

## Модификация приповерхностных слоев альфа оксида галлия при облучении сверхбольшими дозами ионов

© Е.Д. Федоренко<sup>1</sup>, А.И. Клевцов<sup>1</sup>, А.И. Титов<sup>1</sup>, В.Д. Андреева<sup>1</sup>, А.Л. Шахмин<sup>1</sup>, П.А. Карасев<sup>1</sup>, А.И. Печников<sup>2</sup>, В.И. Николаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lizasever69@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 октября 2024 г.

В окончательной редакции 29 октября 2024 г.

Принята к публикации 11 ноября 2024 г.

Проведено детальное исследование параметров, характеризующих эпитаксиальные слои  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенные методом хлоридной газовой эпитаксии, как до их облучения, так и после бомбардировки атомарными Р и Та и молекулярными ионами PF<sub>4</sub> с дозами до 45 дра. Использовался широкий набор взаимодополняющих методов анализа: дифракция рентгеновских лучей, атомно-силовая микроскопия, спектрометрия резерфордского обратного рассеяния в сочетании с каналированием, и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Установлено, что накопление радиационных повреждений приводит к формированию полностью аморфного слоя от поверхности и вглубь. При больших дозах атомарные ионы Р и Та формируют более толстый аморфный слой, чем молекулярные ионы PF<sub>4</sub>, и вызывают небольшой свеллинг (распухание облучаемого материала). Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сохраняется примерно на одном уровне от 0.7 до 0.5 нм вплоть до дозы 45 дра независимо от типа используемых ионов. Для мелкомасштабного рельефа, отражающего атомарные ступени на поверхности кристаллитов, заметно сглаживание и потеря деталей, вызванные аморфизацией приповерхностного слоя мишени при облучении. Крупномасштабный рельеф практически не изменяется. Бомбардировка ионами приводит к декомпозиции состава приповерхностного слоя мишени с потерей кислорода и частичным восстановлением галлия до состояний Ga<sup>0</sup> и Ga<sup>+</sup>.

**Ключевые слова:** оксид галлия,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ионная бомбардировка, высокодозное облучение, модификация приповерхностных слоев, радиационные эффекты, топография поверхности, структурные нарушения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTP.2024.09.59313.7126

### 1. Введение

В последние годы интенсивно проводятся поиск и исследование полупроводников, необходимых для создания нового поколения мощных электронных приборов и оптоэлектроники. На смену кремнию постепенно приходят SiC и GaN, однако технологические трудности ограничивают возможности достаточно дешевого массового производства силовых приборов на основе этих двух материалов. Из других основных кандидатов — группа оксидных полупроводников. Среди них большой интерес привлекает оксид галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Он обладает следующими достоинствами в качестве базового материала для полупроводниковых приборов: широкая запрещенная зона (4.5–5.3 эВ для разных фаз), высокие значения напряжения пробоя (~ 8 МВ/см) [1–3]. Существуют пять различных полиморфных модификаций Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: моноклинная ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ромбоэдрическая ( $\alpha$ ), дефектная шпинель ( $\gamma$ ), кубическая ( $\delta$ ) или орторомбическая ( $\epsilon$ ) структуры. Из них  $\beta$ -полиморф является единственной термостабильной формой при нормальных условиях. В то же время полиморф  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает

более высокой величиной запрещенной зоны (5.3 эВ) и, как следствие, может обладать еще большей величиной напряжения пробоя [4]. Оксид галлия обладает потенциалом для использования в таких практических приложениях, как УФ-детектирование, фотокатализ, плоскостельные дисплеи, УФ-фильтры, газовые сенсоры и оптоэлектронные устройства. Предполагается, что многие из устройств на основе Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будут работать в радиационно-жестких условиях, например, в военных системах, мониторинге озонового слоя, в авиационных и космических системах роботизированных инспекционных системах, используемых вблизи активных зон реакторов и т.д., где они могут подвергаться воздействию энергичных частиц. Кроме того, наночастицы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно использовать в качестве многофункциональных носителей лекарственных препаратов, а по их люминесценции наблюдать за распределением лекарств внутри клеток [5].

Для разработки технологии создания приборных структур необходимо изучение свойств и характеристик оксида галлия и путей их модификации. Ионное облучение является одним из основных методов, используемых

для селективного изменения свойств при производстве полупроводниковых приборов, в том числе для создания электрически изолирующих областей, введения легирующих примесей и т.д. Однако облучение ускоренными ионами сопровождается образованием радиационных повреждений в мишени. Тормозящиеся ионы сталкиваются с атомами в решетке, что приводит к выбиванию их из регулярных положений, и образуются так называемые каскады смещений, состоящие из вакансий и межузельных атомов [6]. После остановки движущихся частиц происходит диффузия сформированных точечных дефектов, их рекомбинация и взаимодействие с друг с другом и различными стоками в мишени с образованием устойчивых повреждений кристаллической решетки. Локальная концентрация точечных дефектов, сформированных в области каскада, оказывает влияние на ход ионно-стимулированного дефектообразования [7–10]. Одним из важных параметров, существенно влияющих на эффективность формирования стабильных радиационных дефектов, является локальная плотность каскадов смещений, создаваемых в мишени тормозящимися ионами. Эффекты, связанные с повышением плотности каскадов, удобно изучать, сравнивая накопление повреждений при облучении молекулярными и атомарными ионами [7,8].

Ранее было показано, что структурные повреждения в  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при его облучении небольшими дозами носят бимодальный характер [9–12]. На спектрах обнаруживаются два выраженных максимума, соответствующие появлению в мишени сильно разупорядоченного слоя на поверхности (поверхностный максимум дефектов) и формированию нарушенной области в объеме (объемный максимум дефектов). Исследование динамики радиационных дефектов [11] в монокристаллах  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имплантированных ионами Ni с энергией 400 кэВ, показало, что в отличие от  $\beta$ -полиморфа собственные дефекты в  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> весьма подвижны даже при комнатной температуре. Таким образом, нарушение структуры накапливается в двух различных областях, соответствующих поверхности и объему кристалла. Результаты, полученные в случае низких доз, указывают на то, что концентрация повреждений структуры полиморфов  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше, чем у GaN. В то же время скорость накопления дефектов как в объеме кристалла, так и на поверхности  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приблизительно на порядок выше, чем у  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GaN. Это указывает на то, что  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более восприимчив к повреждениям при ионной бомбардировке [12]. При облучении GaN до весьма больших доз (15–60 dpa) были обнаружены существенные изменения шероховатости поверхности и толщины облучаемых слоев. В этом случае оказалось, что ход этих процессов существенно зависит от плотности каскадов смещений. При облучении ионами, формирующими каскады небольшой плотности, наблюдается свеллинг (распухание облучаемого материала), а с увеличением плотности, наоборот, уменьшение толщины слоя [8]. Также в нитриде галлия было обнаружено формирование поверхностных наноструктур и заполненных азотом

нанопузырьков в приповерхностном слое [8,13], а также и чрезвычайно большой свеллинг облучаемой области мишени, сопровождающийся декомпозицией облучаемого слоя с потерей азота [14].

Конечно, для имплантации примесных атомов с целью создания легированных областей в полупроводниковых приборах нет необходимости использовать столь большие дозы. Однако результаты подобных исследований и возникающие эффекты могут представлять как чисто физический, так и прикладной интерес. Сходные и даже более высокие по дозам условия ионной бомбардировки имеют место при распылении мишени в ходе исследования приповерхностных слоев методом вторичной ионной масс-спектрометрии [15] и облучении сфокусированными ионными пучками. Описанные выше эффекты приводят к искажениям в получаемых данных ВИМС (это было экспериментально показано для GaN [16]) и при изготовлении поперечных срезов для электронной микроскопии [17].

