

13.1

Получение толстых слоев $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ методом хлоридной эпитаксии

© С.И. Степанов, А.И. Печников, М.П. Щеглов, А.В. Чикиряка, В.И. Николаев

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

E-mail: s.i.stepanov@gmail.com

Поступило в Редакцию 16 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 16 февраля 2022 г.

Принято к публикации 23 августа 2022 г.

Впервые методом хлоридной эпитаксии выращены толстые эпитаксиальные пленки орторомбического оксида галлия $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ высокого кристаллического качества толщиной более 20 μm . В качестве подложек использовались сапфировые пластины с предварительно осажденным слоем GaN. Исследованы свойства полученных слоев методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Полученные результаты рассматриваются как важный шаг для получения толстых слоев и квазиобъемных кристаллов $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ для практического применения в электронной и сенсорной технике.

Ключевые слова: оксид галлия, хлоридная эпитаксия, полиморф, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.19.53594.19169

В последнее время оксид галлия (Ga₂O₃) привлекает внимание исследователей как перспективный сверхширокозонный полупроводниковый материал. По энергии запрещенной зоны ($E_g = 4.7\text{--}5.3\text{ eV}$) Ga₂O₃ превосходит такие традиционные широкозонные полупроводники, как GaN (3.4 eV) и SiC (3.0 eV). Оксид галлия может найти применение в оптоэлектронных приборах глубокого ультрафиолета, солнечно-слепых детекторах излучения, силовых и высоковольтных приборах.

Оксид галлия образует несколько полиморфных модификаций (α -, β -, γ -, δ -, $\varepsilon(\kappa)$ -фазы), из которых β -Ga₂O₃ с моноклинной кристаллической решеткой является наиболее термодинамически стабильной фазой. Большинство научных исследований сосредоточено на β -Ga₂O₃, поскольку эта полиморфная фаза может быть получена как в виде объемных монокристаллов, так и в виде тонких эпитаксиальных пленок. Однако β -Ga₂O₃ обладает кристаллической структурой с низкой степенью симметрии, что приводит к выраженной анизотропии физических свойств. Монокристаллы и эпитаксиальные пленки β -Ga₂O₃ склонны к раскалыванию по плоскостям спайности, что создает серьезные проблемы при изготовлении приборов.

В последние годы возрос интерес к другим полиморфным фазам Ga₂O₃, особенно к метастабильным α - и ε -фазам Ga₂O₃, которые могут быть получены путем эпитаксиального роста на ориентированных подложках. Эти полиморфные фазы имеют кристаллографическую структуру с более высокой симметрией и обладают более низкой анизотропией физических свойств, чем β -Ga₂O₃, что делает их привлекательными для приборных приложений. В отличие от других полиморфных модификаций ε -Ga₂O₃ — сегнетоэлектрик с относительно большой спонтанной поляризацией [1,2]. Эти свойства ε -Ga₂O₃ могут быть использованы для получения гетероструктур с двумерным электронным газом и мощных переключающих приборов с высокой подвижностью [3].

Фазово-чистые тонкие пленки ε -Ga₂O₃ были впервые получены в 2015 г. методом хлоридной эпитаксии (HVPE) на подложках GaN, AlN и β -Ga₂O₃ (201) [4]. Позднее пленки ε -Ga₂O₃ были также синтезированы методом эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) [5], химическим осаждением из аэрозоля (Mist CVD) [6], молекулярно-пучковой эпитаксией [7] и импульсным лазерным осаждением [8]. Также сообщалось о росте ε -Ga₂O₃ на различных кристаллических подложках, например на GaN, AlN, SiC, ZnO, α -Al₂O₃, β -Ga₂O₃, MgO, стабилизированном иттрием оксиде циркония и др. Следует отметить, что для стабилизации ε -фазы наиболее подходят подложки с гексагональной кристаллической структурой, например сапфировые подложки с тонким слоем GaN или AlN.

В ранних работах [9] считалось, что ε -Ga₂O₃ обладает гексагональной кристаллической структурой с пространственной группой $P63mc$. Однако детальные исследования микроструктуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что ε -Ga₂O₃ не является самостоятельной фазой, а состоит из наноразмерных доменов с орторомбической кристаллической структурой, аналогичной κ -Al₂O₃, с пространственной группой симметрии $Pna2_1$ [10]. В зависимости от размера доменов и пространственного разрешения метода характеристики ε -Ga₂O₃ может проявлять как гексагональную (ε), так и орторомбическую (κ) симметрию [11]. Поэтому далее используем двойную нотацию $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃.

