УДК 548.4

= РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ =

К 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

СТРУКТУРА ДОМЕННЫХ И АНТИФАЗНЫХ ГРАНИЦ В к-ФАЗЕ ОКСИДА ГАЛЛИЯ

© 2024 г. О. Ф. Вывенко^{1,*}, А. С. Бондаренко¹, Е. В. Убыйвовк¹, С. В. Шапенков^{1,2}, А. И. Печников², В. И. Николаев², С. И. Степанов²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия *E-mail: oleg.vyvenko@spbu.ru Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г. Принята к публикации 28.06.2023 г.

Представлены результаты экспериментального исследования реальной структуры тонких пленок к-фазы оксида галлия. Методами дифракции обратно отраженных электронов в сканирующем электронном микроскопе и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что микро-монокристаллы к-оксида галлия состоят из совокупности трех типов поворотных доменов орторомбической симметрии, повернутых друг относительно друга на угол 120° вокруг оси роста. Монокристаллические домены характеризуются большой плотностью прямолинейных антифазных границ, формирующих при своем пересечении структуру значительной доли доменных границ.

DOI: 10.31857/S0023476124010057, EDN: tainbq

введение

В течение последнего десятилетия оксид галлия (Ga₂O₃) благодаря большой запрещенной зоне и некоторым другим параметрам привлек растущий интерес в качестве потенциального кандидата на некоторые классы приборов силовой электроники, УФ-С фотоприемники "слепые" к солнечному излучению, солнечные элементы и датчики с возможностями, выходящими за рамки существующих технологий. Ga₂O₂ имеет пять известных полиморфных модификаций, называемых α-, β-, γ-, δ- и ε-фазами, с различными кристаллическими структурами и физическими свойствами. Подавляющее большинство исследований выполнено для моноклинной в-фазы, которая термодинамически стабильна в широком диапазоне температур вплоть до температуры плавления при 1800°С и может быть выращена из расплава такими методами, как Чохральского, Степанова и зонной плавки. В последние годы было опубликовано несколько обзоров, обобщающих достижения в области роста, обработки и производительности именно этого полиморфа [1-3].

Существование δ-полиморфа сомнительно, и в [4] высказано предположение, что это – нанокристаллическая форма ε-Ga₂O₃. Другие полиморфы являются метастабильными, превращаются в β-форму при нагревании и нормальном давлении и не могут быть выращены из расплава. С другой стороны, они могут быть изготовлены с использованием таких методов эпитаксиального роста на ориентированных подложках, как осаждение металлоорганических соединений (**MOCVD**), хлор-гидридная газовая эпитаксия (**HVPE**) и т.п.

Метастабильные корундоподобный α -Ga₂O₃ и вторая модификация, считавшаяся первоначально гексагональной и до недавних пор во многих работах обозначенная как ϵ -Ga₂O₃ (по последним данным состоит из доменов орторомбической фазы и теперь называется κ -Ga₂O₃), имеют преимущество вследствие более высокой симметрии их кристаллической структуры по сравнению с моноклинной β -фазой. Ниже в тексте употребляются для κ и ϵ -фазы оба обозначения соответственно тому, как они использовались в цитируемых работах.

Более высокая симметрия решеток этих фаз обеспечивает их предпочтение при эпитаксиальном наращивании на сапфире, нитриде галлия, карбиде кремния и других гексагональных и псевдогексагональных подложках. Так, для α -Ga₂O₃ и к-Ga₂O₃ рассогласование по решетке с сапфиром (0001) составляет 4.7 и 5.6% соответственно по сравнению с 6.12% для β-Ga₂O₃ [2]. Это открывает возможность выращивать пленки Ga₂O₃ на

относительно недорогих сапфировых подложках и получать гетероструктуры с III-нитридами и SiC. Вместе с тем α -Ga₂O₃ и κ -Ga₂O₃ имеют схожую с β -Ga₂O₃ ширину запрещенной зоны: 5.0–5.2 [5] и 4.8–4.9 эВ [5] соответственно.

 α -Ga₂O₂ является не только наиболее близким по параметру решетки к сапфиру, но и имеет ту же структуру корунда. Кроме того, эта метастабильная α-фаза обладает возможностью интеграции технологии прозрачных проводящих оксидов с другими функциональными оксидами корундовой структуры, такими как оксиды Cr, Fe и V. Легирование α-Fe₂O₃ и α-Cr₂O₃ открывает возможность использования магнитоэлектрических эффектов [2]. Свойства этого полиморфа исследованы подробнее, чем κ -Ga₂O₂. Большинство опубликованных работ по обеим метастабильным фазам посвящены нахождению технологических параметров получения образцов и содержат в большинстве своем результаты структурных, в основном рентгено-дифракционных, исследований, подтверждающих только тип полученной фазы. При этом основные структурные данные получены на порошках. Только недавно появилось несколько работ по гетероэпитаксиальным пленкам на различных подложках, ссылки на которые можно найти в [6, 7].

Сообщалось также о выращивании субмикронных тонких пленок α -Ga₂O₃ [8] и ϵ -Ga₂O₃ на сапфире [9] и 6H-SiC [10]. Несмотря на низкое совершенство тонких слоев метастабильных фаз, уже была продемонстрирована возможность создания функциональных устройств на их основе. Наиболее удачными оказались эксперименты по созданию УФ-С фотодетекторов на α - и ϵ -Ga₂O₃-слоях ([11], [12] соответственно). Подробный обзор по типам и методам создания таких детекторов на основе различных политипов оксида галлия содержится в [2, 13, 14]. В нескольких работах на пленках α -фазы анализировался не только фазовый состав, но и были получены изображения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) прорастающих дислокаций, плотность которых, как правило, значительно превышала 10^{10} см⁻² [7]. В [15] сообщалось, что путем латерального разращивания удалось уменьшить эту плотность в верхней части пленки α -фазы до уровня 5 \times 10⁶ см⁻².

Недавно опубликованы результаты исследования влияния сорта подложек (Al_2O_3 , GaN, SiC, β -Ga₂O₃, сапфир) на кристаллическое качество пленок ϵ -Ga₂O₃ [16]. Оказалось, что на профилированных подложках сапфира вырастали пленки лучшего совершенства. При определенных режимах на таких подложках вырастали обе α - и ϵ -фазы [17], причем первая образовывалась на вершинах, а вторая — во впадинах подложки.

к-фаза – единственная среди прочих фаз Ga₂O₃, обладающая большой спонтанной поляризацией

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 1 2024

и может быть получена без всякого легирования с достаточно низким удельным сопротивлением. В настоящее время наблюдается бурный прогресс в выращивании и исследованиях свойств этой фазы Ga₂O₃. В [18] сообщалось о получении ее слоев толщиной 2–3 мкм на подложках GaN (0001), AlN (0001) и β -Ga2O3 с помощью HVPE. Недавно удалось вырастить поликристаллические слои к-фазы толщиной вплоть до 100 мкм [19], результаты исследований их структуры, электрических и люминесцентных свойств опубликованы в [20, 21].

Все полученные к настоящему времени толстые пленки являются микро- или нанополикристаллическими с огромным числом различных протяженных дефектов, плотность и виды которых могут быть определены с помощью ПЭМ. Представленные в литературе ПЭМ-исследования метастабильных фаз выполнены в основном на структурно несовершенных тонких пленках [6, 22, 23].

Кристаллическая структура получаемых гетероэпитаксиальных пленок к-Ga₂O₃ весьма несовершенна. В [24] на микродифрактограммах (SAED) пленок к-фазы, выращенных MOCVD, были обнаружены только рефлексы гексагональной фазы. В [22, 25] на слоях, полученных MOCVD, наблюдали наличие неравномерного промежуточного слоя γ -Ga₂O₂ на границе оксида галлия с подложкой, переходящего при дальнейшем росте в столбчатый к-Ga₂O₃. Последний имел в продольном сечении нанодоменное строение с доменами орторомбической структуры, срастающимися закономерно с углом вращения в 120°, имитируя тем самым гексагональную решетку є-Ga₂O₃. Более наглядный результат получен методом дифракции обратно отраженных электронов (electron backscatter diffraction, EBSD) на структурах, состоящих из островков микропризм, полученных разращиванием через маску SiO, на подложку методом HVPE [26], однако ПЭМ-исследований таких островков проведено не было.

