>, M.A. Odnobludov<sup>3</sup>, V.I. Nikolaev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> „Perfect Crystals“ LLC,  
194064 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** This paper reports on epitaxial film growth and characterization of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a novel wide bandgap semiconducting material. The films were deposited on basal plane sapphire substrates by halide vapour phase epitaxy. Films were from 0.5  $\mu$ m to over 10  $\mu$ m in thickness, the latter being the record value by now. Structural and optical properties of the specimens were studied. All specimens are structurally uniform, single phase, and have a corundum-like  $r\bar{3}c$  structure similar to that of sapphire substrate. The full width at half maximum for (0006)  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reflection varies with layer thickness and approaches 240 arcsec for the thickest layers. Both thin and thick layers are transparent in the visible and UV spectral range up to the absorption edge at 5.2 eV.