Метод хлоридной эпитаксии характеризуется высокой скоростью роста в несколько десятков микрон в час [4,12] и поэтому наиболее привлекателен для получения толстых слоев и квазиобъемных кристаллов метастабильных полиморфов Ga₂O₃. Кроме того, присутствие хлора, по-видимому, играет важную роль в стабилизации метастабильных полиморфных модификаций Ga₂O₃ [13].

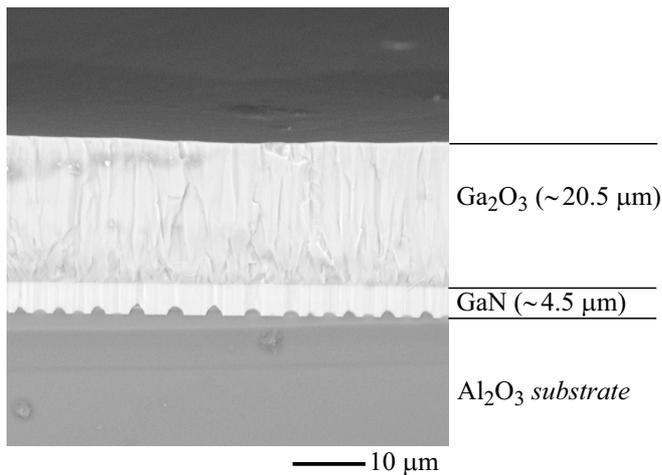


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного среза пленки Ga_2O_3 на профилированной сапфировой подложке с подслоем GaN.

Ранее нами сообщалось о получении слоев $\epsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ толщиной до $5\ \mu\text{m}$ на $2H\text{-GaN}$, $4H\text{-SiC}$, гладких и профилированных сапфировых подложках [14]. В настоящей работе мы сообщаем о росте толстых слоев $\epsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ толщиной более $20\ \mu\text{m}$.

Пленки Ga_2O_3 были выращены методом хлоридной эпитаксии в кварцевом реакторе горизонтального типа с горячими стенками. В качестве подложек использовались профилированные пластины сапфира ориентации (0001) с предварительно осажденным буферным слоем нитрида галлия (GaN). Рост GaN осуществлялся методом газовой эпитаксии из металлоорганических

соединений. Толщина слоя GaN составляла $\sim 3\text{--}4\ \mu\text{m}$, при этом достигалось полное заравнивание неровностей рельефа профилированной сапфировой подложки с образованием планарного слоя GaN. В качестве источников кислорода и галлия использовались газообразный кислород (O_2) и хлорид галлия (GaCl). Пары GaCl синтезировались непосредственно в реакторе при пропускании газообразного хлористого водорода (HCl , 99.999%) над лодочкой с металлическим галлием (99.9999%). Поток HCl через источник Ga и поток кислорода составляли 100 и 300 sccm соответственно. В качестве газоносителя использовался аргон высокой чистоты. Осаждение пленок Ga_2O_3 осуществлялось при температуре $530\text{--}630^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Кристаллическая структура и кристаллическое качество пленок Ga_2O_3 были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5405\ \text{\AA}$). Толщина пленок Ga_2O_3 измерялась с помощью методов оптической электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сколах образцов.

Метод электронной микроскопии (рис. 1) показал, что осажденные пленки $\epsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ представляют собой однородные слои с планарной поверхностью. Толщина пленок, измеренная на сколах образцов, составляет $1\text{--}20\ \mu\text{m}$.

На рис. 2 представлена типичная рентгеновская дифрактограмма полученной пленки Ga_2O_3 . Дифракционные пики, расположенные при $2\theta = 19.1, 38.8, 59.8$ и 83.2° , могут быть идентифицированы как рефлексы (002), (004), (006) и (008) от $\epsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Также наблюдаются интенсивные пики от сапфировой подложки

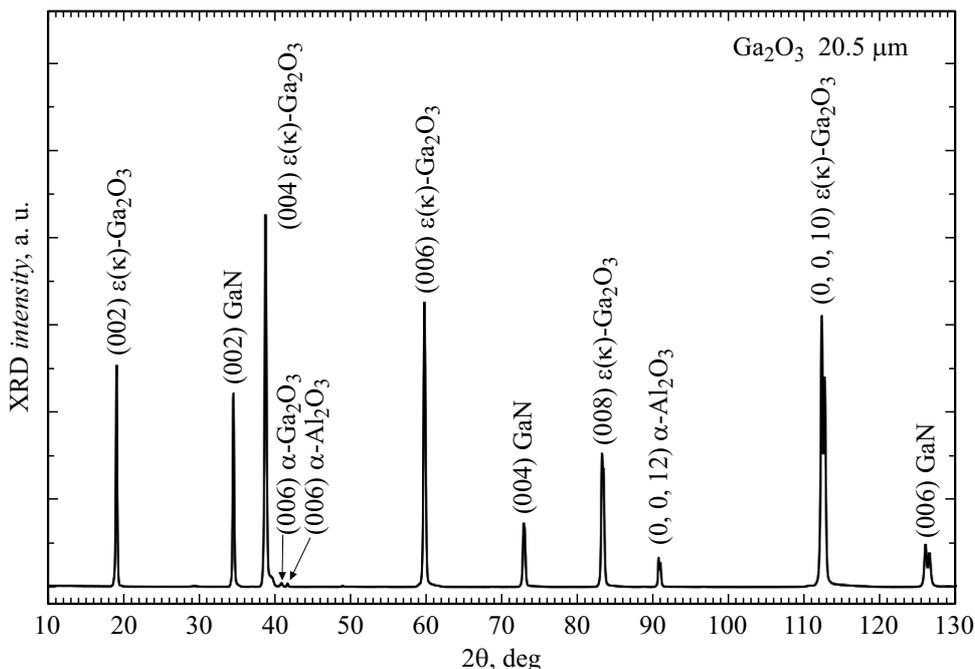


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма слоя Ga_2O_3 на профилированной сапфировой подложке с подслоем GaN.

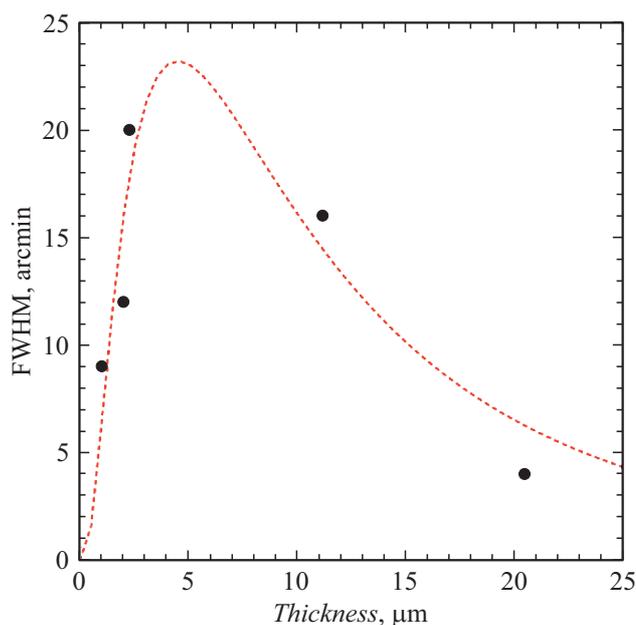


Рис. 3. Зависимость FWHM рентгеновской кривой качания для отражения (006) $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ от толщины слоя Ga₂O₃.

ки и подслоя GaN. Слабый дифракционный пик при $2\theta = 40.9^\circ$ может быть отнесен к (006) отражению α -Ga₂O₃. Дифракционные пики в других положениях не наблюдались, поэтому можно сделать вывод, что пленки в основном состоят из чистой фазы $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ с незначительной примесью α -Ga₂O₃.