Исследования воздействия ионного облучения на оксид галлия находятся в зачаточном состоянии. Предсказать результат ионного облучения на комплексную систему заранее невозможно, поскольку происходящие при этом процессы существенно неравновесны. Если для  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удалось продвинуться в экспериментальных исследованиях по данной тематике в связи с более высокой термостабильностью этого политаипа [18], то информации о воздействии ионного облучения на свойства  $\alpha$ -фазы чрезвычайно мало, а эффекты столь высоких доз вообще не исследовались.

В рамках данной работы нами изучается влияние бомбардировки ускоренными молекулярными (PF<sub>4</sub>) и атомарными (P, Ta) ионами с дозами в 30 и 45 dpa (здесь dpa — единица измерения дозы; Displacements per Atom, число смещений на атом) на свойства  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2. Методика эксперимента

В работе исследовались эпитаксиальные пленки  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающие структурой корунда. Слои  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной  $\sim 2$  мкм были выращены на  $c$ -плоскости сапфировой подложки методом хлоридной газофазной эпитаксии при температуре 500°C в ООО „Совершенные кристаллы“ [19]. Полученные пленки были прозрачными, зеркально-гладкими и без трещин. Кристаллографическое строение исходных образцов исследовалось методом рентгеноструктурного анализа (XRD) на  $\Theta$ -2 $\Theta$  дифрактометре D8 Advance Bruker с фокусировкой по Бреггу–Брентано.

Образцы облучались ионами P<sup>+</sup>, PF<sub>4</sub><sup>+</sup> и Ta<sup>+</sup> на 500 кВ имплантере HVEE. Каждая имплантация проводилась в условиях комнатной температуры под углом 7° от направления [0001] для избежания каналирования и сопутствующих ему эффектов. Параметры облучений подбирались так, чтобы полученные данные обладали

**Таблица 1.** Флюенсы и токи ионного пучка, использованные при проведении облучений

Ион и энергия, кэВ	Плотность тока				Доза, $\times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	
	мкА/см <sup>-2</sup>		10 <sup>-3</sup> дра/с			
	30 дра	45 дра	30 дра	45 дра	30 дра	45 дра
P 40	0.242	0.484	2.41	4.82	1.89	2.84
PF <sub>4</sub> 140	0.076	0.152	2.41	4.82	0.59	0.89
Ta 150	0.047	0.094	2.41	4.82	0.37	0.55

корректностью в результате сравнения полученных спектров разупорядочения кристаллической структуры для случаев облучения ионами P, Ta и PF<sub>4</sub> [20]. Для этого должны соблюдаться равными следующие параметры: доза ионов, выраженная на единицу атомной массы, энергия ионов, выраженная в дра — среднем числе смещений на атом мишени на глубине максимума упругих потерь энергии бомбардирующих ионов, а также плотность тока в дра/с. Величины дра рассчитывались исходя из соотношения  $\text{дра} = (n_v \Phi) n_{\text{at}}$ , где  $n_v$  — средняя суммарная концентрация вакансий, сгенерированных одним ионом в обеих подрешетках на глубине максимума упругих потерь (рассчитывалась в рамках модели парных столкновений программой TRIM [21],  $\Phi$  — флюенс ионов в см<sup>-2</sup>,  $n_{\text{at}}$  — атомная концентрация  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , равная  $1.03 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . При соблюдении обозначенных условий единственное различие между облучением молекулярными и атомарными ионами будет состоять в различной плотности каскадов столкновений. Распределение концентрации точечных дефектов по глубине и скорость их генерации будут одинаковыми для всех типов ионов. Все параметры облучений, проведенных в рамках настоящей работы, представлены в табл. 1.

Степень разупорядочения кристаллической решетки в приповерхностной области мишеней после облучения исследовалась методом резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием (RBS/C). Использовался пучок ионов He<sup>++</sup> в направлении [0001] с энергией 0.7 МэВ, рассеивающийся в детектор под углом 103° к направлению падения анализирующего пучка для увеличения разрешения по глубине.

Топография поверхности изучалась методом атомно-силовой микроскопии (AFM) с помощью микроскопа „Nano — DST“ фирмы Pacific Nanotechnology. Измерения велись полуконтактным методом, что позволяло минимизировать воздействие зонда на поверхность образца при наилучшем разрешении получаемых изображений. Использовался зонд NSG01 фирмы TipsNano, радиус острия иглы равен 10 нм, а коэффициент жесткости 1.45–15.1 Н/м. Изображения обрабатывались в программном пакете Gwyddion.

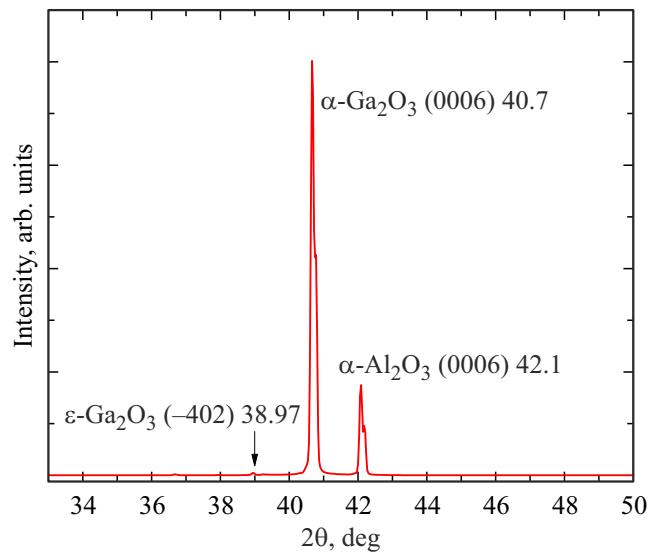
Структуру химических связей анализировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на установке НаноФаб-25 производства НТ-МДТ с использованием излучения Mg K<sub>α</sub>C при 1253.6 эВ и

электронной пушки SPECS FG20 при 10 эВ и 5 мкА. Энергетическая шкала спектрометра ESCA была откалибрована по золотой линии 4f/7/2, для которой энергия связи была установлена на 84.00 эВ. Эффект заряда учитывался по линии углерода, соответствующей C–H связям с энергией 285 эВ. Наблюдалось хорошее согласие между положением линий остальных элементов в образце и их ожидаемым химическим состоянием. Количество сканов накопления сигнала  $\geq 25$ . Кроме обзорных спектров, подробно измерялись сигналы в области энергий, соответствующих положениям максимумов атомов кислорода O1s и галлия Ga2p<sub>3/2</sub>. Спектры отдельных линий записывались с шагом 0.1 эВ и энергией прохождения в анализаторе 20 эВ. Базовый вакуум составлял  $\sim 2 \cdot 10^{-9}$  Торр.

