

03,11

Структурная трансформация тонких пленок α - и κ -Ga₂O₃ на сапфире при отжиге на воздухе

© А.В. Мясоедов¹, И.С. Павлов², М.П. Щеглов¹, А.И. Печников¹, В.И. Николаев¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: amyasoedov88@gmail.com

Поступила в Редакцию 1 августа 2023 г.

В окончательной редакции 1 августа 2023 г.

Принята к публикации 3 августа 2023 г.

Представлены результаты исследования влияния отжига на структурную перестройку тонких пленок α - и κ -Ga₂O₃, полученных методом хлоридной газофазной эпитаксии на c -границе подложки сапфира. Показано, что при отжиге пленки α -Ga₂O₃ в течение 60 min при температуре в области полиморфного перехода 550–575 °C начинается нарушение ее гомогенности, при этом наблюдается частичный полиморфный переход с образованием мелких кристаллитов β -Ga₂O₃. В результате высокотемпературного отжига пленки κ -Ga₂O₃ на воздухе в течение 30 min при температуре $T = 850$ °C наблюдался переход $\kappa \rightarrow \beta$ и рекристаллизация исходной пленки в однородную пленку β -Ga₂O₃. Установлено, что полученная пленка преимущественно состоит из взаимно ориентированных доменов. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии установлены ориентационные соотношения между пленкой и сапфировой подложкой. Исследована структура границ между доменами.

Ключевые слова: оксид галлия, полиморфизм, полиморфные переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56318.172

1. Введение

Оксид галлия (Ga₂O₃) является ультраширокозонным полупроводниковым материалом перспективным для применения в качестве солнечнослепых УФ-фотодетекторов [1], высоковольтных полевых транзисторов [2], диодов Шоттки [3] и газовых сенсоров [4]. Помимо термостабильной β -фазы, все больший интерес уделяется метастабильным модификациям: α , γ , κ и δ обладающим рядом существенных преимуществ [5], так α -Ga₂O₃ со структурой корунда обладает наибольшими среди других полиморфов значениями ширины запрещенной зоны $E_g = 5.3$ eV [6] и более высокой твердостью [7]. Орторомбический κ -Ga₂O₃ является второй по стабильности фазой после моноклинного β -Ga₂O₃. Для нее предсказаны высокие значения спонтанной поляризации вдоль направления c [8,9], что является перспективным, с точки зрения создания транзисторов с высокой подвижностью зарядов. Главным образом, α и κ -Ga₂O₃ получают в виде тонких пленок методом гетероэпитаксии, как правило, на подложках сапфира [10–12]. Ввиду того, что при повышении температуры в метастабильных фазах имеет место полиморфные превращения и в итоге переход в β -Ga₂O₃, особое внимание направлено на исследования путей увеличения термической устойчивости метастабильных полиморфов [13–17].

В таблице представлены структурные данные пленок трех основных полиморфов оксида галлия. Считается, что температура начала полиморфного превращения

α -Ga₂O₃ значительно уступает κ -Ga₂O₃ [16,18]. В работе [13] сообщается, что α -фаза оставалась стабильной лишь до 550 °C, далее она постепенно переходит в β -фазу. На приведенных рентгеновских дифрактограммах пленки α -Ga₂O₃ в процессе отжига видно, как с ростом температуры наблюдается уменьшение пика отражения 0006 и появление широкого пика в области 402 отражения для β -Ga₂O₃. Это свидетельствует о том, что пленка претерпевает полиморфное превращение в β -фазу, при этом образуются кристаллиты с малым размером, ориентированные по отношению к сапфировой подложке близко к положению $(\bar{2}01)_\beta \parallel (0001)_{\text{sapphire}}$. Для полиморфного перехода κ -Ga₂O₃ в высокотемпературную фазу приводятся значения температур в более широком диапазоне 650–1000 °C [14–16,19]. При этом для κ -Ga₂O₃ наблюдается переход к структуре β -Ga₂O₃, кристаллиты которой связаны с подложкой сапфира соотношением $(\bar{3}10)_\beta \parallel (0001)_{\text{sapphire}}$. Здесь стоит отдельно отметить, что рентгеновские дифракционные исследования полиморфного перехода $\kappa \rightarrow \beta$ требуют особого внимания, при анализе отражений 002, 004, 006 и 008 характерных для пленки κ -Ga₂O₃ с ориентацией (001), т.к. их положение очень близко к отражениям $\bar{2}01$, $\bar{4}02$, $\bar{6}03$ и $\bar{8}04$ для β -Ga₂O₃ с ориентацией (201). Это обстоятельство будет более подробно пояснено при обсуждении результатов.

