

Рекордно толстые эпитаксиальные слои $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, выращенные на GaN/*c*-сапфире

© В.И. Николаев,^{1,3} А.Я. Поляков,² С.И. Степанов,^{1,3} А.И. Печников,¹ В.В. Николаев,³ Е.Б. Якимов,⁴ М.П. Щеглов,¹ А.В. Чикиряка,¹ Л.И. Гузилова,¹ Р.Б. Тимашов,¹ С.В. Шапенков,¹ П.Н. Бутенко¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия

³ ООО „Совершенные кристаллы“,
194223 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов (ИПТМ РАН),
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: luba-guzilova@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2022 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2022 г.

Принято к публикации 10 января 2022 г.

Рекордно толстые (до 100 μm) слои перспективного полупроводникового кристалла оксида галлия, $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃-полиморфа, получены путем эпитаксиального роста на буферных слоях GaN на *c*-сапфире методом HVPE (Halide Vapor Phase Epitaxy). Спектры рентгеновской дифракции слоев показывают, что структура слоя — чистый $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃-полиморф, без примеси иных фаз. При этом отмечается организация доменной структуры, которая проявляется в виде псевдогексагональных областей с наследованием ориентации подслоя нитрида галлия. Были изготовлены диоды Шоттки с никелевым контактом и исследованы электрические и фотоэлектрические свойства слоев. Исследованы вольт-фарадные $C-V$ и частотно-емкостные ($C-f$) зависимости, измерены спектры фототока и фотоемкости.

Ключевые слова: оксид галлия, HVPE, эпитаксиальные слои, сапфировые подложки.

DOI: 10.21883/JTF.2023.03.54853.231-22

Введение

Оксид галлия и его твердые растворы вызывают в настоящее время большой интерес из-за широких запрещенных зон вблизи 5 eV, доступности контролируемого легирования *n*-типа, достаточно высоких подвижностей и скоростей насыщения электронов, высокой фоточувствительности в дальней УФ области спектра. Указанный набор свойств делает эпитаксиальные слои этого материала перспективными для использования в структурах мощных и высоковольтных диодов, ультрафиолетовых фотоприемников, слепых к солнечному свету [1–3]. Следует отметить, что оксид галлия образует несколько полиморфных модификаций (α -, β -, γ -, δ -, $\kappa(\epsilon)$ -фазы), из которых лишь β -Ga₂O₃ с моноклинной кристаллической решеткой является термодинамически стабильным вплоть до расплавления при $T \sim 1800^\circ\text{C}$. Этот полиморф в большей степени и привлекал исследователей. Однако метастабильные полиморфы [4] имеют ряд преимуществ над β -Ga₂O₃, и в последнее время стремительно выходят на передний план физики полупроводников [5–8]. Отметим, что $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, является единственным из полиморфов полярным кристаллом со спонтанной поляризацией, величина которой примерно на порядок выше, чем в полупроводниковых нитридах [9,10]. Это позволяет рассматривать возможно-

сти так называемого „поляризационного“ легирования, создания очень высокой плотности двумерного электронного газа (2DEG) для реализации в транзисторах с высокой подвижностью электронов (HEMT), которые, как ожидается, смогут превзойти существующие мощные HEMT на основе AlGaIn/GaN [8]. К сожалению, до настоящего времени потенциал $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ не был полностью реализован из-за невысокого кристаллического качества выращенных слоев. Отмечается склонность $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ к образованию 120° доменов предположительно с высокой плотностью дислокаций между ними, что сильно препятствует плоскостной проводимости в этих пленках [11]. Существенный шаг здесь был сделан благодаря использованию технологии ELOG (Epitaxial Lateral Overgrowth). Недавно данным методом [12] были получены эпитаксиальные пленки $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ с сильно подавленным образованием вращательных доменов. Мы предполагаем, что возможно некоторое естественное улучшение качества слоя с ростом его толщины по мере удаления от подложки за счет выклинивания части дефектов, по аналогии с тем, что наблюдается в других широкозонных полупроводниковых кристаллах, выращенных методом HVPE [13].

До сих пор сведений о спектрах электронных состояний в $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ очень мало. Ниже мы сообщаем о таких исследованиях, выполненных для диодов Шоттки

с нанесенным Ni-контактом на толстые пленки $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, выращенные методом HVPE на буферных слоях GaN на *c*-сапфире.

1. Методика эксперимента

Пленки $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ осаждались в кварцевом HVPE реакторе горизонтального типа с горячими стенками. В качестве подложек использовались пластины профилированного *c*-сапфира с предварительно осажденным буферным слоем нитрида галлия GaN. Толщина GaN слоя составляла 3–4 μm, при этом достигалось полное заравнивание неровностей рельефа профилированной сапфировой подложки с образованием планарного слоя GaN. Для осаждения $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ в качестве источников кислорода и галлия использовались газообразный кислород (O₂) и хлорид галлия (GaCl). Пары GaCl синтезировались непосредственно в реакторе при пропуске газообразного хлористого водорода (HCl, 99.999%) над лодочкой с металлическим галлием (Ga, 99.9999%). Поток HCl через источник Ga и поток кислорода составляли 100 и 300 sccm. В качестве газа-носителя использовался аргон (Ar) высокой чистоты. Осаждение пленок Ga₂O₃ осуществлялось при температуре 570°C и атмосферном давлении. Скорость осаждения составляла 3–4 μm/h. Полученные образцы имели толщину от 20 до 100 μm.

Кристаллическая структура и кристаллическое качество пленок Ga₂O₃ контролировались с помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-6, по двух- и трехкристалльной схеме с использованием излучения CuK_{α1} (λ = 1.5405 Å). Толщина пленок $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ определялась с помощью нескольких методик: оптической и сканирующей электронной микроскопии и (или) последовательным взвешиванием образцов с помощью прецизионных весов OHAUS EX324/AD до и после эпитаксии.

Морфологию поверхности выращенных пленок подробно анализировали путем наблюдения на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Phenom PRO X в режиме вторичных электронов (SE).

Микрокатодолюминесценция (MCL) образцов была выполнена на оборудовании MonoCL-3 (UK) при комнатной температуре.

Для характеризации электрических и фотоэлектрических свойств использовались полупрозрачные никелевые контакты Шоттки толщиной 20 nm и диаметром 1.2 mm, которые наносились методом электронно-лучевого испарения через теневую маску. Омические контакты формировались методом электронно-лучевого напыления Ti/Au (20 nm/80 nm) через теневую маску. Процедура нанесения контактов описана в [14,15].

Для образцов с напыленными контактами Шоттки и омическими измерениями тока-напряжения (ВАХ), емкости-частоты (*C–f*), емкости-напряжения (*C–V*) проводились в темноте и при монохроматическом освещении набором мощных светоизлучающих диодов (све-

диоды) с пиковой длиной волны от 365 до 950 nm и выходной оптической мощностью до 250 mW/cm². Для возбуждения выше запрещенной зоны в этих измерениях использовались три сгруппированных параллельно светодиода с длиной волны 259 nm и общей выходной мощностью, близкой к 1.2 mW/cm².

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгеновская дифракция полученных толстых слоев $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ показывает, что слои монофазные, в них отсутствуют включения иных полиморфов, они имеют ориентацию в направлении [001]. На рентгенограмме (рис. 1) присутствуют только сильные четные отражения от плоскости (001) от 2 до 10 порядка и более слабые — нечетные 5, 7 и 9 порядка. Ширина пика на полувысоте (FWHM) рентгеновской кривой качания (*ω*-scan) для отражения 006 для 100-микронного слоя составила около 1 deg.

Рис. 2 демонстрирует морфологию поверхности выращенного слоя (толщиной 86 μm) и его скол, по которому определялась толщина. На относительно гладкой поверхности отмечаются близкие по величине шестиугольные правильные формы, которые имеют четкую кристаллографическую ориентацию по отношению к подложке. Аналогичные шестиугольные фигуры мы наблюдали ранее при росте $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ и на других подложках [16]. Подобные образования характерны только для образцов этого полиморфа, в случае HVPE слоев α - и β -Ga₂O₃ они не наблюдаются. Шестиугольная форма наростов, создающих впечатление гексагональной структуры полиморфа, в действительности связана с образованием поворотных 120° доменов, а не с гексагональной симметрией кристаллической структуры [12,17].

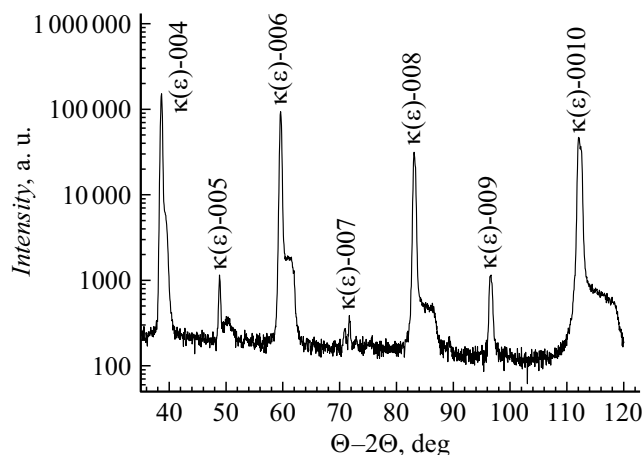


Рис. 1. Спектр рентгеновской дифракции пленки $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, выращенной на теплейте GaN/сапфир; пять сильных последовательных отражений: (002), (004), (006), (008), (0010) от плоскости (001) $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, нечетные отражения (005), (007) и (009) от той же плоскости.

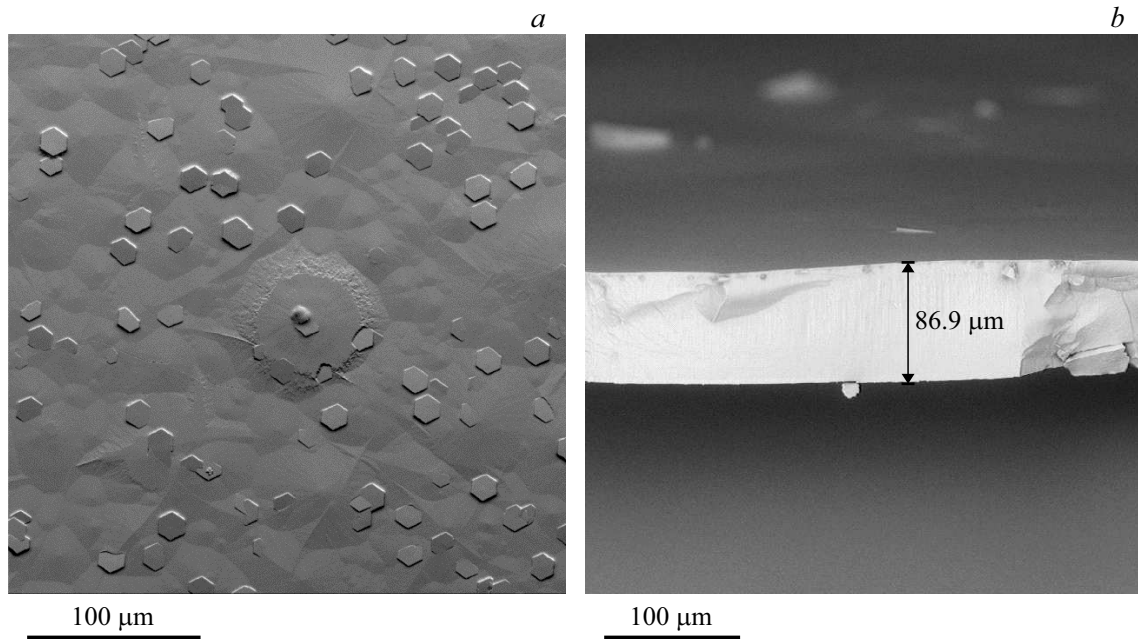


Рис. 2. SEM-изображения поверхности слоя $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, толщиной 86 μm : *a* — ростовой поверхности (001) и *b* — поперечного сечения по сколу.

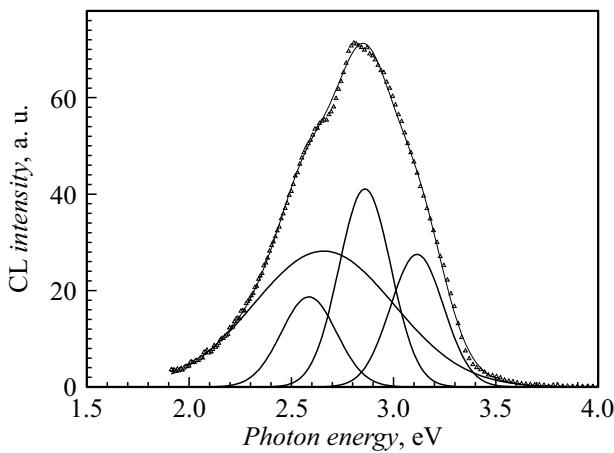


Рис. 3. Пример аппроксимации спектра микрокатодолюминесценции слоя $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ при комнатной температуре с энергией пучка 10 keV и током пучка 0.1 nA.

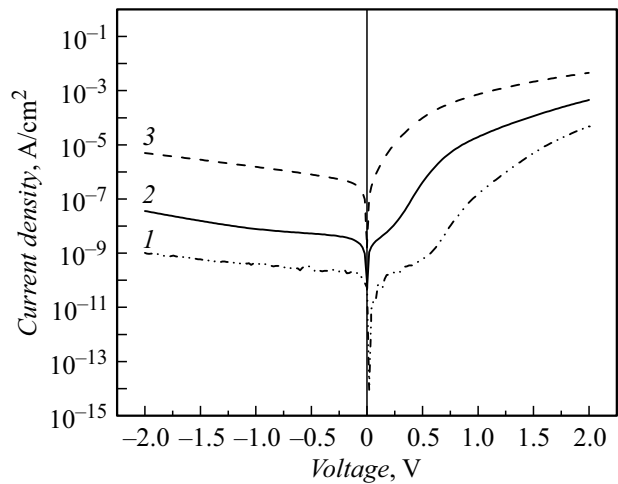


Рис. 4. ВАХ диода Шоттки с Ni-контактом и $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃-слоем, измеренные для трех температур, К: 130 (1), 297 (2), 420 (3).

Как уже показано [12], улучшение структурного качества слоя возможно за счет дополнительных технологических приемов таких, как, например, технология ELOG, которая позволяет исключить образования полидоменной структуры.

Спектр MCL от пленки $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ толщиной 20 μm , полученной HVPE, показан на рис. 3. Его профиль схож с наблюдавшимся ранее на слое $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, полученном методом MOCVD [1,18], и на тонких пленках $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ из HVPE процессов [19]. Полоса MCL 2–3.5 eV в наших измерениях может быть достаточно точно аппроксимирована четырьмя гауссовскими кривыми с

пиками 2.59, 2.66, 2.86 и 3.12 eV. Энергии пиков близки к тем, о которых сообщалось в [1,19], но несколько отличаются от [20].

ВАХ диодов Шоттки с никелевыми контактами, изготовленных на выращенных пленках $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, представлены для трех температур — 130, 296 и 420 К на рис. 4. Во всех случаях коэффициент выпрямления был достаточно высоким, ток утечки относительно низким, хотя коэффициент идеальности заметно отличался от единицы (он составлял 2.6 при комнатной температуре и 1.8 при 420 К), а при низких значениях прямого

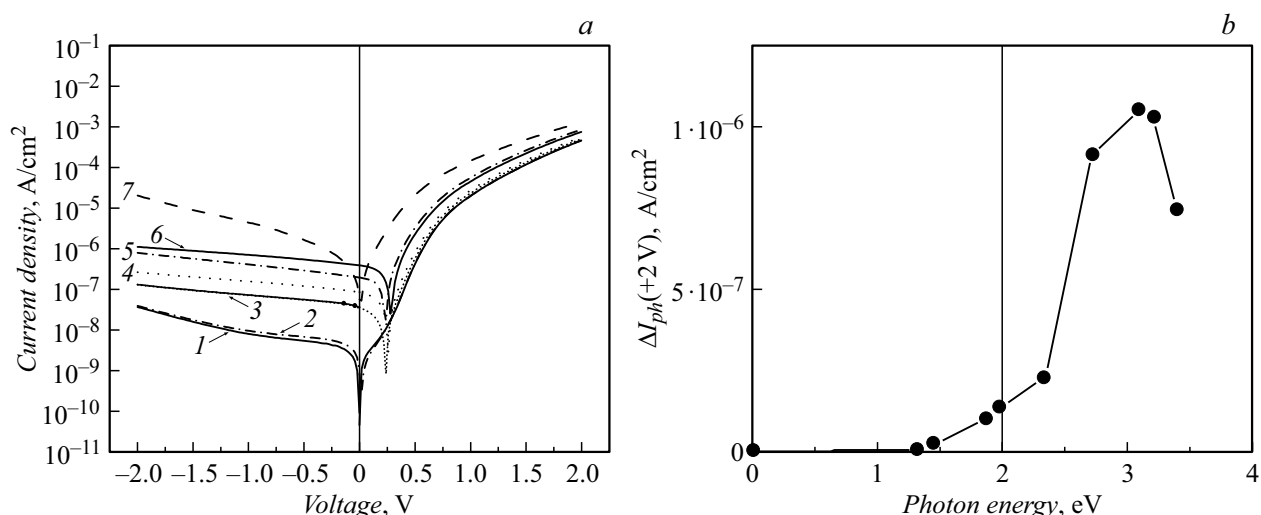


Рис. 5. *a* — ВАХ слоя $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ 20 μm толщины в темноте (1) и при освещении 250 mW/cm^2 светодиодами (LEDs) с разной длиной волны, нм: 940 (2), 660 (3), 530 (4), 400 (5), 365 (6), 259 (7); *b* — спектральная зависимость прямого тока при 2 V.

напряжения ток определялся утечками. Измерения температурной зависимости прямого тока при 2 V (когда эта зависимость определяется последовательным сопротивлением диода) составили 0.3 eV. Диод показал достаточно высокую фоточувствительность, особенно при возбуждении фотонами с энергией выше ширины запрещенной зоны, что технически реализовано с помощью светодиода 259 nm (рис. 5, *a*).

Зависимости емкости от частоты $C-f$ для 130, 296 и 420 K, измеренные при 0 V, представлены на рис. 6, *a*. Видно, что на частотной зависимости емкости при комнатной температуре на низкой частоте наблюдается заметный рост емкости. При высокой температуре эта область превращается в ступеньку, свидетельствующую о преобладании, наряду с мелкими донорами, ответственными за высокочастотную емкость при комнатной и низкой температуре, более глубоких центров, скорость обмена которых носителями с зоной проводимости становится достаточно быстрой. Измерение профиля распределения концентрации этих центров при высокой температуре на частоте 20 Hz показывает, что они сосредоточены в тонком слое у поверхности толщиной около 0.1 μm и имеют там очень высокую концентрацию — $1.2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Измерения зависимости емкости и проводимости на разных частотах от температуры показывают, что глубина этих центров составляет 0.7 eV. При комнатной температуре при измерениях зависимости емкости от напряжения на частоте, соответствующей „полке“ в частотной зависимости емкости (100 kHz), обнаружено, что верхняя часть пленки толщиной 1.8 μm полностью обеднена носителями. Для более глубокой области концентрации доноров, откликающихся на тестирующее напряжение частотой 100 kHz, составляет 10^{16}cm^{-3} , но величина напряжения отсечки в зависимости $1/C^2$ от напряжения очень велика. Это связано с большим падением напряжения на приповерхностной

области с более глубокими донорами, глубину которых можно оценить из температурной зависимости прямого тока как 0.3 eV (см. выше). Из сказанного ясно, что приповерхностная область пленки толщиной 0.1 μm обогащена глубокими центрами с уровнем 0.7 eV от края зоны проводимости, а область толщиной 1.8 μm обогащена центрами с глубиной около 1.8 μm . То, где закреплен уровень Ферми в разных частях пленки, определяется балансом между концентрацией центров доноров 0.3, 0.7 eV и концентрацией глубоких акцепторов. Тип и концентрацию последних можно определить из спектров фотоемкости ΔC_{ph} . На рис. 6, *b* показан спектр $2N_T \Delta C_{\text{ph}}/C_{\text{dark}}$, полученный при 0 V и 20 Hz (здесь N_T — суммарная концентрация ловушек 0.7 eV, определяющая ширину пространственного заряда при низкочастотном профиле $C-V$, C_{dark} — темновая емкость при 0 V и 20 Hz). Эта величина позволяет приблизительно определить концентрацию глубоких акцепторов, компенсирующих проводимость в приповерхностной области толщиной 0.1 μm [20]. Видно, что в спектре наблюдаются два оптических порога вблизи 1.35 и 2.3 eV, аналогичные тем, которые мы наблюдаем в спектрах фототока в прямом токе (рис. 5, *b*). Концентрация этих компенсирующих акцепторов составляет около 10^{16}cm^{-3} для центров с энергией 1.35 eV и $7.8 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ для центров с порогом оптической ионизации около 2.3 eV.

Спектры фотоемкости на частоте 100 kHz показали те же пороги оптической ионизации, что для частоты 20 Hz, но концентрации соответствующих глубоких ловушек, рассчитанные с использованием концентрации доноров, близкой к 10^{16}cm^{-3} , определенной из вольт-фарадных измерений на 100 kHz, были близки к $4 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ для центров 1.35 eV и 10^{15}cm^{-3} — для центров 2.3 eV, т.е. концентрации компенсирующих акцепторов возростали примерно на два порядка величины при приближении к поверхности.

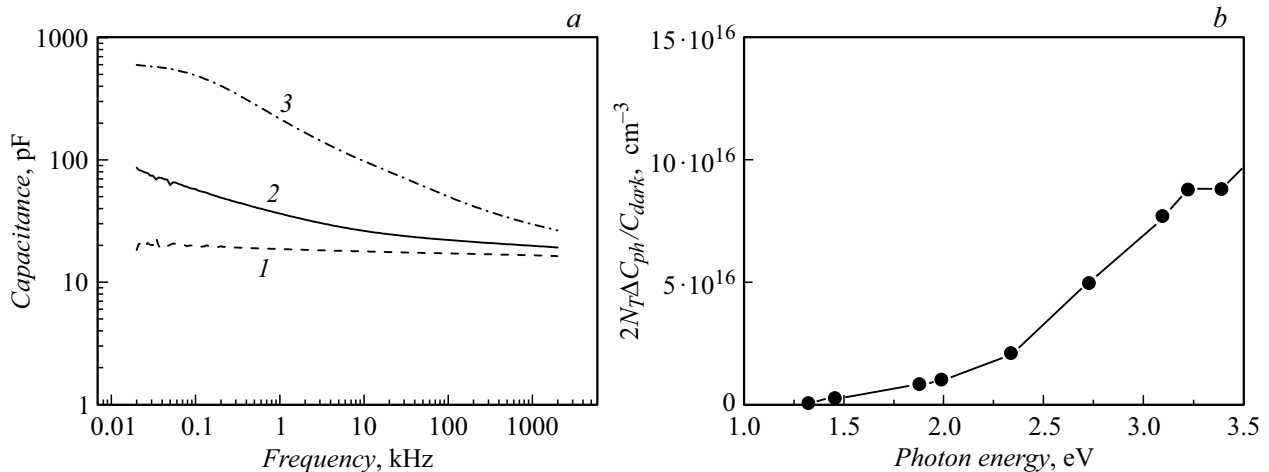


Рис. 6. *a* — C - f зависимости слоя $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ при температурах, К: 130 (1), 297 (2), 420 (3) без подветтки и без смещения (при 0 В); *b* — спектр $2N_T\Delta C_{ph}/C_{dark}$ при $T = 420$ К и $f = 20$ Hz.

Заключение

В работе методом HVPE были получены рекордно толстые слои $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃, вплоть до 100 μm. Предложенный метод позволяет достичь и большей толщины, что дает возможность рассматривать слой как квазиобъемную подложку для последующей гомоэпитаксии. Рентгеноструктурный анализ слоев показал отсутствие иных полиморфных фаз, кроме $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃. Величина FWHM, определенная из кривой качания, указывает на удовлетворительное кристаллическое качество даже столь толстых эпитаксиальных слоев. В некотором смысле можно рассматривать предлагаемый способ изготовления квазиобъемных слоев $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ как альтернативу объемному росту β -Ga₂O₃, поскольку $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ — достаточно термостабильная фаза. Переход из $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ в β -Ga₂O₃ может происходить лишь при $T > 800^\circ\text{C}$. В технологическом и коммерческом плане такой вариант получения подложки является более предпочтительным по сравнению с жидкофазным ростом β -полиморфа, оказавшимся достаточно сложным из-за диссоциации оксида галлия при высокой температуре. В плане электрических и фотоэлектрических свойств полученные слои близки к тонким, полученным ранее [4]. Электронные свойства слоя, как нами установлено, не сильно зависят от его толщины. В целом, $\kappa(\epsilon)$ -Ga₂O₃ по своим функциональным свойствам не уступает β -Ga₂O₃, и благодаря своим полярным свойствам и совместимостью с GaN имеет большие перспективы.

Финансирование работы

В.И. Николаев, А.Я. Поляков, С.И. Степанов, А.И. Печников, Л.И. Гузилова выражают благодарность фонду РНФ за поддержку исследования по гранту № 19-19-00409.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, F. Ren, M. Tadjer, J. Kim. *J. Appl. Phys.*, **124** (22), 220901 (2018). DOI: 10.1063/1.5062841
- [2] M. Higashiwaki, S. Fujita. *Gallium Oxide: Materials Properties, Crystal Growth, and Devices* (Springer, 2020)
- [3] J. Xu, W. Zheng, F. Huang. *J. Mater. Chem. C*, **7** (29), 8753 (2019). DOI: 10.1039/C9TC02055A
- [4] A. Polyakov, V. Nikolaev, A. Pechnikov, S. Stepanov, E. Yakimov, M. Scheglov, I.V. Shchemerov, A. Vasilev, A. Kochkova, A. Chernykh, A.V. Chikiryaka, S.J. Pearton. *APL Mater.*, **10** (6), 061102 (2022). DOI: 10.1063/5.0091653
- [5] M.B. Maccioni, V. Fiorentini. *Appl. Phys. Express*, **9** (4), 041102 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.041102
- [6] E. Ahmadi, Y. Oshima. *J. Appl. Phys.*, **126** (16), 160901 (2019). DOI: 10.1063/1.5123213
- [7] A.Y. Polyakov, V.I. Nikolaev, E.B. Yakimov, F. Ren, S.J. Pearton, J. Kim. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **40** (2), 020804 (2022). DOI: 10.1116/6.0001701
- [8] M. Biswas, H. Nishinaka. *APL Mater.*, **10**, 060701 (2022). DOI: 10.1063/5.0085360
- [9] J. Kim, D. Tahara, Y. Miura, B.G. Kim. *Appl. Phys. Express*, **11** (6), 061101 (2018). DOI: 10.7567/APEX.11.061101
- [10] С.Ю. Давыдов. ФТТ, **51** (6), 1161 (2009). [S.Yu. Davydov. *Physics Solid State*, **51** (6), 1231 (2009). DOI: 10.1134/S1063783409060249]
- [11] M. Kneiß, D. Splith, P. Schlupp, A. Hassa, H. von Wenckstern, M. Lorenz, M. Grundmann. *J. Appl. Phys.*, **130**, 084502 (2021). DOI: 10.1063/5.0056630
- [12] Y. Oshima, K. Kawara, T. Oshima, T. Shinohe. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (11), 115501 (2020). DOI: 10.35848/1347-4065/abb57
- [13] X.H. Wu, L.M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S.P. DenBaars, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.*, **80** (6), 3228 (1996). DOI: 10.1063/1.363264

- [14] A.Y. Polyakov, V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, E.B. Yakimov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasilev, A.I. Kochkova, A.V. Chernykh, S.J. Pearton. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 045003 (2020). DOI: 10.1149/2162-8777/ab89bb
- [15] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, E.B. Yakimov, V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, A.V. Chernykh, K.D. Shcherbachev, A.S. Shikoh, A. Kochkova, A.A. Vasilev, S.J. Pearton. *APL Mater.*, **7**(5), 051103 (2019). DOI: 10.1063/1.5094787
- [16] 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**(4), 045014 (2020). DOI: 10.1149/2162-8777/ab8b4c
- [17] I. Cora, F. Mezzadri, F. Boschi, M. Bosi, M. Čaplovičová, G. Calestani, I. Dódonny, B. Pécz, R. Fornari. *Cryst. Eng. Comm.*, **19**, 1509 (2017). DOI: 10.1039/C7CE00123A
- [18] V. Montedoro, A. Torres, S. Dadgostar, J. Jimenez, M. Bosi, A. Parisini, R. Fornari. *Mater. Sci. Eng. B*, **264**, 114918 (2021). DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114918
- [19] S. Shapenkov, O. Vyvenko, V. Nikolaev, S. Stepanov, A. Pechnikov, M. Scheglov, G. Varygin. *Phys. Status Solidi B*, **259**(2), 2100331 (2021). DOI: 10.1002/pssb.202100331
- [20] J.V. Li, G. Ferrari. *Capacitance Spectroscopy of Semiconductors* (Jenny Stanford Publishing, 2018)