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Дифракция рентгеновских лучей

Исходные образцы представляют собой эпитаксиальную пленку  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , выращенную на поверхности сапфировой подложки. Кристаллическая структура исследовалась с помощью рентгеноструктурного анализа. На



**Рис. 1.** Рентгенограмма  $\Theta$ - $2\Theta$  сканирования исходного образца  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

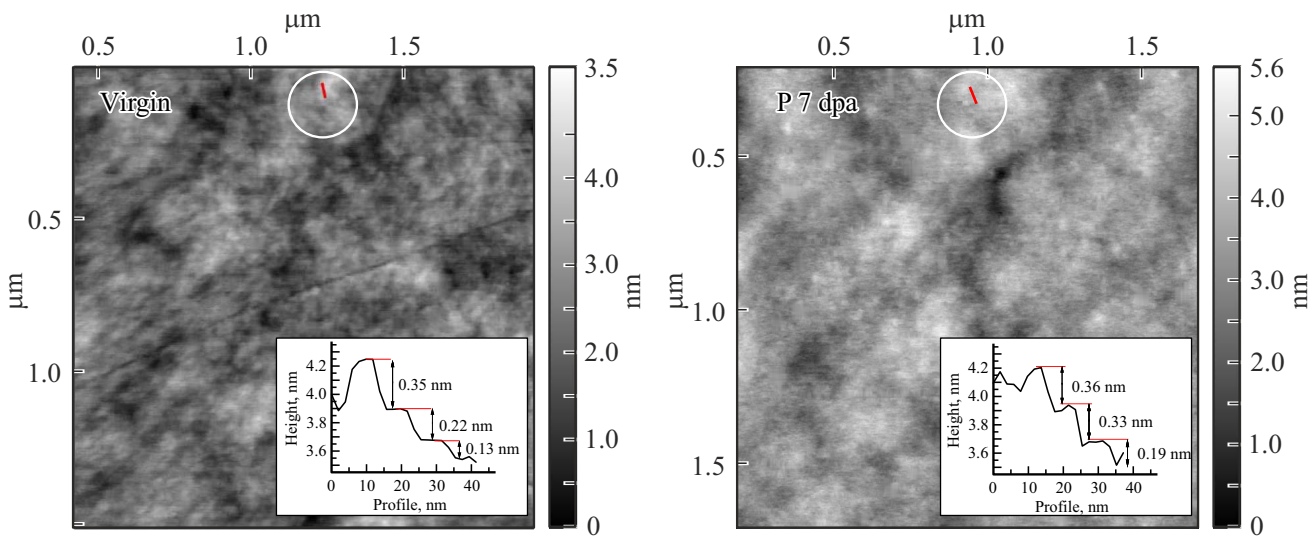


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности оксида галлия до и после облучения до дозы 7 дпа.

рис. 1 представлена часть рентгеновской дифрактограммы изучаемой пленки  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в диапазоне углов  $2\theta$  от 30 до  $50^\circ$ .

На спектре виден доминирующий пик при  $2\theta = 40.7^\circ$ , который соответствует отражению от системы плоскостей (0006)  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Второй по величине максимум, вблизи  $42.1^\circ$ , соответствует дифракционному отражению (0006) от подложки сапфира. Кроме основных максимумов, отражающих наличие альфа оксидов алюминия (подложка) и галлия (пленка), виден также небольшой пик в районе  $38.9^\circ$ , предположительно, отражение (402)  $\varepsilon$ -фазы, свидетельствующий о наличии ее небольших вкраплений. Наблюдаемая асимметрия пиков объясняется наличием дублета в линии  $\text{Cu-K}\alpha$ , который разрешается при дифракции на исследуемом образце. Рентгенограмма подтверждает то, что выращенная пленка преимущественно состоит из  $\alpha$ -фазы. Также не наблюдается и уширения линий, поэтому можно заключить, что упругие напряжения в пленке практически отсутствуют. Итак, исходный образец представляет собой эпитаксиальную пленку  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с малым включением прочих фаз.

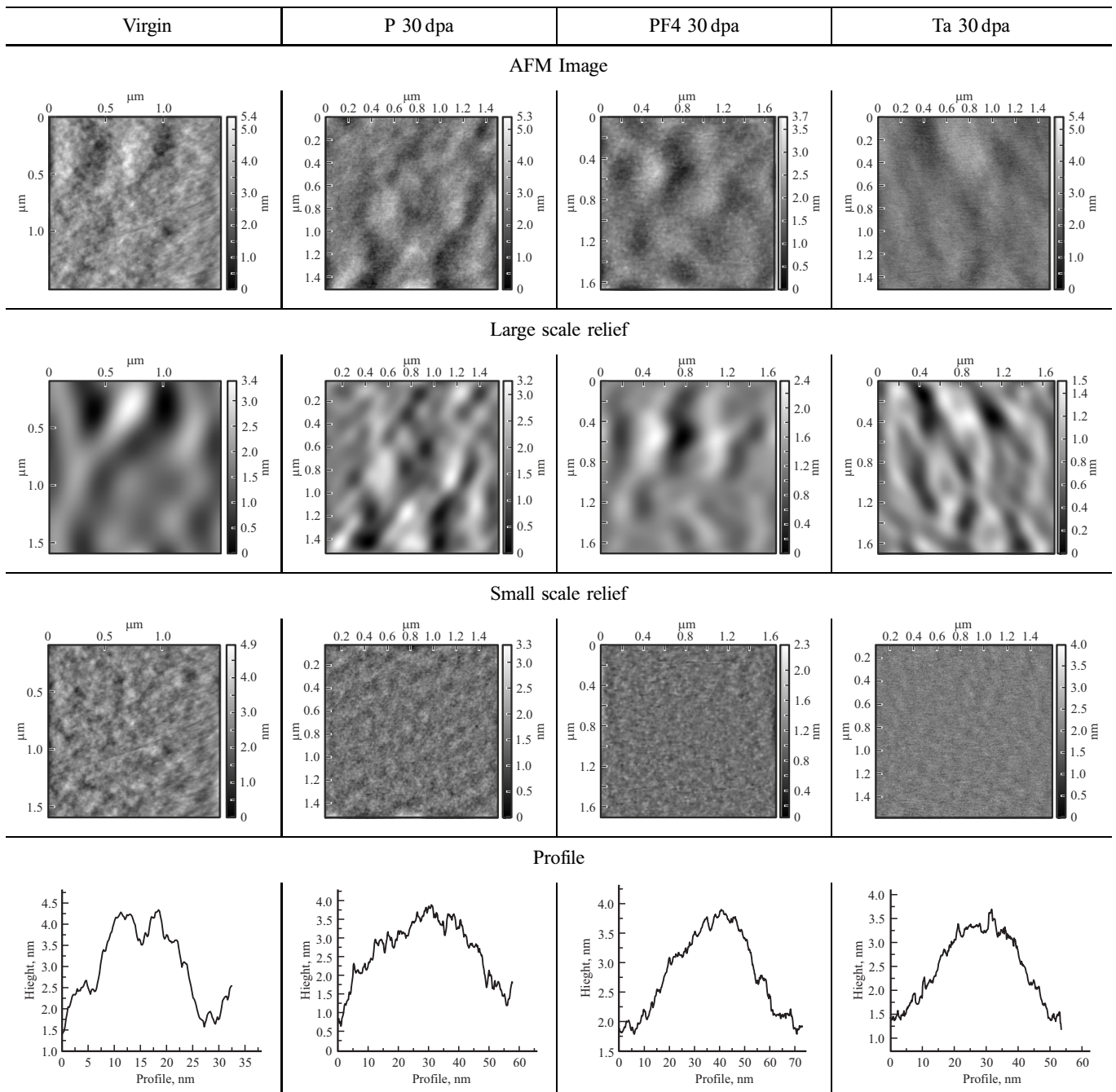
### 3.2. Топография поверхности

Изображения топографии поверхности образцов были получены с помощью атомно-силовой микроскопии. Типичный рельеф исходной поверхности  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  показан на рис. 2, а. Подобные картины наблюдали и в других работах [22,23]. Морфология поверхности пленки на поверхности сапфировой подложки состоит из элементов двух масштабов: мелкий рваный и более крупные бугорки (см. рис. 2, а). На вставках рис. 2 приведена линия профиля атомарных ступенек, проведенная вдоль рельефа одного из бугорков. Причиной образования холмистой структуры является увеличение толщины

выращиваемой пленки в процессе осаждения за счет прикрепления части адатомов Ga и O к ступенькам, обладающим изначально приблизительно одинаковой высотой. В результате происходит дестабилизация плоской структуры, что ведет к нагромождению ступеней и появлению более крупномасштабного рельефа [24]. По этой же причине ступеньки, наблюдаемые на вставке рис. 2, обладают разной высотой. Минимальная высота ступеньки на АСМ-изображении в нашем случае ориентировочно составляет  $\sim 0.11$  нм, что совпадает с  $1/10$  частью значения высоты вдоль направления [0001] элементарной ячейки  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . [25]. Для более подробного изучения деталей морфологии было проведено разложение спектра частот, присутствующего на АСМ-сканах, на низшие и высшие составляющие. Результаты представлены в табл. 2. Разложение выполнялось с помощью двумерного преобразования Фурье в программном пакете Gwyddion. Подбор накладываемой маски при разделении частот происходил так, чтобы максимально отделить оба типа рельефа друг от друга. На полученных изображениях четко видно довольно гладкую поверхность исходной области, которая имеет два масштаба характерных размеров. Как сказано выше, для мелкомасштабного рельефа свойственна структура с рваными уступами, отвечающими атомарным ступеням, а крупномасштабный возникает из-за пространственных нестабильностей роста, приводящих к неравномерному нагромождению ступеней.

Бомбардировка ионами приводит к изменению топографии и также может вызывать изменение толщины облучаемого слоя. В нашем случае облучение ионами P с энергией 40 кэВ дозой 7 дпа практически не влияет на рельеф поверхности (см. рис. 2, б). В табл. 2 представлены АСМ-изображения поверхности оксида галлия после высокодозного облучения ионами P, PF<sub>4</sub> и Ta с энергиями 40, 140 и 150 кэВ соответственно.

**Таблица 2.** Двумерное преобразование Фурье. АСМ-изображения крупномасштабного и мелкомасштабного рельефа поверхности после облучения ионами PF<sub>4</sub> с дозой 30 дра



Видно, что при увеличении дозы ионов мелкий рельеф существенно сглаживается, теряя свою детальность. Визуально четкость морфологии поверхности исчезает, но очертания бугорков, формирующих крупномасштабный рельеф, остаются хорошо просматриваемыми. При сравнении профиля топографии кристаллитов исходной и облученной областей видно, что происходит модификация и исчезновение атомарных ступенек, формирующих структуру бугорка. До бомбардировки ионами склон

кристаллита состоял в основном из нескольких атомарных ступеней с диапазоном высот  $1.1 \text{ nm} \pm 0.05 \text{ nm}$ . С увеличением дозы вплоть до 45 дра происходит дробление относительно гладких и крупных выступов на более мелкие ступеньки с разбросом значения высот от 0.1 до  $0.35 \text{ nm} \pm 0.05 \text{ nm}$ . Концентрация таких выступов на одной и той же длине участка профиля, предположительно, возрастает, а размер уменьшается. Теперь сглаженные ступеньки являются основным структурным

Таблица 3. Параметры поверхности и параметры распыления

Ион	Среднеквадратичная шероховатость, нм		Высота ступеньки, нм		Коэффициент распыления, ат/ион			Толщина распыленного слоя, нм	
	30 дпа	45 дпа	30 дпа	45 дпа	Ga	O	Total	30 дпа	45 дпа
Исходная	0.67		0						
F				–	1.19	1.95	3.14		
P	0.70	0.73	0	7.5	2.15	3.48	5.63	10.3	15.5
PF <sub>4</sub>	0.64	0.59	0	4	3.34	5.43	18.17	10.4	15.6
Ta	0.60	0.48	0	5	6.57	10.71	17.28	6.2	9.2

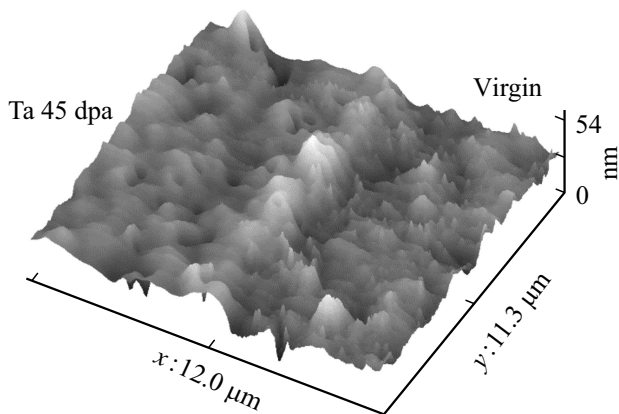


Рис. 3. АСМ-изображения ступеньки на границе облученной и необлученной областей поверхности оксида галлия.

элементом профиля облученного ионами кристаллита. Отметим, что даже при таком высокодозном облучении, в отличие от наблюдавшегося при облучении нитрида галлия [8], модификация рельефа  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слабо зависит от типа бомбардирующего иона. Среднеквадратичная шероховатость ( $R_q$ ) поверхности под действием облучения практически не меняется (см. табл. 3). Значение  $R_q$  для исходной области составило  $\sim 0.67$  нм. При облучении дозой от 30 до 45 дпа для более легких ионов P величина шероховатости остается  $\sim 0.70$  нм, а для тяжелых ионов PF<sub>4</sub> и Ta шероховатость в среднем немного уменьшается с 0.64 до 0.59 нм и с 0.60 до 0.48 нм соответственно.

На рис. 3 представлено трехмерное АСМ-изображение границы между облученной ионами Ta и исходной областями оксида галлия. При увеличении дозы всех использованных ионов до 45 дпа на изображениях проявляется небольшая ступенька: поверхность с облученной стороны выше, чем была до облучения. Высота ступеньки в среднем составляла 5 нм. При этом имплантация молекулярных и атомарных ионов ведет к небольшому свеллингу (распуханию) облучаемой области. Для используемого высокодозного облучения не совсем обычно отсутствие ощутимого изменения толщины модифицируемого слоя. Наблюдаемый эффект

может быть вызван следующими причинами. Во-первых, при облучении тяжелыми ионами должно наблюдаться распыление мишени. В табл. 3 приведены коэффициенты распыления, рассчитанные в рамках модели парных столкновений [21], и оценки толщин распыленных слоев при облучении до соответствующих доз ионов. Распыление молекулярным ионом бралось как сумма распылений, произведенных его компонентами, синергический эффект не учитывался. Видно, что облучение до дозы 45 дпа должно приводить к удалению с поверхности мишени слоя толщиной 10–15 нм, в зависимости от типа иона. С другой стороны, формирование дефектов структуры кристаллической решетки может приводить к уменьшению локальной плотности, вызывающей свеллинг. Для изучения степени разрушения решетки были выполнены измерения спектров резерфордовского обратного рассеяния.

### 3.3. Кристаллическая структура

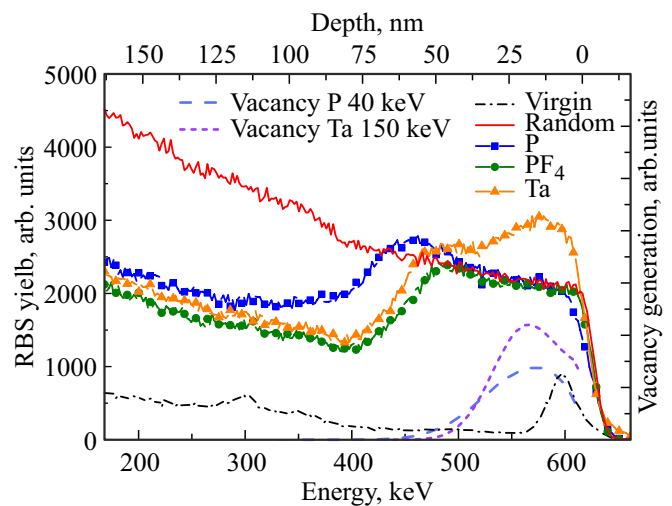
Облучение ускоренными ионами приводит к появлению дефектов кристаллической структуры, поскольку при торможении ионов происходит передача энергии и смещение атомов мишени со своих мест. Для изучения образовавшихся дефектов применялся метод спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием (RBS/C), где энергетическому спектру регистрируемых частиц можно сопоставить шкалу глубин. На рис. 4 представлены RBS/C спектры до (virgin) и после облучения  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ионами P, PF<sub>4</sub> и Ta дозой 45 дпа. Также показаны распределения генерируемых вакансий, полученные в рамках приближения парных столкновений моделированием программой TRIM [21]. В отличие от случаев облучения с малыми дозами [9,10], когда распределение дефектов бимодально (присутствуют отдельные пики, соответствующие формированию двух поврежденных областей: у поверхности и в глубине мишени), в нашем случае на каналируемых спектрах всех облученных образцов виден один протяженный максимум. Это объясняется тем, что с ростом дозы облучения поверхностный и объемный пики достигли максимального значения, стали очень широкими, что привело к их слиянию. Итак, экспериментальные

условия облучения таковы, что число точечных дефектов, создаваемых в единице времени в единице объема у поверхности оксида ионами каждого типа, одинаково. Однако, как показывает эксперимент, количество дефектов в приповерхностном слое, формируемом при ионном облучении, зависит от типа бомбардирующих ионов: оно максимально при облучении ионами фосфора, минимально при бомбардировке молекулярными ионами  $\text{PF}_4$  и имеет промежуточное значение для ионов тантала. Природа этого эффекта легко объясняется, если учесть различия плотности усредненных индивидуальных каскадов [9,20]. Действительно, после пересечения молекулярным ионом поверхности мишени, из-за малости энергии связи атомов в молекуле, они „рассыпаются“ на составляющие, двигаясь после этого как отдельные атомы и создавая свои субкаскады [20]. Пока глубина проникновения мала эти субкаскады, не успев разойтись, перекрываются, формируя объединенный весьма плотный каскад. Далее, каждый из субкаскадов развивается независимо от других, создавая концентрацию устойчивых нарушений уже в соответствии со своей плотностью. В случае внедрения ионов  $\text{PF}_4$  это будет в основном плотность каскадов фтора. При бомбардировке ионами тантала должны формироваться наиболее плотные каскады. Также к увеличению толщины аморфного слоя при облучении ионами P может приводить „химическая“ стабилизация точечных дефектов внедряемыми атомами фосфора. Однако это предположение требует дальнейших исследований.

На спектре, полученном при облучении мишени ионами тантала, также видно, что в интервале глубин от поверхности до  $\sim 37$  нм вероятность обратного рассеяния зондирующих частиц оказывается выше, чем была в случайном направлении от исходного образца  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Для определения причины такого нетипичного поведения в программе TRIM проведено моделирование торможения ионов Ta и получено распределение их концентрации по глубине. Дозам 30 и 45 дpa на глубине 28 нм соответствуют  $\sim 1.5$  и 2.25 ат% тантала соответственно. Это довольно существенные значения, которые могут быть причиной увеличения сигнала обратного рассеяния за счет сложения интенсивностей двух сигналов: от атомов галлия, находящихся на поверхности мишени и от внедренных атомов тантала, расположенных неглубоко от поверхности образца  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Аналогично объясняется и превышение величины „случайного“ сигнала на каналлируемом спектре ионов фосфора на глубинах 50–60 нм.

### 3.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

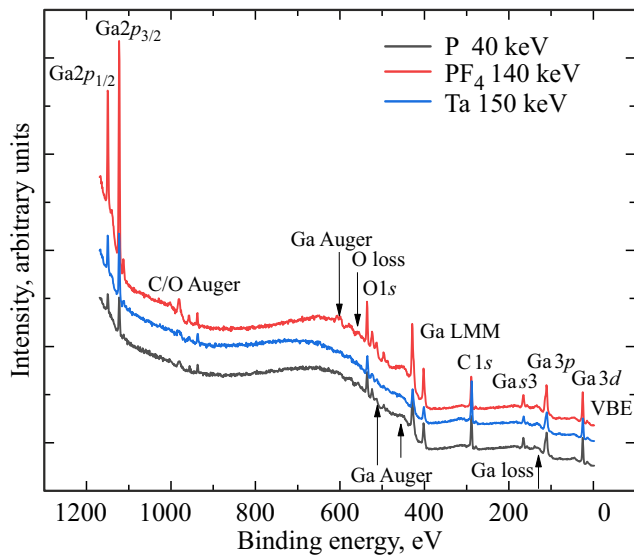
Для изучения элементного и химического состояния разупорядоченного слоя, который образуется параллельно поверхности в результате ее облучения молекулярными и атомарными ионами, были выполнены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной



**Рис. 4.** Спектры RBS/C от образцов  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  до и после облучения ионами показаны распределения вакансий, создаваемых в мишени ионами фосфора и тантала. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

спектроскопии (XPS). Кроме обзорных спектров, подробно измерялись сигналы в области энергий, соответствующих основным элементам:  $\text{O}1s$  и  $\text{Ga}2p_{3/2}$ . По ним можно судить о строении химических связей в пленках. На рис. 5 показан обзорный фотоэлектронный спектр (ФЭ) пленок, облученных ионами P,  $\text{PF}_4$  и Ta с дозой 45 дpa. Значения интенсивности представлены в произвольных единицах, а спектры сдвинуты относительно друг друга по вертикали для упрощения восприятия. Виден ряд пиков, по диапазонам энергий которых, исходя из опубликованных ранее данных [26,27], определена их принадлежность к основным элементам:  $\text{O}1s$  (530.5–531.5 эВ),  $\text{Ga}3d$  (20.2 эВ),  $\text{Ga}3p$  (105.8 эВ),  $\text{Ga}3s$  (163.4 эВ),  $\text{Ga}2p_{3/2}$  (1118.5 эВ) и  $\text{Ga}2p_{1/2}$  (1145.4 эВ). Также видны пики, соответствующие оже-эффекту на атомах Ga LMM (402.4 и 408.7 эВ) и C/O (937.3, 957.2 и 982.5 эВ), и характерные линии фотоэлектронов валентной зоны. Кроме того, на поверхности присутствует небольшое количество атомов углерода ( $\text{C}1s$ , 285 эВ), вызванное ненамеренными загрязнениями при переносе образцов в исследовательскую камеру на воздухе [27]. Перед получением подробных спектров РФЭС было выполнено травление поверхности образцов ионами аргона с энергией 5 кэВ в течение 5 мин для того, чтобы избавиться от нежелательных углеродных загрязнений.

На рис. 6 и 7 показаны подробные XPS спектры линий кислорода  $\text{O}1s$  и галлия  $\text{Ga}2p_{3/2}$  соответственно, полученные от исходного и облученных образцов. Для определения состояния атомов и химических связей было выполнено их разложение на компоненты. В соответствии с параметрами, найденными в литературе [26–29], разложение экспериментальных кривых производилось на линии, описываемой симметричной функцией Гаусса–



**Рис. 5.** Обзорные спектры рентгеновских фотоэлектронов облученных образцов оксида галлия.

Лоренца с аппроксимацией фона методом Ширли. Ширина всех линий на полувысоте составляла  $\sim 1.6$  эВ. Рассмотрим результаты подробнее.

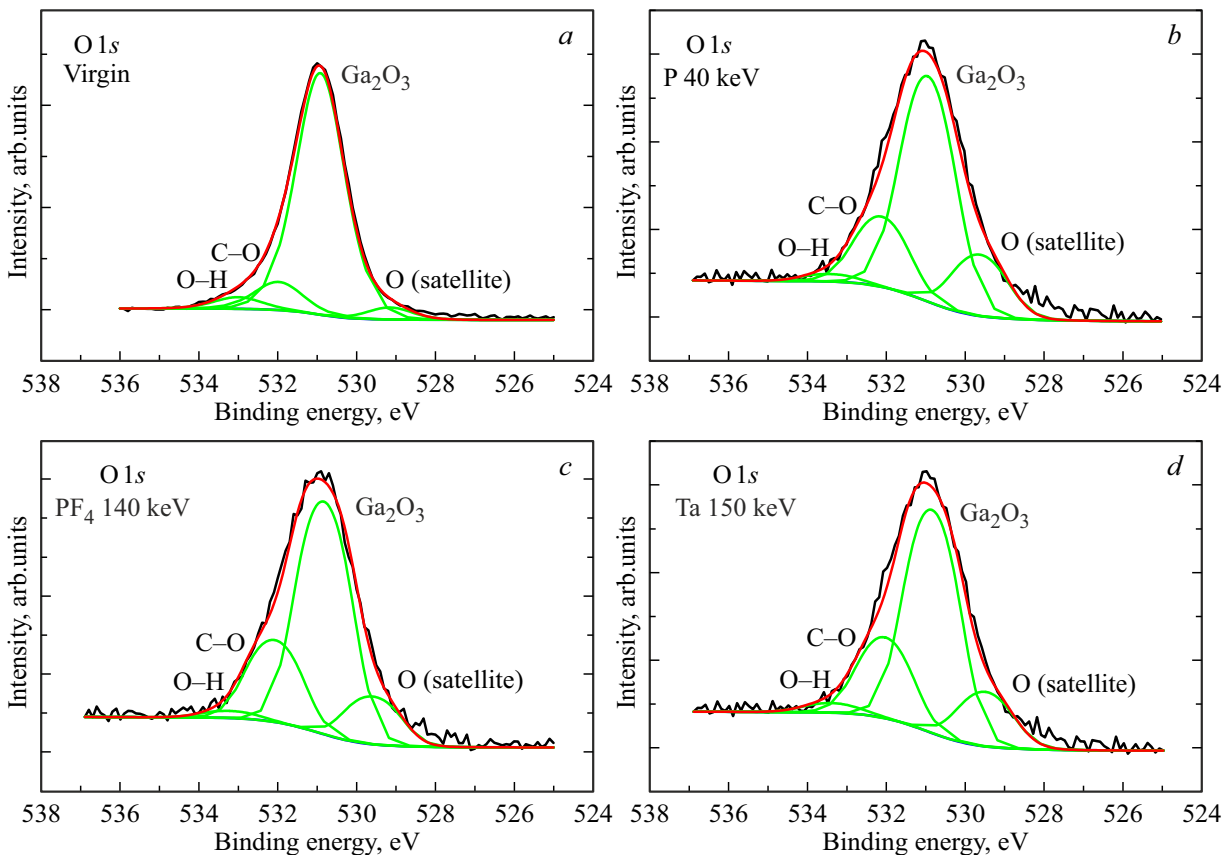
Спектр  $O1s$ , полученный от поверхности исходного образца, показывает наличие интенсивной компоненты с

**Таблица 4.** Относительное содержание кислорода в приповерхностном слое  $Ga_2O_3$

Область	Содержание кислорода, %
Virgin	63
P	36
PF <sub>4</sub>	15
Ta	21

максимумом 530.9 эВ (см. рис. 6, *a*). Такая энергия связи  $O1s$  электронов, в соответствии с данными работ [27,28], указывает на наличие оксидов галлия. Анализ спектра  $Ga2p_{3/2}$  от той же области (см. рис. 7, *a*) подтверждает наличие именно высшего оксида  $Ga_2O_3$ , так как на нем присутствует единственная линия (1118.5 эВ), соответствующая атомам галлия в состоянии  $Ga^{3+}$ . В дополнение к указанной выше линии, в спектре  $O1s$  видны линии с энергиями  $\sim 532$  и  $533$  эВ, которые представляют связи C–O и O–H соответственно, отвечающие фоновым углеводородным загрязнениям поверхности (см. рис. 6, *a*).

На спектрах, полученных от областей, подвергнутых облучению молекулярными и атомарными ионами, нетрудно заметить, что  $O1s$  пик во всех случаях состоит из четырех линий. Наиболее интенсивной остается ком-



**Рис. 6.** XPS-спектры линии  $O1s$  исходной области (*a*) и областей, облученных до дозы 45 фра ионами P (*b*), PF<sub>4</sub> (*c*) и Ta (*d*).



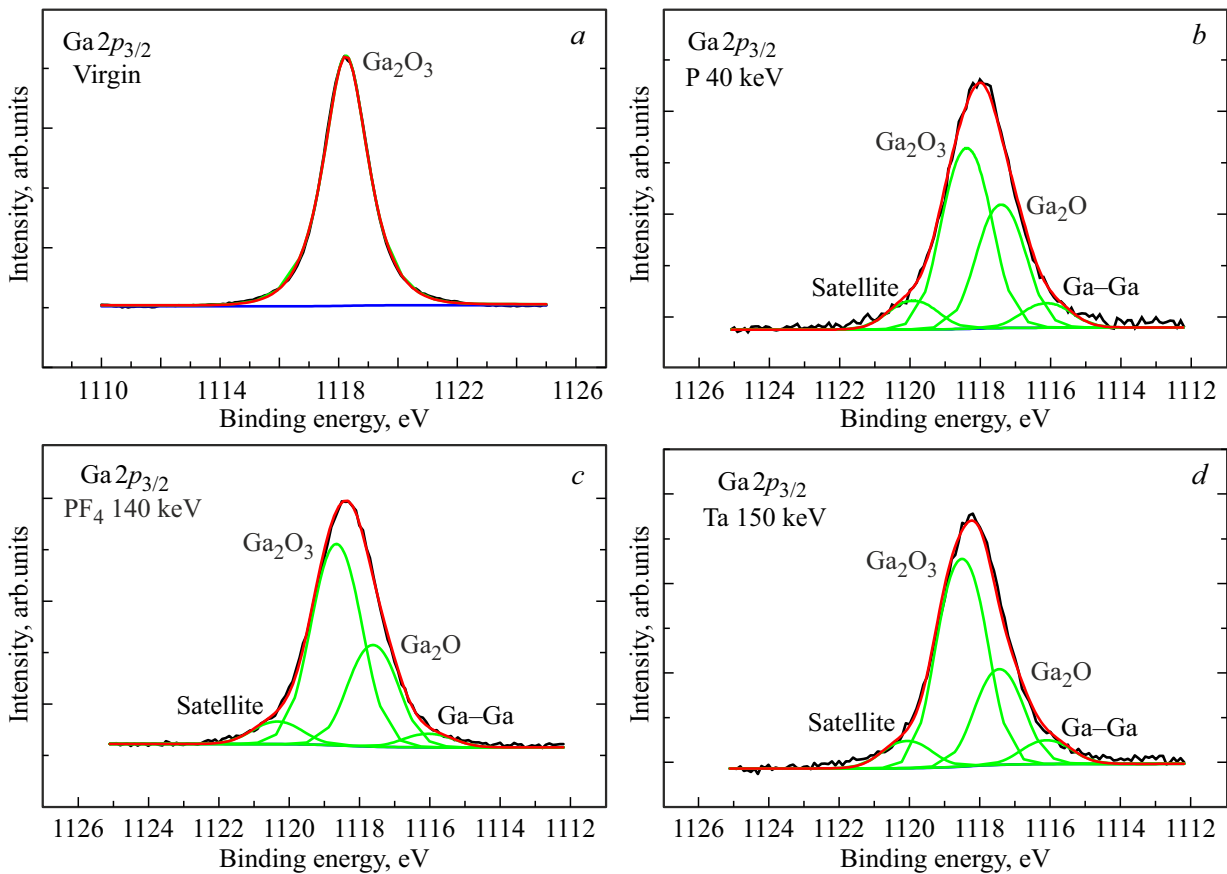


Рис. 7. XPS-спектры линии  $Ga2p_{3/2}$  исходной области (а) и областей, облученных до дозы 45 фра ионами P (b),  $PF_4$  (c) и Ta (d).

понента связи Ga–O при 530.9 эВ. Относительные интенсивности линий  $\sim 532$  и 533 эВ увеличиваются, что говорит об увеличении доли связей атомов кислорода с углеродом и водородом. Такие связи могут образоваться в результате перестройки оставшихся на поверхности углеводородных загрязнений под действием ионного облучения [30]. Также в процессе облучения было обнаружено снижение интенсивности сигнала  $O1s$ . Так как рассматриваемый пик отражает количество кислорода, образующего связи с галлием, была выполнена оценка его относительного содержания в приповерхностном слое образца до и после бомбардировки, результаты которой приведены в табл. 4. Отчетливо видно, что в процессе облучения состав тонкого разупорядоченного слоя теряет значительную часть кислорода, при этом эффект более выражен для тяжелых и молекулярных ионов.

Эволюция спектров  $Ga2p_{3/2}$  после облучения поверхности мишени  $Ga_2O_3$  различными ионами показана на рис. 7. Анализ разложения показывает, что к основной линии галлия с энергией связи 1118.5 эВ, соответствующей состоянию  $Ga^{3+}$ , в результате ионного облучения добавляются еще три компоненты с максимумами на 1116, 1117.5 и 1120 эВ. Первые две возникают от атомов галлия со степенями окисления „+“ и „0“. Их появление можно объяснить следующим

образом. При торможении ускоренных ионов, кроме смещения атомов с их равновесных положений в решетке, происходит также существенное возбуждение электронной подсистемы, что способствует полному (до состояния  $Ga^0$ ), или частичному (до состояния  $Ga^{1+}$ ) восстановлению ионов галлия. Кроме того, химическое состояние  $Ga^{1+}$  менее термодинамически стабильно, чем  $Ga^{3+}$ . По этой причине низшая степень окисления в реакции самоокислительного восстановления образует  $Ga^0$  и более стабильный ион  $Ga^{3+}$  [30]. Вероятно, при этом часть атомов кислорода может формировать молекулы  $O_2$ , которые покидают тонкий разупорядоченный слой, в результате чего и происходит описанное выше уменьшение его средней концентрации (декомпозиция состава) по крайней мере на глубину анализа методом XPS ( $\sim 8$  нм). Также бомбардировка ионами приводит к появлению еще одной компоненты разложения в области более высоких энергий 1120 эВ. По литературным данным [25,30], данный пик может соответствовать так называемому спутнику встряски. Природа его появления основана на электрон-электронных взаимодействиях в рассматриваемой системе. Испускание одного электрона в процессе фотовозбуждения может приводить к возбуждениям в остальной электронной подсистеме. Эти возбуждения требуют энергии, поэтому в спектре

ФЭ появляются частицы с меньшей кинетической энергией (большей энергией связи), чем соответствующие основному состоянию системы после процесса ФЭ. Это означает, что спектр ФЭ должен состоять из основной линии (представляющей основное состояние после фотовозбуждения) и дополнительной линии, обозначаемой как сателлит, представляющий возбужденные состояния. Стабильность положения компонент основного пика по энергии связи указывает на то, что изменения электронных свойств поверхности в процессе облучения различными ионами происходят примерно одинаково. А именно перераспределение электронов вокруг атомов галлия при образовании аморфной структуры не зависит от типа иона [31].

#### 4. Анализ результатов

Бомбардировка ионами поверхности  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не приводит к значительному изменению топографии. По результатам атомно-силовой микроскопии уже обсуждалось, что четкость и детальность мелкомасштабных характеристик рельефа поверхности теряется, но очертания кристаллитов, которыми растет пленка, остаются хорошо просматриваемыми. Средние значения шероховатости оказались приблизительно одинаковы для исходной и облученной областей. Также для используемого высокодозного облучения в нашем случае не было выявлено существенного изменения толщины приповерхностного слоя. Наблюдаемое явление, скорее всего, вызвано конкуренцией двух процессов. Во-первых, возможен свеллинг (увеличение толщины) облученного слоя, причиной которого является разрушение упорядоченного расположения атомов в кристаллической решетке и связанное с этим увеличение объема облученного слоя. Во-вторых, должно происходить ионное распыление, сопровождающее ионную бомбардировку, в результате чего удаляется часть материала с поверхности и уменьшается ее толщина. Кроме того, при больших дозах ионов возникает нарушение стехиометрического строения приповерхностного слоя (декомпозиция) вследствие ухода части атомов кислорода. В итоге модифицированный слой может уменьшаться по толщине. По результатам RBS/C, представленным на рис. 5, видно, что накопление повреждений в мишени приводит к формированию от поверхности мишени полностью аморфизованного слоя.

#### 5. Заключение

В работе изучено воздействие облучения атомарными и молекулярными ионами на модификацию поверхности материала  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, облучение ионами вплоть до дозы в 45 фраз не вызвало заметного изменения толщины поверхностного слоя. Четкость и детальность мелкомасштабных

характеристик рельефа поверхности теряется, но очертания кристаллитов, которыми растет пленка, остаются хорошо просматриваемыми. Средние значения шероховатости оказались примерно одинаковы для исходной и облученной областей (0.7 и 0.5 нм соответственно). Также по результатам RBS показано, что аккумуляция радиационных повреждений в мишени вызвала формирование полностью аморфного слоя от поверхности и вглубь. Установлено, что при больших дозах атомарные ионы Р и Та формируют более толстый аморфный слой и вызывают более сильный свеллинг, чем молекулярные ионы PF<sub>4</sub>. Вероятной причиной наблюдаемого эффекта является конкуренция двух процессов: набухание за счет разупорядочения кристаллической структуры и уменьшение толщины слоя вследствие распыления и декомпозиции. Изучение элементного и химического состояния разупорядоченного слоя, который образуется параллельно поверхности в результате ее облучения, показало, что в пределах рассмотренных доз бомбардировка атомарными и молекулярными ионами приводит к изменению степени окисления Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вплоть до полного восстановления. Также обнаружено нарушение стехиометрии состава приповерхностного слоя (декомпозиция) вследствие ухода части атомов кислорода.

#### Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 22-19-00166.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44**, 63 (2016).
- [2] S.J. Pearton, F. Ren, M. Mastro. *Gallium Oxide, Technology, Devices and Applications* (Elsevier, 2019).
- [3] S.J. Pearton, F. Ren, M. Tadjer, J. Kim. *Appl. Phys.*, **9**, 124 (2018).
- [4] R. Roy, V.G. Hill, E.F. Osborn. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 719 (1952).
- [5] Feng Shi, Hengyang Qiao. *Nano Select.*, **3**, 348 (2022).
- [6] K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, J. Tarus. *Phys. Rev. B*, **57**, 7556 (1998).
- [7] A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev, A.I. Titov, P.A. Karaseov. *J. Appl. Phys.*, **35**, 102 (2007).
- [8] A.I. Titov, P.A. Karaseov, V.S. Belyakov, K.V. Karabeshkin, A.V. Arkhipov, S.O. Kucheyev, A. Azarov. *Vacuum*, **315**, 257 (2012).
- [9] П.А. Карасев, К.В. Карабешкин, А.И. Стручков, А.И. Печников, В.И. Николаев, В.Д. Андреева, А.И. Титов. *ФТП*, **56**, 882 (2022).
- [10] A. Azarov, V. Venkatachalapathy, P. Karaseov, A. Titov, K. Karabeshkin, A. Struchkov, A. Kuznetsov. *Sci. Rep.*, **12**, 15366 (2022).

- [11] A. Azarov, J.-H. Park, D.-W. Jeon, A. Kuznetsov. *Appl. Phys. Lett.*, **122**, 182104 (2023).
- [12] A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, A.I. Struchkov, V.I. Nikolaev, A. Azarov, D.S. Gogova, P.A. Karaseov. *Vacuum*, **200**, 111005 (2022).
- [13] A. Finzel, J.W. Gerlach, J. Lorbeer, F. Frost, B. Rauschenbach. *Appl. Surf. Sci.*, **317**, 811 (2014).
- [14] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, C. Jagadish, G. Li. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3577 (2000).
- [15] A.M. Spool, L. Finney. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **42** (4), 043204 (2024).
- [16] R. Huang, F. Li, T. Liu, Y. Zhao, Y. Zhu, Y. Shen, X. Lu, Z. Huang, J. Liu, L. Zhang, S. Zhang, Z. Li, A. Dingsun, H. Yang. *Sci. Rep.*, **8**, 8521 (2018).
- [17] Z. Ding, Y. Tang, V. S.K. Chakravadhanula, Q. Ma, F. Tietz, Y. Dai, T. Scherer, C. Kübel. *Microscopy*, **72**, 326 (2023).
- [18] A. Nikolskaya, E. Okulich, D. Korolev, A. Stepanov, D. Nikolichev, A. Mikhaylov, D. Tetelbaum, A. Almaev, C.A. Bolzan, A. Buaczik, R. Giuliani, P.L. Grande, A. Kumar, M. Kumar, D. Gogova. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **39**, 030802 (2021).
- [19] А.И. Печников, С.И. Степанов, А.В. Чикиряка, М.В. Щерлов, М.А. Одноблюдов, В.И. Николаев. *ФТП*, **53**, 789 (2019).
- [20] П.А. Карасев, А.Ю. Азаров, А.И. Титов, С.О. Кучеев. *ФТП*, **43**, 721 (2009).
- [21] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon Press, N.Y., 1985). SRIM-2013 software package available at <http://www.srim.org>
- [22] M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, T. Hitora. *Appl. Phys. Express*, **9**, 021101 (2016).
- [23] M. Lee, M. Yang, H.-Y. Lee, H. Uk Lee, H. Lee, H. Son, U.J. Kim. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **123**, 105565 (2021).
- [24] T.-Sh. Chou, A. Akhtar, S.B. Anooz, J. Rehm, O. Ernst, P. Seyidov, A. Fiedler, W. Miller, Z. Galazka, T. Remmele, M. Albrecht, A. Popp. *Appl. Surf. Sci.*, **660**, 159996 (2024).
- [25] D. Tamba, O. Kubo, M. Oda, Sh. Osaka, K. Takahashi, H. Tabata, K. Kaneko, Sh. Fujita, M. Katayama. *Appl. Surf. Lett.*, **108**, 251602 (2016).
- [26] Y. Xu, C. Zhang, Y. Cheng, Z.-L., Y. Cheng, Q. Feng, D. Chen, J. Zhang, Y. Hao. *Materials*, **12**, 3670 (2019).
- [27] J. Moulder, W. Stickle, W. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1992).
- [28] A. Mahmoodinezhad, C. Janowitz, F. Naumann, P. Plate, H. Gargouri, K. Henkel, D. Schmeißer, J. Flege. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **38**, 022404 (2020).
- [29] J.E.N. Swallow, J.B. Varley, L.A.H. Jones, J.T. Gibbon, T.D. Veal. *APL Materials*, **7**, 022528 (2019).
- [30] C.L. Hinkle, M. Milojevic, A.M. Sonnet, H.C. Kim, J. Kim, E.M. Vogel, R.M. Wallace. *ECS Transactions*, **19**, 387 (2009).
- [31] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy, Photoelectron spectroscopy* (Germany, Berlin, 1995).

Редактор А.Н. Смирнов

## Modification of near-surface layers of alpha-gallium oxide under irradiation with ultra-high ion doses

E.D. Fedorenko<sup>1</sup>, A.I. Klevtsov<sup>1</sup>, A.I. Titov<sup>1</sup>, V.D. Andreeva<sup>1</sup>, A.L. Shakhmin<sup>1</sup>, P.A. Karaseov<sup>1</sup>, A.I. Pechnikov<sup>2</sup>, V.I. Nikolaev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A detailed study of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaxial layers grown by halide vapor phase epitaxy has been carried out both before and after P and Ta and molecular PF<sub>4</sub> ion bombardment to doses as high as 45 dpa. A wide range of complementary analytical techniques were used: X-ray diffraction, atomic force microscopy, Rutherford backscattering spectrometry in channeling mode and X-ray photoelectron spectroscopy. Completely amorphous layer is formed from the surface to the crystal bulk as a result of irradiation. Monatomic P and Ta ions form thicker amorphous layer than molecular PF<sub>4</sub> ions. Small step appears at the border between virgin and irradiated areas of the sample revealing sample swelling (~ 7 nm after irradiation to 45 dpa). The root mean square roughness of the  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface remains approximately unchanged (0.7 to 0.5 nm) after irradiation to a dose up to 45 dpa, regardless of the ion kind. The smoothing of small-scale topography (reflecting atomic steps) due to irradiation-induced amorphization of the sub-surface layer is found, whereas the large-scale topography remains virtually unchanged. Ion bombardment leads to surface layer decomposition with oxygen loss and partial reduction of gallium to Ga<sup>0</sup> and Ga<sup>+</sup> states.