Недавно на подложках с буферным слоем GaN были получены пленки чистой к-фазы, состоящие из тонких гексагональных призм, которые в зависимости от расположения на подложке образуют сплошной массив либо пространственно изолированы друг от друга [27]. Толщина изолированных призм была достаточно мала для их исследования с помощью ПЭМ. Настоящая работа посвящена ПЭМ-исследованию одиночных микромонокристаллов из таких образцов. В работе приведены впервые полученные новые данные об особенностях структуры доменных и антифазных границ и их взаимодействии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые образцы получены методом HVPE в реакторе с горячей стенкой с использованием GaCl и кислорода в качестве прекурсоров. Пары



Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности пленки оксида галлия в центре (а) и у края подложки (б).



Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр с расшифровкой кристаллографических индексов одной из пленок оксида галлия.

GaCl были синтезированы in situ в реакторе из металлического галлия (чистота 99.9999%) и газообразного хлористого водорода (чистота 99.999%). Подложками служили гладкие буферные слои GaN, нанесенные также методом MOCVD на сапфировые подложки базисной ориентации. Поток HCl через источник Ga составлял 25 см³/мин с потоками кислорода 100, 200 и 300 см³/мин для трех серий выращенных слоев. Процесс роста проводился для всех образцов в течение 30 мин при атмосферном давлении и температуре 530°С. Результаты исследования их морфологии, фазового состава и спектров катодолюминесценции приведены в [27]. Каких-либо значимых различий между перечисленными свойствами трех групп образцов обнаружено не было.

 ω -2 θ -сканы с помощью дифракции рентгеновских лучей были записаны на приборе Bruker D8 Discover с использованием монохроматического Cu K_{α} -излучения (1.5406 Å). Исследования структуры проводили методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), а также ПЭМ высокого разрешения (**ВРПЭМ**), на микроскопах Carl Zeiss Libra 200FE при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для ПЭМ-исследований были приготовлены ламели планарной ориентации с помощью сфокусированного ионного пучка (ФИП) на двухлучевой рабочей станции Carl Zeiss Auriga.

Изображения морфологии поверхности и ориентации доменов пленок получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin (СЭМ) с детекторами вторичных электронов (СЭМ ВЭ) и дифракции обратно отраженных электронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выращенные пленки оксида галлия независимо от соотношения потоков кислорода и галлия характеризовали неоднородным латеральным распределением по толщине. В центре они образовывали сплошной, довольно гладкий слой средней толщины более 1 мкм с рельефом, отражающим их мультизеренное строение, хорошо различимое на СЭМ-изображении (рис. 1а). На краях подложки пленки состояли из одиночных гексагональных призм размером 0.5–3 мкм или их сросшихся агломератов (рис. 1б). Участки пленки последнего типа были выбраны для изготовления ламели и подробных ПЭМ- и EBSD-исследований структурных особенностей одиночных призм.

На рис. 2 представлен рентгенодифракционный спектр одной из полученных пленок с расшифровкой кристаллографических индексов. Он идентифицирует структуру пленки как



Рис. 3. ПЭМ-изображение (а) и ориентационная карта дифракции обратно рассеянных электронов, снятая с шагом пикселей 10 нм (б) одной из одиночных микропризм оксида галлия; схема расположения вращательных доменов в идеальной гексагональной призме (в). Стрелки показывают направление [010] орторомбической структуры.

орторомбическую к-фазу оксида галлия. Ее пики узкие, их ширина сравнима или даже меньше, чем у буферного слоя нитрида галлия и монокристаллической сапфировой подложки. Этот факт свидетельствует о совпадении атомных плоскостей всех микропризм оксида галлия, параллельных плоскости подложки (0001).

ПЭМ- и EBSD-исследования проведены на ламели толщиной не более 200 нм. При изготовлении ламели подложку почти полностью удаляли, и исследуемая микропризма оставалась закрепленной на некотором оставшемся участке подложки, составлявшем только малую долю площади призмы, что давало возможность детально исследовать структуру последней вплоть до атомарной.

На рис. За, Зб представлены результаты исследований одной из таких ламелей. Светлопольное ПЭМ-изображение (рис. За), полученное при регистрации центрального пучка электронов, показывает, что исследуемый микрокристалл – сплошная, довольно однородная по толщине и почти правильная гексагональная призма шириной ~0.6 мкм.

Из анализа ориентационной карты, полученной при регистрации прошедших электронов в СЭМ с помощью обычного детектора EBSD (так называемый метод t-EBSD), создается впечатление, что структура этого объекта состоит из многих поворотных доменов с тремя основными взаимными ориентациями, каждая из которых выделена своим цветом (оранжевый, зеленый, голубой) на карте (рис. 3б). Сравнивая с моделью расположения врашательных доменов в идеальной структуре к-фазы оксида галлия (рис. 3в), в которой шесть одинаковых доменов трех различающихся ориентаций образуют идеальную гексагональную призму, можно заметить, что в исследуемой микропризме, как и в модели рис. Зв, видны шесть границ между доменами и имеются цветовые контрасты, делящие три из доменов на две части

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 1 2024



Рис. 4. ПЭМ-изображение тонкой призмы к-фазы оксида галлия, на котором отчетливо выделяется часть вращательных доменов.

с разными преимущественными направлениями рассеяния электронов. Это наблюдение свидетельствует о том, что помимо границ поворотных доменов в образце присутствуют другие дефекты, приводящие к значительному изменению направлений рассеяния электронов, что должно сказываться и на других функциональных свойствах исследуемого материла.

ПЭМ-изображение (рис. 4) получено при регистрации дифрагированных электронов с помощью высокоуглового кольцевого детектора (HAADF). Из его анализа видно, что форма и ориентация доменов внутри микропризмы хорошо соответствуют модели расположения доменов в идеальной структуре (рис. 3в). Параметры решетки, определенные



Рис. 5. ПЭМ-изображение участка образца микропризмы оксида галлия вблизи границы двух сопряженных доменов (а). ВРПЭМ-изображение участка домена с множественными антифазными границами внутри (б).

из микродифракции, не различались между доменами и их значения хорошо совпали с данными для нанокристаллических пленок [22] a = 5.00604и b = 8.6683 Å.

Помимо границ доменов на рис. 4 можно распознать линейчатые контрасты, вытянутые от центра к углу призмы и соответственные одному из правлений [010]. Визуализация таких контрастов при большем увеличении представлена на рис. 5а, а их атомарной структуры – на рис. 5б. Детальный анализ изображения рис. 5а показывает, что линейчатые контрасты могут быть одиночными, двойными или образовывать более сложные скопления. Большинство из них прорастает от поверхности до доменной границы, но некоторая их часть может прерываться и внутри доменов. При этом граница доменов не прямолинейна, преимущественно она имеет форму зигзагов, прямолинейные участки которых поочередно совпадают с направлениями линейчатых контрастов [010] двух соседних доменов и не совпадают ни с одним из направлений идеальной доменной границы [130].

Детальный анализ атомного строения линейчатых контрастов на рис. 5б приводит к выводу, что они образованы смещением упаковки в направлении *b* на величину, кратную R = b/6 = 0.145 нм, что согласно [22] характеризует их как антифазные границы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено исследование реальной структуры к-фазы оксида галлия на мономикрокристаллических образцах. Показано, что

микро-монокристаллы к-оксида галлия состоят из совокупности трех типов поворотных доменов орторомбической симметрии, повернутых друг относительно друга на угол 120° вокруг оси роста. