

06.5;08.2

## Дефектная структура пленки $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенной на *m*-грани подложки сапфира, по данным просвечивающей электронной микроскопии

© А.В. Мясоедов<sup>1</sup>, И.С. Павлов<sup>2</sup>, А.И. Печников<sup>1,3</sup>, С.И. Степанов<sup>1,3</sup>, В.И. Николаев<sup>1,3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия<sup>3</sup> ООО „Совершенные кристаллы“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: amyasoedov88@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 9 ноября 2022 г.

Принято к публикации 14 ноября 2022 г.

Приводятся результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии структурного состояния пленки  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$ , выращенной на призматической *m*-грани сапфира методом хлоридной газовой фазной эпитаксии. Обсуждается влияние ориентации подложки на формирование дислокационной структуры. Выявлены проникающие дислокации, в том числе с вектором Бюргера  $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , и дислокационные полупетли. Наклонное распространение дислокаций и образование дислокационных полупетель приводят к снижению плотности проникающих дислокаций вблизи ростовой поверхности.

**Ключевые слова:** дислокации, оксид галлия, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.02.54282.19365

Ультраширокозонный полупроводник Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является перспективным материалом для силовых и оптоэлектронных приборов [1]. Представляет интерес не только термостабильный полиморф  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с моноклинной структурой [2], но и метастабильные фазы оксида галлия [3,4]. В частности,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со структурой корунда обладает наибольшей шириной запрещенной зоны ( $E_g = 5.3 \text{ eV}$ ) среди полиморфных модификаций. Как правило, слои  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выращивают на базисной грани подложки сапфира, где присутствует большое рассогласование по параметру *a* слоя и подложки ( $\Delta a/a \sim 4.7\%$ ). В результате в слое возникает высокая плотность проникающих дислокаций (ПД), которые пронизывают слой от интерфейса с подложкой до поверхности [5–7]. Для снижения плотности ПД в эпитаксиальных слоях  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> применяются следующие подходы: маскирование подложек [8], выращивание на патернированных подложках [9] и использование буферных слоев [10]. Альтернативным направлением является применение призматических и пирамидальных граней сапфира [11–13].

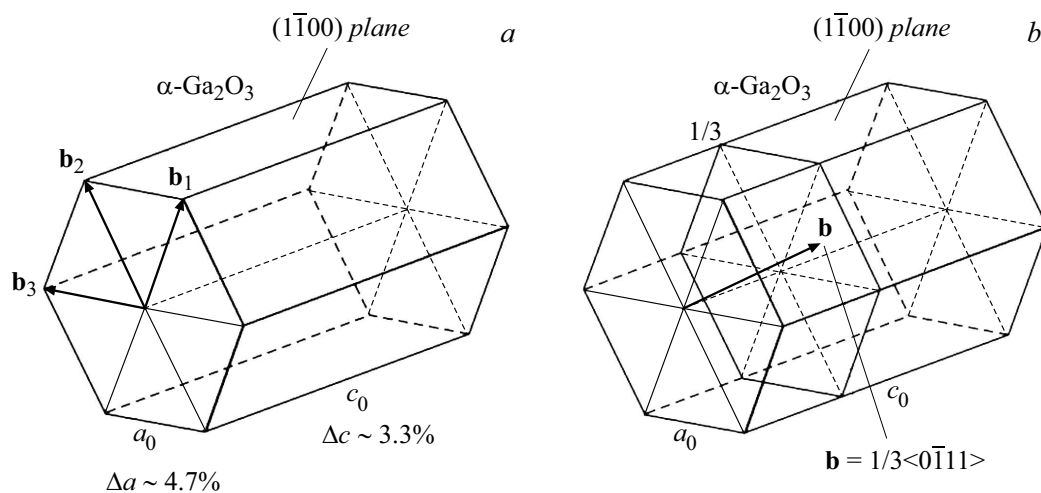
Кристаллы оксида галлия со структурой корунда относятся к тригональной сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Для описания  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используют гексагональную систему координат с параметрами элементарной ячейки  $a_0 = 4.9825 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 13.433 \text{ \AA}$ . При осаждении пленок на базисной грани сапфира они сохраняют ориентацию подложки:  $(0001)_{\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3} \parallel (0001)_{\text{sapphire}}$  и  $[10\bar{1}0]_{\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3} \parallel [10\bar{1}0]_{\text{sapphire}}$  [14], при этом направления типа  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  являются равнозначными между собой. В случае выращивания пленки на призматической *m*-грани сапфира ориентационные соотношения остаются

прежними, но направления типа  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  становятся неэквивалентными. Одно из направлений (обозначим его  $[1\bar{1}00]$ ) будет совпадать с направлением роста, в то время как два других нет. Другой важной особенностью эпитаксии  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на *m*-грани сапфира является присутствие рассогласования по параметру решеток *c* слоя и подложки ( $\sim 3.3\%$ ) в плоскости интерфейса.

В настоящей работе рассматривается пленка  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученная на призматической *m*-грани сапфира. Приводятся результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) ее структурного состояния, обсуждается влияние ориентации подложки на формирование дислокационной структуры.

Эпитаксиальные пленки  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены методом хлоридной газовой фазной эпитаксии при температуре 500 °С и атмосферном давлении в горизонтальном кварцевом реакторе, разработанном ООО „Совершенные кристаллы“ [4]. Для исследования дефектов кристаллической структуры был использован просвечивающий электронный микроскоп FEI Tecnai Osiris с ускоряющим напряжением 200 kV.

С целью охарактеризовать дислокационную структуру, возникающую в эпитаксиальной пленке в результате рассогласования по параметрам решетки *a* и *c* в плоскости интерфейса, для ПЭМ-исследования было приготовлено два взаимно перпендикулярных сечения образца. Первое сечение использовалось для исследования вблизи оси зоны  $[0001]$ , второе — вблизи оси зоны  $[11\bar{2}0]$ . Используя обзор систем скольжения в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15], можно выбрать наиболее вероятные векторы Бюргера дислокаций, которые должны образовываться в пленке  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе релаксации



**Рис. 1.** Схематическое изображение векторов Бюргера предполагаемых ПД и дислокаций несоответствия, возникающих при релаксации напряжений деформации несоответствия, для рассогласования по параметру  $a$  ( $a$ ) и по параметру  $c$  ( $b$ ) решеток при выращивании пленок  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на  $m$ -грани сапфира.

Таблица значений скалярных произведений  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ , использованных при определении вектора Бюргера с помощью критерия невидимости дислокаций [16]

$\mathbf{b}$	$\mathbf{g} = 3\bar{3}00$	$\mathbf{g} = 30\bar{3}0$	$\mathbf{g} = 0\bar{3}30$	$\mathbf{g} = 11\bar{2}0$	$\mathbf{g} = 2\bar{1}\bar{1}0$	$\mathbf{g} = 1\bar{2}10$	$\mathbf{g} = 0006$
$\pm 1/3[11\bar{2}0]$	0	$\pm 3$	$\mp 3$	$\pm 2$	$\pm 1$	$\mp 1$	0
$\pm 1/3[1\bar{2}10]$	$\pm 3$	0	$\pm 3$	$\mp 1$	$\pm 1$	$\pm 2$	0
$\pm 1/3[\bar{2}110]$	$\mp 3$	$\mp 3$	0	$\mp 1$	$\mp 2$	$\mp 1$	0
$\pm 1/3[1\bar{1}01]$	$\pm 2$	$\pm 1$	$\pm 1$	0	$\pm 1$	$\pm 1$	$\pm 2$
$\pm 1/3[0\bar{1}11]$	$\pm 1$	$\mp 1$	$\pm 2$	$\mp 1$	0	$\pm 1$	$\pm 2$
$\pm 1/3[10\bar{1}1]$	$\pm 1$	$\pm 2$	$\mp 1$	$\pm 1$	$\pm 1$	0	$\pm 2$

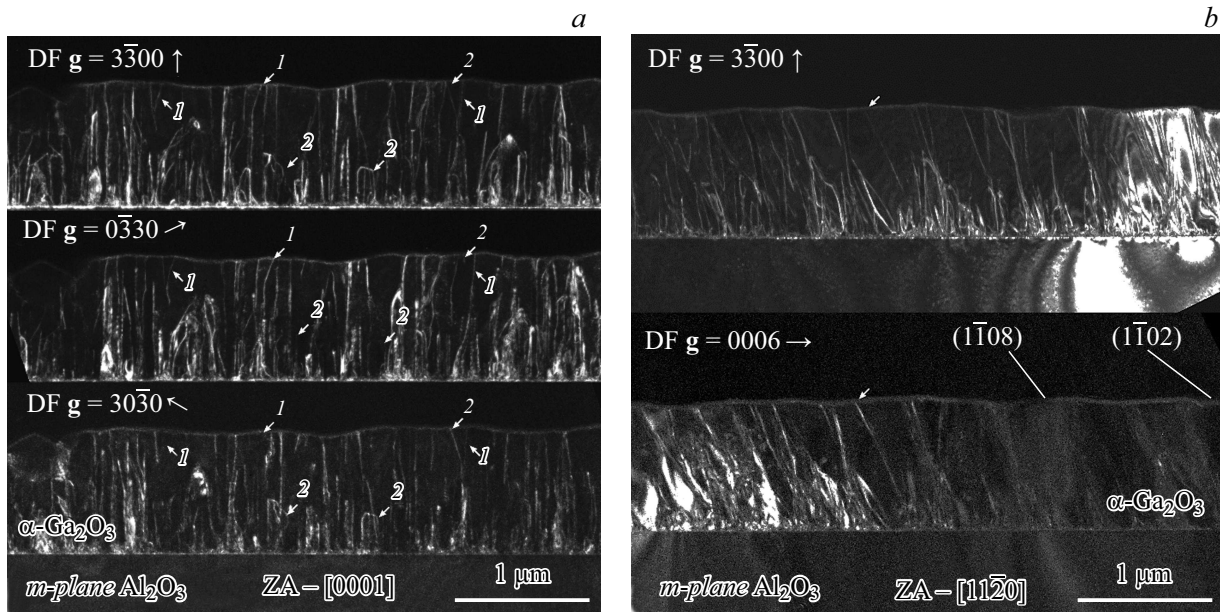
напряжений деформации несоответствия. Так, напряжения, вызванные рассогласованием по параметру  $a$ , с большой вероятностью релаксируют путем образования дислокаций несоответствия с вектором Бюргера  $\pm 1/3[11\bar{2}0]$  и соответствующих ПД (рис. 1,  $a$ ). Для снятия напряжений, вызванных рассогласованием по параметру  $c$ , наиболее вероятно возникновение дислокаций несоответствия с вектором Бюргера  $\langle hki \rangle$  с  $l \neq 0$ , например  $\pm 1/3[1\bar{1}01]$ , и соответствующих ПД (рис. 1,  $b$ ).

Для исследования дислокаций, наблюдаемых в поперечных сечениях образцов методом ПЭМ, можно применять критерий невидимости  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ , где  $\mathbf{g}$  — дифракционный вектор, соответствующий действующему отражению,  $\mathbf{b}$  — вектор Бюргера. Для краевой дислокации возможен остаточный контраст, обусловленный членом, зависящим от угла между  $\mathbf{g}$  и произведением  $\mathbf{b} \times \mathbf{l}$ , где  $\mathbf{l}$  — единичный вектор касательной к линии дислокации. По методике, описанной в [16], составлена таблица скалярных произведений векторов  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ , где вектор  $\mathbf{g}$  соответствует доступным для наблюдения отражениям, а  $\mathbf{b}$  — выбранным векторам Бюргера дислокаций.

Как видно из рис. 2, в области наблюдения пленка имеет однородную толщину  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Анализ картины

электронной микродифракции подтвердил, что выращенная пленка относится к  $\alpha$ -фазе и имеет аналогичную с подложкой ориентацию.

На рис. 2,  $a$  приведены темнопольные изображения одной и той же области образца при наблюдении вблизи оси зоны  $[0001]$  для отражений  $3\bar{3}00$ ,  $0\bar{3}30$  и  $30\bar{3}0$ . Характер поведения дислокаций существенно отличается от наблюдаемого для пленок с аналогичной кристаллической структурой, полученных на стандартной  $c$ -грани сапфира, которым свойственно формирование плотных массивов строго вертикальных ПД, практически не взаимодействующих между собой [5–7]. На всех трех изображениях для отражений  $3\bar{3}00$ ,  $0\bar{3}30$  и  $30\bar{3}0$  наблюдается схожая картина дислокационной структуры: практически вертикальные прямолинейные ПД с наклонными участками и дислокационные полупетли. Некоторые конфигурации указывают на взаимодействие дислокаций с протеканием реакций как объединения, так и расщепления относительно направления роста. Линии дислокаций с полосчатым контрастом имеют наклон относительно плоскости рисунка. Это подтверждается изображениями поперечного сечения пленки, приготовленного в перпендикулярном направлении для



**Рис. 2.** Темнопольные ПЭМ-изображения одной и той же области для отражений  $3\bar{3}00$ ,  $0\bar{3}30$  и  $30\bar{3}0$  при наблюдении вблизи оси зоны  $[0001]$  (a) и одной и той же области для отражений  $3\bar{3}00$  и  $0006$  при наблюдении вблизи оси зоны  $[11\bar{2}0]$  (b).

исследования в оси зоны  $[11\bar{2}0]$ . Изображения приведены на рис. 2, b.

Чтобы выявить дислокации с вектором Бюргерса  $1/3(11\bar{2}0)$  (см. таблицу) на темнопольных изображениях для отражений  $3\bar{3}00$ ,  $0\bar{3}30$  и  $30\bar{3}0$ , необходимо искать такие дислокации, контраст для которых будет либо нулевым, либо слабым для одного из отражений. Для остальных двух отражений дислокации должны хорошо наблюдаться. На рис. 2, a цифрой 1 отмечены линии дислокаций, контраст которых пропадает в отражении  $30\bar{3}0$ . При этом они хорошо видны в отражениях  $3\bar{3}00$  и  $0\bar{3}30$ . Цифрой 2 отмечены линии дислокаций, которые невидимы в отражении  $0\bar{3}30$ , но видны в отражениях  $3\bar{3}00$  и  $30\bar{3}0$ . Таким образом, дислокации, отмеченные цифрой 1, имеют вектор Бюргерса  $\mathbf{b}_1 = \pm 1/3[1\bar{2}10]$ , а отмеченные цифрой 2 —  $\mathbf{b}_2 = \pm 1/3[2\bar{1}10]$ . Векторы  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$  с точностью до знака соответствуют векторам, обозначенным на схеме, представленной на рис. 1, a. Заметим, что, как правило, вблизи поверхности слоя проекции дислокаций 1 отклоняются вправо, а дислокаций 2 — влево относительно направления роста, что должно увеличивать их винтовые составляющие. Цифрами 1 и 2 на рис. 2 отмечена лишь небольшая часть всех выявленных дислокаций.

Дислокации с вектором Бюргерса  $\mathbf{b}_3 = \pm 1/3[1\bar{1}\bar{2}0]$ , которые должны иметь нулевой контраст в отражении  $3\bar{3}00$ , явно обнаружены не были. Вероятно, эти дислокации лежат в пирамидальных плоскостях, что косвенно подтверждается изображениями для перпендикулярного сечения. В таком случае контраст от них не исчезает благодаря члену  $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{l})$ .

Аналогичная ситуация возникла для дислокаций с вектором Бюргерса  $1/3(1\bar{1}01)$ . Поэтому ПЭМ-изображения,

полученные нами для отражений  $11\bar{2}0$ ,  $2\bar{1}\bar{1}0$  и  $1\bar{2}10$  при наблюдении вблизи оси зоны  $[0001]$ , не приводятся.

На рис. 2, b приведены ПЭМ-изображения для отражений  $3\bar{3}00$  и  $0006$ , полученные для второго сечения при наблюдении вблизи оси зоны  $[11\bar{2}0]$ . Аналогично предыдущей ориентации в отражении  $3\bar{3}00$  должны наблюдаться все дислокации с векторами Бюргерса, кроме  $1/3[11\bar{2}0]$ . Для отражения  $0006$  в контрасте должны остаться только дислокации  $\langle hki\bar{l} \rangle$  с  $l \neq 0$ , однако явно таких дислокаций выявить не удалось. Как видно из изображения, для отражения  $0006$  (правая часть изображения) погасли все дислокации, наблюдаемые в отражении  $3\bar{3}00$ . Для области слева дифракционные условия выполняются не полностью. Это связано с изгибом ламели, что подтверждается изгибными контурами, наблюдаемыми на подложке.

Из изображения для отражения  $3\bar{3}00$  в данной ориентации видно, что для подавляющего большинства дислокаций характерен наклон. Пример наклонной дислокации отмечен стрелкой на рис. 2, b. Наклон имеет ярко выраженный характер и, по всей видимости, обусловлен кристаллической структурой пленки. Так, для нашего случая, согласно картине электронной микродифракции, полученной для оси зоны  $[11\bar{2}0]$ , аналогичному наклону ПД в такой геометрии будут отвечать плоскости  $(1\bar{1}02)$ ,  $(1\bar{1}08)$ , которые схематично изображены на рис. 2, b, в то время как противоположному будет соответствовать, например,  $(110\bar{4})$ . Таким образом, установлено, что линии ПД преимущественно распространяются вдоль пирамидальных плоскостей с наклоном, близким к плоскости  $(1\bar{1}08)$ .

Проведено ПЭМ-исследование структурного состояния пленки оксида галлия  $\alpha$ -фазы, полученной на

призматической  $m$ -границы сапфира. Исследование было направлено на описание дислокационной структуры с учетом наличия рассогласования по параметрам  $a$  и  $c$  решетки. С помощью анализа дифракционного контраста на дислокациях для различных действующих отражений было установлено, что подавляющее большинство дислокаций имеет вектор Бюргерса типа  $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Линии ПД преимущественно распространяются вдоль пирамидальных плоскостей с наклоном, близким к плоскости  $(1\bar{1}08)$ . ПД, распространяющиеся вдоль базисной плоскости  $(0001)$ , представлены в меньшей степени. Отмечается присутствие большого числа дислокационных полупетель и реакций взаимодействия дислокаций между собой, что способствует снижению их плотности от интерфейса к поверхности в несколько раз.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-29-12041 МК.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Y. Yuan, W. Hao, W. Mu, Z. Wang, X. Chen, Q. Liu, G. Xu, C. Wang, H. Zhou, Y. Zou, X. Zhao, Z. Jia, J. Ye, J. Zhang, S. Long, X. Tao, R. Zhang, Y. Hao, *Fundam. Res.*, **1** (6), 697 (2021). DOI: 10.1016/j.fmre.2021.11.002
- [2] Y. Tomm, P. Reiche, D. Klimm, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **220** (4), 510 (2000). DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00851-4
- [3] T. Oshima, T. Nakazono, A. Mukai, A. Ohtomo, *J. Cryst. Growth*, **359** (1), 60 (2012). DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2012.08.025
- [4] А.И. Печников, С.И. Степанов, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, М.А. Одноблудов, В.И. Николаев, *ФТП*, **53** (6), 789 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47730.9033 [A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, A.V. Chikiryaka, M.P. Scheglov, M.A. Odnobludov, V.I. Nikolaev, *Semiconductors*, **53** (6), 780 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619060150].
- [5] T.C. Ma, X.H. Chen, Y. Kuang, L. Li, J. Li, F. Kremer, F.-F. Ren, S.L. Gu, R. Zhang, Y.D. Zheng, H.H. Tan, C. Jagadish, J.D. Ye, *Appl. Phys. Lett.*, **115** (18), 182101 (2019). DOI: 10.1063/1.5120554
- [6] Y. Oshima, S. Yagyu, T. Shinohe, *J. Cryst. Growth*, **576**, 126387 (2021). DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2021.126387
- [7] K. Kaneko, H. Kawanowa, H. Ito, S. Fujita, *Appl. Phys.*, **51** (2R), 020201 (2012). DOI: 10.1143/JJAP.51.020201
- [8] Y. Oshima, K. Kawara, T. Shinohe, T. Hitora, M. Kasu, S. Fujita, *APL Mater.*, **7** (2), 022503 (2019). DOI: 10.1063/1.5051058
- [9] В.И. Николаев, А.И. Печников, Л.И. Гузилова, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, В.В. Николаев, С.И. Степанов, А.А. Васильев, И.В. Щемеров, А.Я. Поляков, *Письма в ЖТФ*, **46** (5), 27 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.05.49104.18107 [V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, L.I. Guzilova, A.V. Chikiryaka, M.P. Shcheglov, V.V. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.A. Vasil'ev, I.V. Shchemerov, A.Ya. Polyakov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (3), 228 (2020). DOI: 10.1134/S106378502003013X].
- [10] R. Jinno, T. Uchida, K. Kaneko, S. Fujita, *Appl. Phys. Express*, **9** (7), 071101 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.071101
- [11] S. Shapenkov, O. Vyvenko, V. Nikolaev, S. Stepanov, A. Pechnikov, M. Scheglov, G. Varygin, *Phys. Status Solidi B*, **259** (2), 2100331 (2022). DOI: 10.1002/pssb.202100331
- [12] Y. Cheng, Y. Xu, Z. Li, J. Zhang, D. Chen, Q. Feng, S. Xu, H. Zhou, J. Zhang, Y. Hao, C. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **831**, 154776 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154776
- [13] K. Akaiwa, K. Ota, T. Sekiyama, T. Abe, T. Shinohe, K. Ichino, *Phys. Status Solidi A*, **217** (3), 1900632 (2020). DOI: 10.1002/pssa.201900632
- [14] Y. Oshima, E.G. Villora, K. Shimamura, *Appl. Phys. Express*, **8** (5), 055501 (2015). DOI: 10.7567/APEX.8.055501
- [15] J.D. Snow, A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (3), 153 (1973). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb15432.x
- [16] П. Хирш, А. Хови, Д. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан, *Электронная микроскопия тонких кристаллов*, под ред. Л.М. Утевского (Мир, М., 1968), с. 181–198. [P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals* (Butterworths, London, 1965)].