При полиморфном переходе между фазами оксида галлия происходит перестройка кристаллической структуры и изменение физических свойств кристалла. Сравнивая

Структурные свойства полиморфов оксида галлия

Фаза	Сингония	Группа	N_{atom}	$V_{\text{cell}}, \text{Å}^3$	$V(8 + 12), \text{Å}^3$	$\rho_{\text{calc}}, \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{exp}}, \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Ромбоэдр.	$R\bar{3}c$	12 + 18	288.8 [21]	192.5	6.46	6.48 [22]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Моноклин.	$C2/m$	8 + 12	208.9 [23]	208.9	5.96	5.94 [22]
$\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Орторомб.	$Pna2_1$	16 + 24	423.6 [24]	211.8	5.88	5.94

значения плотностей для этих трех структур (см. таблицу), видно, что полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$ должен сопровождаться значительным увеличением удельного объема пленки. В таблице для наглядности приведены значения объема, нормированные на 20 атомов — 8 атомов галлия и 12 кислорода. Таким образом, изменение в объеме при переходе от метастабильной α - к стабильной β -фазе составляет $\sim 9\%$. Уже при отжиге в течение 5 min при температуре 600°C начинается необратимый процесс деградации, сопровождаемый ее растрескиванием [17]. В то же время разница в изменении удельного объема при переходе от κ -фазы к β -фазе оказывается незначительной. В работе [15] отмечалось, что переход пленки может проходить как с ее растрескиванием так и без в зависимости от параметров отжига. В таблице приведены значения плотности, рассчитанные из количества атомов, приходящихся на объем одной элементарной ячейки — ρ_{calc} и экспериментально измеренные ρ_{exp} . Исходные пленки κ -фазы являются поликристаллическими [20] с множеством вертикальных межзеренных границ. Экспериментальные результаты в таблице приводятся по данным, имеющимся в печати и результатам экспериментального измерения методом гидростатического взвешивания плотности отделенного от подложки толстого слоя κ -фазы.

2. Экспериментальные методы

Тонкие пленки Ga_2O_3 были получены методом хлоридной газофазной эпитаксии на подложках сапфира с ориентацией (0001). Синтез проводился при атмосферном давлении в горизонтальном кварцевом реакторе, разработанном в ООО „Совершенные кристаллы“ [25] при температурах 500°C ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) и 550°C ($\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$). Скорость роста варьировалась от 8 до $12 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. Для исследования было отобрано несколько образцов со слоями толщиной от 0.8 до $1.8 \mu\text{m}$. Полученные в ростовых процессах пленки $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ обладали зеркально-гладкой морфологией поверхности. Фазовый состав пленок определялся методом рентгенодифракционного анализа, контроль проводился до и после каждого отжига. Морфология поверхности и структура пленки контролировались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) соответственно.

ПЭМ-исследование проводилось на электронном микроскопе Tescnai Osiris (FEI Technologies Inc.) при ускоря-

ющем напряжении 200 kV. Поперечные сечения пленок были приготовлены с помощью сфокусированного пучка ионов Ga^+ на установке Scios FEI FIB в виде ламелей. РЭМ-исследования также были выполнены на этой установке.

3. Структура пленок $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ после отжига

Исследование образца с пленкой $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ после двухэтапного отжига в течение 30 min при 550 и 575°C соответственно показало, что трансформация пленки происходит неоднородно по площади с локальным образованием центров аналогичных центрам гомогенной нуклеации, которые начинают увеличивать свою площадь, формируя на поверхности специфический узор. А именно, после двух этапов отжига на образце наблюдалась сетка из „островков“ $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ треугольной формы, разделенных областями, где уже произошла деградация монокристаллического слоя. Очевидно, что данный узор островков связан с симметрией корунда, а именно с наличием оси третьего порядка. Результаты рентгенофазового анализа пленки после двухэтапного отжига приводятся на рис. 1, а. На рентгенограмме отчетливо наблюдается набор отражений 201 , 402 , 603 и 804 , соответствующих $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Пик 0006 (40.2°) α -фазы перекрывается с отражением 402 (38.3°) и 0006 (41.3°) подложки. Присутствие α -фазы было однозначно установлено по результатам анализа картин электронной микродифракции, полученных с поперечного сечения пленки в ПЭМ. Таким образом было установлено соответствие областей с гладкой поверхностью α -фазе. На рис. 1, b приводится РЭМ-изображение границы $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ областей. На приведенном фото видно, что после температурной деградации кардинально меняется морфология поверхности пленки. На смену пленке с практически идеально гладкой поверхностью приходит шероховатая, сильно неоднородная по толщине пленка с множеством несплошностей и отсутствием регулярной кристаллической огранки. Увеличенное изображение области, претерпевшей фазовое превращение, приведено на рис. 1, c. На нем видно, что в полученной структуре оксида галлия наблюдается слоистость, а в пленке образовались несплошности, оголяющие подложку. На рис. 1, d приведено ПЭМ-изображение поперечного сечения пленки, вырезанное с области с плоской морфологией поверхности. Анализ картин электронной

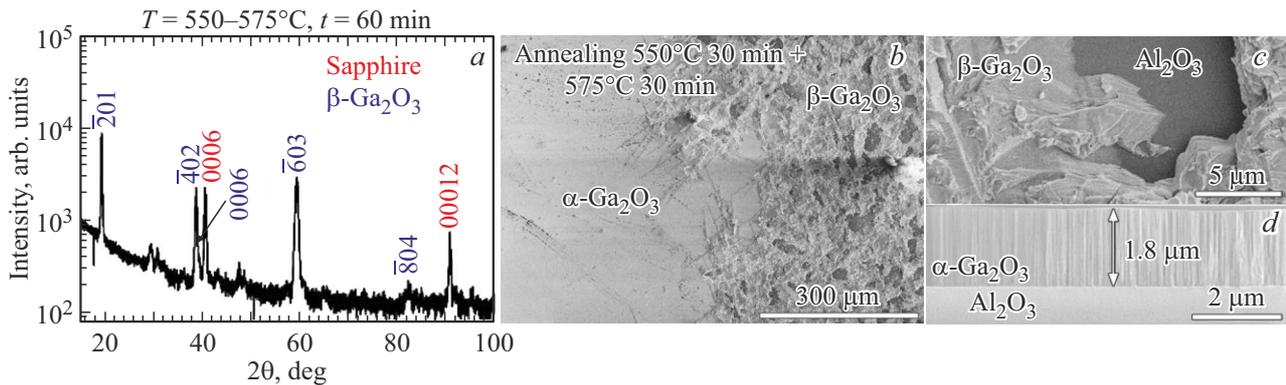


Рис. 1. Результаты исследования образца с α - Ga_2O_3 пленкой после отжига при температуре 550–575°C. *a* — рентгенограмма образца; *b* — РЭМ-изображение поверхности пленки; *c* — увеличенное изображение участка поверхности после ее деградации, наблюдается несплошность; *d* — ПЭМ-изображение поперечного сечения участка пленки, сохранившего свою структуру.

микродифракции в данной области подтвердил, что участок состоит из пленки α - Ga_2O_3 без включений других фаз. Толщина исследуемой пленки была определена как 1.8 μm .

4. Структура пленок κ - Ga_2O_3 после отжига

Результаты рентгенодифракционного анализа κ - Ga_2O_3 пленки после высокотемпературного отжига свидетельствуют о том, что имел место полиморфный переход к β -фазе. На рис. 2, *a* на рентгенограмме указаны два набора наблюдаемых отражений: первый, относящийся к β - Ga_2O_3 : $\bar{3}\bar{1}0$ (37.1°), $\bar{6}\bar{2}0$ (79.1°) и второй, который можно отнести либо к 002 (18.9°), 004 (38.2°), 006 (58.8°) κ -фазы, либо $\bar{2}01$ (18.9°), $\bar{4}02$ (38.3°), $\bar{6}03$ (58.9°) для β - Ga_2O_3 . Как было указано во введении, эти наборы практически полностью дублирует друг друга. Учитывая, что расчетные значения интенсивности для первого набора отражений почти на два порядка ниже, чем для второго, можно заключить, что преимущественной для доменов является ориентация $(\bar{3}\bar{1}0)$. Второй набор отражений мы относим к остаткам исходной фазы κ - Ga_2O_3 с ориентацией (001). Этот результат частично подтверждается данными ПЭМ. Образование доменов β - Ga_2O_3 с ориентацией $(\bar{2}01)$ после высокотемпературного отжига отмечалось в работе [16]. Домены имели ориентационные соотношения с подложкой аналогичные пленкам β - Ga_2O_3 , получаемым на сапфире методом гетероэпитаксии [1,26,27], — $(\bar{2}01) \parallel (0001)$ и направлениями $[\bar{1}\bar{3}2]$, $[\bar{1}\bar{3}\bar{2}]$ и $[010]$, ориентированными вдоль направлений типа $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ подложки. Такие ориентационные соотношения обусловлены осью третьего порядка сапфира. В нашем ПЭМ-исследовании доменов β - Ga_2O_3 с ориентацией $(\bar{2}01)$ выявлено не было. Также отметим результаты работы [14], где *in situ* в вакууме и *ex situ* на воздухе исследовался процесс фазового перехода $\kappa \rightarrow \beta$ при отжиге образца, приготовленного для ПЭМ-

исследования. Авторы установили, что при отжиге на воздухе при температуре до 820°C происходит частичный полиморфный переход $\kappa \rightarrow \gamma$, без начала образования β -фазы. При более высоких температурах в вакууме наблюдается переход к β -фазе с добавкой промежуточной γ -фазы. Таким образом, в этом диапазоне температур можно ожидать стабилизации промежуточной γ -фазы. В процессе ПЭМ-исследования мы не обнаружили присутствия γ -фазы. Это можно объяснить тем, что отжиг ПЭМ-образца на воздухе или в вакууме отличается от отжига объемных пленок наличием у первого иных свободных поверхностей и действием иных механических напряжений.

Исследование поверхности с помощью РЭМ не выявило деградации структуры пленки аналогичной первому образцу. Не было обнаружено образования несплошностей. Морфология поверхности практически гладкая и однородная, но вместе с тем наблюдается незначительная волнистость. На рис. 2, *b* приведено увеличенное РЭМ-изображение поверхности, на котором видно, что в процессе полиморфного превращения при отжиге или в процессе остывания произошло растрескивание пленки. По всей видимости, это связано с тем, что в процессе пленка остается механически связанной с подложкой и при рекристаллизации не успевает релаксировать.

На ПЭМ-изображении поперечного сечения пленки на рис. 2, *c* видно, что изменилась однородность ее толщины, что коррелирует с наблюдаемой на РЭМ-изображениях волнистостью. Из темнопольного изображения поперечного сечения для отражения $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, приведенного на рис. 2, *d*, видно, что пленка является поликристаллической. Выбор отражения $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ будет пояснен при дальнейшем обсуждении результатов.

На рис. 3 *a, b* приводятся два ПЭМ-изображения высокого разрешения (ВРЭМ) области интерфейса пленки с подложкой. На изображениях подложка имеет одну и ту же ориентацию — вблизи оси зоны $[\bar{1}100]$. ВРЭМ-изображения пленки соответствуют двум различным ориентациям доменов β - Ga_2O_3 . Анализ картин элек-

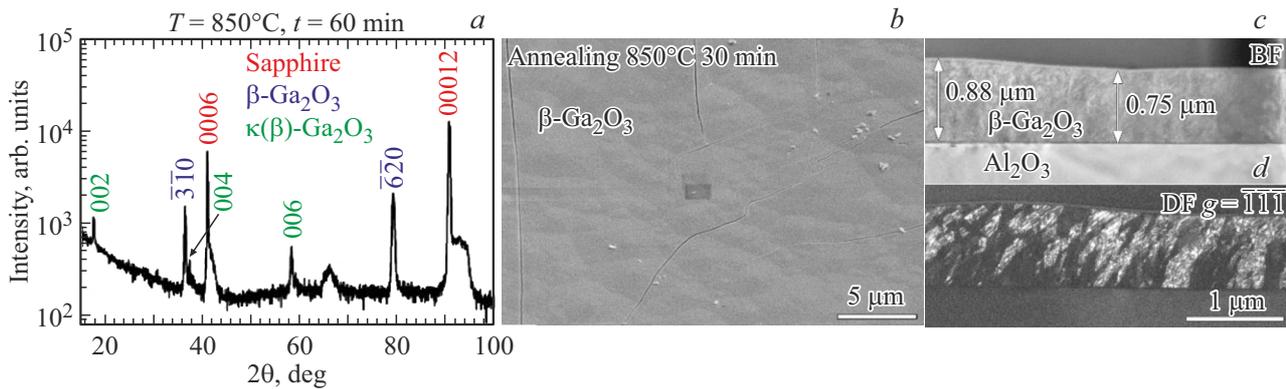


Рис. 2. Результаты исследования образца с κ - Ga_2O_3 пленкой после высокотемпературного отжига. *a* — рентгенограмма образца; *b* — РЭМ-изображения морфологии поверхности; *c* — светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения пленки; *d* — темнопольное ПЭМ-изображение того же участка $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$.

тронной микродифракции показал (см. рис. 3, *d, e*), что ориентация кристаллитов характеризуется одним общим положением плоскости $(\bar{3}\bar{1}0)$ — параллельным базисной плоскости подложки. Для обозначения ориентации также может быть выбрана плоскость $(\bar{3}10)$. Установлено, что направления $[\bar{1}31]$ и $[1\bar{3}2]$ доменов ориентированы параллельно оси зоны $[\bar{1}100]$ подложки. Схематично это поясняется на рис. 3*f*, где показано, что направления $[\bar{1}31]$, $[1\bar{3}2]$ и $[00\bar{1}]$ лежат в плоскости $(\bar{3}\bar{1}0)$, а угол между ними близок к 120° :

$$\begin{aligned} [\bar{1}31] \wedge [00\bar{1}] &= 120.2^\circ \\ [1\bar{3}2] \wedge [\bar{1}31] &= 119.6^\circ \\ [00\bar{1}] \wedge [1\bar{3}2] &= 120.1^\circ \end{aligned} \quad (1.1)$$

Это соответствует наблюдаемым результатам высокотемпературного отжига для пленок κ - Ga_2O_3 [15], однако в нашей работе, мы не обнаружили признаков двойникования в пленке.

Суммируя эти результаты, можно прийти к заключению, что при высокотемпературном отжиге происходит полиморфный переход κ - Ga_2O_3 пленки с ориентацией (001) к β - Ga_2O_3 пленке, состоящей из доменов с ориентацией $(\bar{3}\bar{1}0)$. Ориентационные соотношения доменов с подложкой имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\bar{3}\bar{1}0) &\parallel \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001) \\ \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[\bar{1}31] &\parallel \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}00) \\ \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[1\bar{3}2] &\parallel \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}00) \\ \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3[00\bar{1}] &\parallel \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}00) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Доменную структуру пленки β - Ga_2O_3 ориентации $(\bar{3}\bar{1}0)$ удобно пояснить с привлечением кубической γ -фазы. При описании структуры полиморфных модификаций Ga_2O_3 эффективным является представлять ее совокупностью октаэдров (GaO_6) и тетраэдров (GaO_4) с атомами кислорода в вершинах. Для β - Ga_2O_3 граням

тетраэдров и октаэдров будут соответствовать плоскости типа $(\bar{2}01)$, (101) , $(\bar{3}10)$, $(\bar{3}\bar{1}0)$ со слегка искаженным плотноупакованным расположением атомов кислорода в них. Укладка слоев кислорода вдоль нормали к плоскости $(\bar{2}01)$ близка к кубической 3С плотноупакованной структуре с чередованием ABC . Вдоль нормали к плоскости $(\bar{3}\bar{1}0)$ β - Ga_2O_3 тоже имеет место подобное чередование, но с более сложным характером. В орторомбическом κ - Ga_2O_3 укладка слоев кислорода вдоль направления $[001]$ соответствует 4H псевдогексагональной плотноупакованной структуре с чередованием $ABCVB$, что требует ее трансформации. В кубической γ -фазе присутствуют четыре направления типа $\langle 111 \rangle$ с ABC чередованием, одно нормальное к поверхности пленки и три наклонных [20,28]. Далее разница будет заключаться в заполнении октаэдрических и тетраэдрических пустот между ними. Реорганизация атомов галлия в наклонных плоскостях $\{111\}$ приведет к образованию доменов β - Ga_2O_3 трех ориентаций с одной общей плоскостью $(\bar{3}\bar{1}0)$, соответствующей оставшейся плоскости (111) . Обоснование выбора той или иной ориентации может быть сделано лишь расчетными методами с учетом влияния подложки.

5. Структура границ

На картинах электронной микродифракции на рис. 3, *d, e* кружками обведены отражения, которые практически полностью совпадают между собой для обеих ориентаций. Так, например, межплоскостные расстояния $d_{(402)} \approx d_{(202)} \approx 2.34 \text{ \AA}$ и $d_{(\bar{1}\bar{1}2)} = d_{(1\bar{1}2)} = 2.10 \text{ \AA}$, а угол между соответствующими отражениями равен 125.7° . По этой причине для наблюдения доменов различной ориентации на темнопольных ПЭМ-изображениях было выбрано отражение $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, которое присутствует для оси зоны $[1\bar{3}2]$ и отсутствует для $[\bar{1}31]$ и $[00\bar{1}]$. На рис. 3, *e* отражение $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ обведено квадратом. Наличие такого подобия при переходе между направлениями $[\bar{1}31]$ и $[1\bar{3}2]$

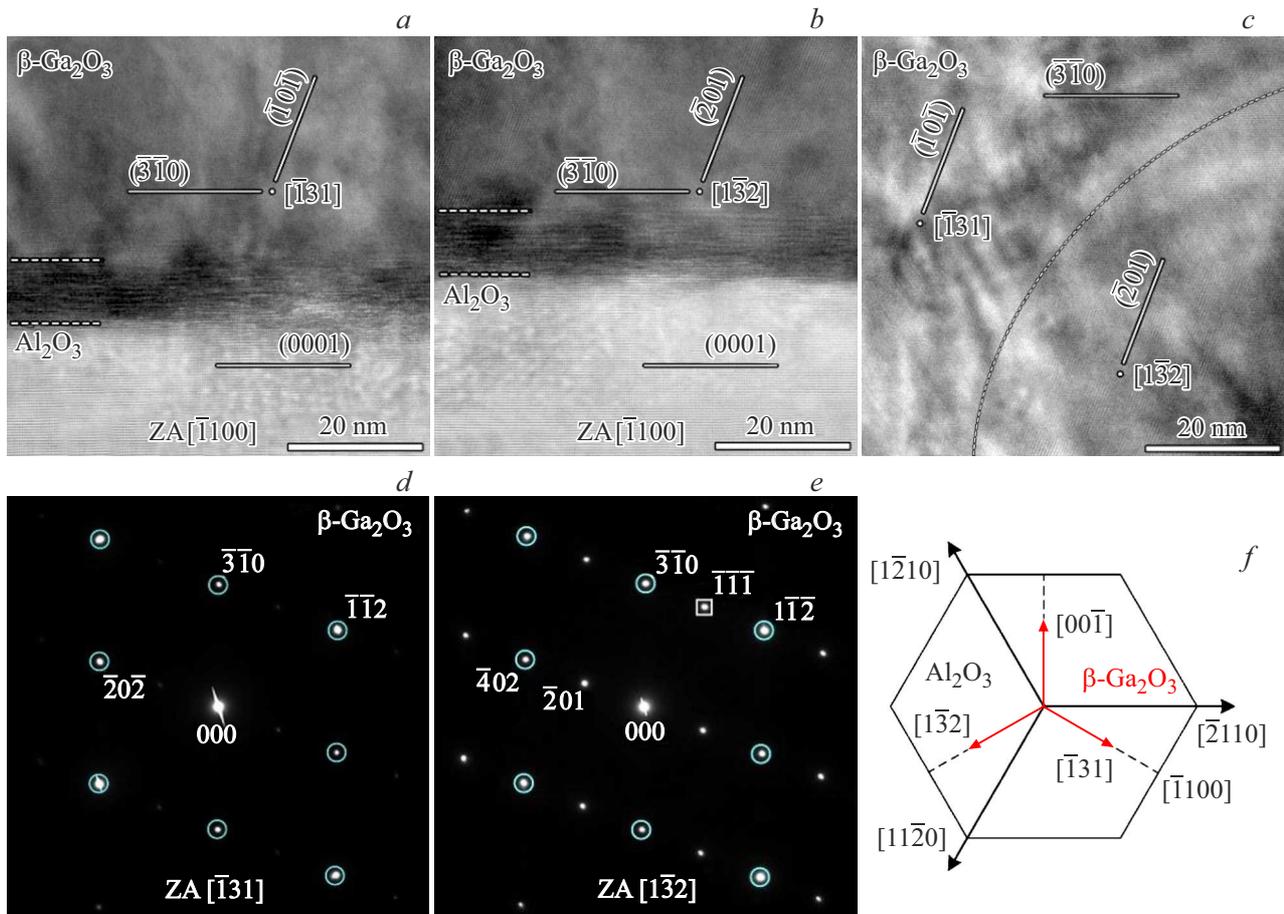


Рис. 3. *a, b* — ВРЭМ-изображения области интерфейса с подложкой для оси зоны Al_2O_3 $[\bar{1}100]$; *c* — ВРЭМ-изображение границы между доменами; *d, e* — картины электронной микродифракции, соответствующие доменам на изображениях *a, b* и *c* соответственно; *f* — схематическое изображения ориентации доменов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на подложке сапфира.

в плоскости $(\bar{3}\bar{1}0)$ способствует образованию частично когерентных границ между доменами. Т.е. сопряжение по границам, содержащим направления $[\bar{1}31]$ и $[\bar{1}3\bar{2}]$ смежных доменов, не должно создавать значительных напряжений. Вместе с тем, неоднородность фазового контраста на рис. 3, *c* свидетельствует о том, что напряжения все же присутствуют. Различия в ориентации между областями на изображении, определялось с помощью быстрого преобразования Фурье (БПФ). В то же время, таких границ не будет формироваться для направления $[00\bar{1}]$, т.к. для этой оси зоны аналогичное подобие с $[\bar{1}3\bar{2}]$ и $[\bar{1}31]$ отсутствует. Таких границ в процессе ПЭМ-исследования обнаружено не было.

6. Переходная область

На ВРЭМ-изображениях на рис. 3 вблизи интерфейса наблюдается дефектная область порядка 15–30 нм, где, по всей видимости, полиморфный переход не успел полностью завершиться. Область на изображениях выделена пунктирными линиями. Эта переходная область,

как показано на темнопольном ПЭМ-изображении на рис. 4, *a*, имеет однородную толщину и присутствует по всему периметру интерфейса с подложкой. Изображение получено в отражении из второго набора пиков на рентгенограмме на рис. 2, *a*. Его можно отнести либо к отражению $\bar{2}01$ β -фазы, либо $00\bar{2}$ κ -фазы, либо 111 γ -фазы.

Увеличенное ВРЭМ-изображение этой области, полученное при наблюдении вдоль оси зоны $[\bar{1}130]$, приведено на рис. 4, *b*. Образец был повернут в плоскости интерфейса от оси зоны $[\bar{1}100]$ подложки до зоны $[\bar{2}\bar{3}10]$ на $\sim 19^\circ$. Это соответствует повороту от оси зоны $[\bar{1}31]$ к $[\bar{1}30]$ для пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. При такой ориентации на изображении вблизи интерфейса с подложкой хорошо наблюдаются горизонтальные плоскости с большим периодом, которые пропадают выше пунктирной границы. На рис. 4, *c* приведен результат применения преобразования Фурье к выделенному фрагменту изображения. Область преобразования не захватывает подложку сапфира во избежание перекрытия пика с запрещенным отражением 0003 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На преобразовании отчетливо наблюдается присутствие периода, соответствующего

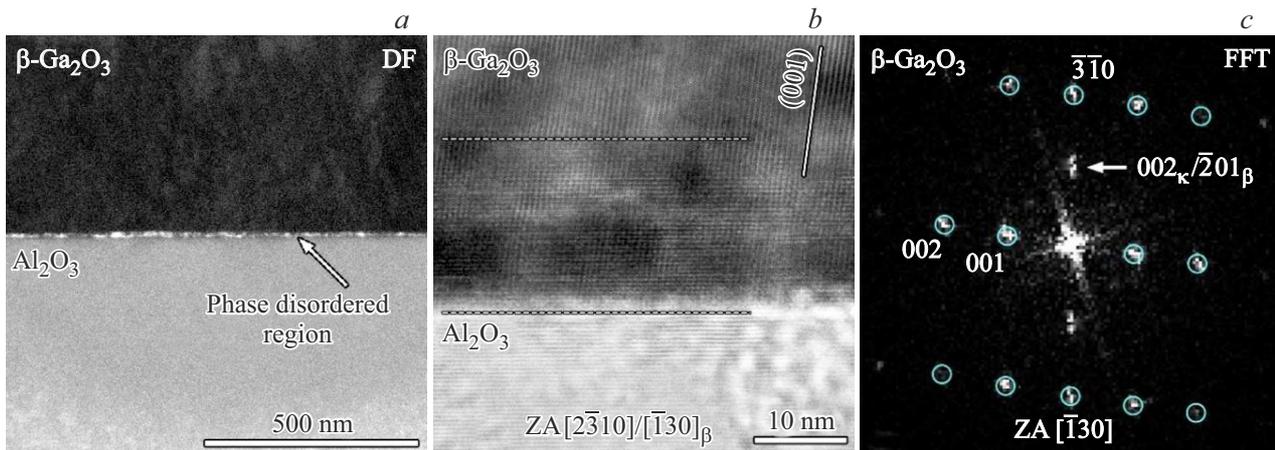


Рис. 4. Результаты исследования переходной области 20–30 nm выше интерфейса. *a* — темнопольное ПЭМ-изображение на малом увеличении переходной области на интерфейсе. Изображение получено в отражении либо 002 κ -фазы, либо 201 β -фазы. *b* — увеличенное ВРЭМ-изображение этой области при ориентации вдоль оси зоны $[\bar{1}30]$. *c* — результат БПФ для выделенного пунктирными линиями фрагмента изображения, подтверждающий присутствие данного порядка для этой области. Положение соответствующего пика отмечено стрелкой.

отражению либо 002 κ -фазы, либо 201 β -фазы. Положение пика отмечено стрелкой. При перемещении вдоль интерфейса для некоторых из областей наблюдается размытие этого пика с образованием тяжа. Последнее свидетельствует о сбоях укладки слоев в этом направлении. Выше данной области этот порядок и размытие полностью пропадают. Подводя итог, можно связать наблюдаемый на рентгенограмме второй набор отражений с переходной областью, находящейся на интерфейсе с подложкой, толщиной порядка 20–30 nm.

7. Заключение

Установлено, что при отжиге пленки α -Ga₂O₃ на сапфировой подложке при температуре в области полиморфного превращения, 550–575 °С, в течение 1 h, происходит интенсивная деградация монокристаллической пленки, сопровождаемая частичным полиморфным переходом в β -Ga₂O₃ фазу с образованием кристаллитов новой фазы с преимущественной ориентацией ($\bar{2}01$). Деградация носила локализованный характер с образованием сразу нескольких центров зарождения и постепенным увеличением их площади. При истечении указанного периода для пленки толщиной $\sim 1.8 \mu\text{m}$ наблюдались значительные области с фрагментами исходной пленки α -модификации, не претерпевшие фазового перехода. Таким образом, исследование подтвердило, что температурный интервал выше 500 °С является критическим для технологических операций с пленками оксида галлия α -модификации.

При высокотемпературном отжиге пленки κ -Ga₂O₃ при $T = 850^\circ\text{C}$ в течение 30 min произошел ее структурный переход в β -полиморф и образование новой пленки путем рекристаллизации. По результатам рент-

генодифракционных исследований показано, что образовавшаяся пленка имеет преимущественную ориентацию кристаллитов ($\bar{3}\bar{1}0$). ПЭМ-исследование показало, что в пленке сформировались поворотные домены трех ориентаций с общей плоскостью ($\bar{3}\bar{1}0$) и с направлениями $[\bar{1}31]$, $[\bar{1}\bar{3}2]$ и $[00\bar{1}]$ параллельными $\langle\bar{1}100\rangle$ подложки. При этом между ними формируются практически когерентные границы, содержащие направления $[\bar{1}31]$ и $[\bar{1}\bar{3}2]$ двух смежных доменов соответственно.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в части выращивания тонких пленок и анализа результатов. Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части электронно-микроскопических исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Oshima, T. Okuno, S. Fujita. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. **46**, 11, 7217 (2007).
- [2] W.S. Hwang, A. Verma, H. Peelaers, V. Protasenko, S. Ruvimov, H. (Grace) Xing, A. Seabaugh, W. Haensch, C. Van de Walle, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Fornari, D. Jena. Appl. Phys. Lett. **104**, 20, 203111 (2014).
- [3] N.R. Taylor, M. Ji, L. Pan, P. Kandlakunta, I. Kravchenko, P. Joshi, T. Aytug, M.P. Paranthaman, L.R. Cao. Nucl. Instruments Meth. Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers. Detect. Assoc. Equip. **1013**, 4, 165664 (2021).

- [4] A.V. Almaev, V.I. Nikolaev, N.N. Yakovlev, P.N. Butenko, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, M.P. Scheglov, E.V. Chernikov. *Sensors Actuators B* **364**, 131904, (2022).
- [5] J. Zhang, J. Shi, D.-C. Qi, L. Chen, K.H.L. Zhang. *APL Mater.* **8**, 2, 020906, (2020).
- [6] E. Ahmadi, Y. Oshima. *J. Appl. Phys.* **126**, 16, 160901, (2019).
- [7] В.И. Николаев, А.В. Чикиряка, Л.И. Гузилова, А.И. Печников. *ПЖТФ* **45**, 21, 51, (2019).
- [8] J. Kim, D. Tahara, Y. Miura, B.G. Kim. *Appl. Phys. Express* **11**, 6, (2018).
- [9] M.B. Maccioni, V. Fiorentini. *Appl. Phys. Express* **9**, 4, 2(2016).
- [10] S. Fujita, K. Kaneko. *J. Cryst. Growth* **401**, 588 (2014).
- [11] T. Kawaharamura, G.T. Dang, M. Furuta. *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 4, PART 1, 2 (2012).
- [12] Y. Li, X. Xiu, W. Xu, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, T. Tao, P. Chen, B. Liu, R. Zhang, Y. Zheng. *Superlat. Microstruct.* **152**, 2, 106845, (2021).
- [13] S.D. Lee, K. Akaiwa, S. Fujita. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **10**, 11, 1592 (2013).
- [14] I. Cora, Z. Fogarassy, R. Fornari, M. Bosi, A. Rečnik, B. Pécz. *Acta Mater.* **183**, 216 (2020).
- [15] J. Lee, H. Kim, L. Gautam, K. He, X. Hu, V.P. Dravid, M. Razeghi. *Photonics* **8**, 1, 1 (2021).
- [16] 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).
- [17] H. Son, Y.-J. Choi, J. Hwang, D.-W. Jeon. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **8**, 7, Q3024 (2019).
- [18] R. Jinno, K. Kaneko, S. Fujita. *AIP Adv.* **10**, 11, (2020).
- [19] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro. *Appl. Phys. Rev.* **5**, 1, (2018).
- [20] I. Cora, F. Mezzadri, F. Boschi, M. Bosi, M. Čaplovičová, G. Calestani, I. Dódony, B. Pécz, R. Fornari. *Cryst. Eng. Commun.* **19**, 11, 1509 (2017).
- [21] M. Marezio, J.P. Remeika. *J. Chem. Phys.* **46**, 5, 1862 (1967).
- [22] J.P. Remeika, M. Marezio. *Appl. Phys. Lett.* **8**, 4, 87 (1966).
- [23] J. Åhman, G. Svensson, J. Albertsson. *Acta Crystallogr. C* **52**, 6, 1336 (1996).
- [24] S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga, I. Tanaka. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 34, (2007).
- [25] A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, A.V. Chikiryaka, M.P. Scheglov, M.A. Odnobludov, V.I. Nikolaev. *Semiconductors* **53**, 6, 780 (2019).
- [26] V. Gottschalch, K. Mergenthaler, G. Wagner, J. Bauer, H. Paetzelt, C. Sturm, U. Teschner. *Phys. Status Solidi* **206**, 2, 243 (2009).
- [27] J. Wei, K. Kim, F. Liu, P. Wang, X. Zheng, Z. Chen, D. Wang, A. Imran, X. Rong, X. Yang, F. Xu, J. Yang, B. Shen, X. Wang. *J. Semiconductors* **40**, 1, 012802 (2019).
- [28] N. Husnain, E. Wang, S. Fareed, M.T. Anwar. *Catalysts* **9**, 12, (2019).

Редактор К.В. Емцев