Кристаллическое совершенство пленок $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ определялось по ширине на половине высоты рентгеновских кривых качания (FWHM) для отражения (006). По сравнению с другими полиморфными модификациями, например с α - и β -Ga₂O₃, пленки $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ обладают более низким структурным совершенством и характеризуются значительно большими полуширинами кривых качания. В большинстве публикаций FWHM рентгеновских кривых качания составляет более 10 arcmin [4,5,12,15], что соответствует плотности проникающих дислокаций порядка 10^{10} cm^{-2} . Для пленок $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃, полученных в данном исследовании, полуширина рентгеновской кривой качания для рефлекса (006) варьировалась от 4 до 20 arcmin. На рис. 3 показана зависимость полуширин кривых качания рефлекса (006) от толщины слоя $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃. Как можно увидеть, FWHM увеличивается с ростом толщины слоя до $\sim 5 \mu\text{m}$, однако дальнейшее увеличение толщины приводит к сужению кривых качания и, следовательно, улучшению степени кристаллического совершенства $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃. Наиболее узкая кривая качания (FWHM = 4 arcmin) была получена для наиболее толстого образца с толщиной $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃, равной $20.5 \mu\text{m}$.

Таким образом, методом хлоридной эпитаксии были получены толстые монофазные слои $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ толщи-

ной $20.5 \mu\text{m}$. Ширина на половине высоты рентгеновской кривой качания для отражения (006) составила 4 arcmin, что является наилучшим результатом на настоящий момент. Наблюдаемый нами эффект улучшения структурного совершенства с ростом толщины слоя показывает перспективность применения метода хлоридной эпитаксии для выращивания толстых высококачественных слоев $\varepsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃, которые в дальнейшем могут быть использованы для формирования гетероструктур или электронных, оптоэлектронных приборов и сенсоров.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ООО „Совершенные кристаллы“ за проведение эпитаксиальных экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi, D. Delmonte, M. Bosi, R. Fornari, *Inorg. Chem.*, **55**, 12079 (2016). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02244
- [2] M.B. Maccioni, V. Fiorentini, *Appl. Phys. Express*, **9**, 041102 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.041102
- [3] S.B. Cho, R. Mishra, *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 162101 (2018). DOI: 10.1063/1.5019721
- [4] Y. Oshima, E.G. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto, K. Shimamura, *J. Appl. Phys.*, **118**, 085301 (2015). DOI: 10.1063/1.4929417
- [5] F. Boschi, M. Bosi, T. Berzina, E. Buffagni, C. Ferrari, R. Fornari, *J. Cryst. Growth*, **443**, 25 (2016). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.03.013
- [6] D. Tahara, H. Nishinaka, S. Morimoto, M. Yoshimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 078004 (2017). DOI: 10.7567/JJAP.56.078004
- [7] M. Kracht, A. Karg, J. Schörmann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Rohnke, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P.J. Klar, J. Janek, M. Eickhoff, *Phys. Rev. Appl.*, **8**, 054002 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.8.054002
- [8] Y. Cai, K. Zhang, Q. Feng, Y. Zuo, Z. Hu, Z. Feng, H. Zhou, X. Lu, C. Zhang, W. Tang, J. Zhang, Y. Hao, *Opt. Mater. Express*, **8**, 3506 (2018). DOI: 10.1364/OME.8.003506
- [9] H.Y. Playford, A.C. Hannon, E.R. Barney, R.I. Walton, *Chemistry — A Eur. J.*, **19**, 2803 (2013). DOI: 10.1002/chem.201203359
- [10] I. Cora, F. Mezzadri, F. Boschi, M. Bosi, M. Čaplovičová, G. Calestani, I. Dódon, B. Pécz, R. Fornari, *CrystEngComm*, **19**, 1509 (2017). DOI: 10.1039/C7CE00123A
- [11] 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 Mater.*, **140**, 411 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.062
- [12] Y. Li, X. Xiu, W. Xu, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, T. Tao, P. Chen, B. Liu, R. Zhang, Y. Zheng, *Superlatt. Microstruct.*, **152**, 106845 (2021). DOI: 10.1016/j.spmi.2021.106845

- [13] H. Sun, K.H. Li, C.G.T. Castanedo, S. Okur, G.S. Tompa, T. Salagaj, S. Lopatin, A. Genovese, X. Li, *Cryst. Growth Des.*, **18**, 2370 (2018). DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01791
- [14] V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, S.V. Shapenkov, M.P. Scheglov, A.V. Chikiryaka, O.F. Vyvenko, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 045014 (2020). DOI: 10.1149/2162-8777/ab8b4c
- [15] S.H. Park, H.S. Lee, H.S. Ahn, M. Yang, *J. Korean Phys. Soc.*, **74**, 502 (2019). DOI: 10.3938/jkps.74.502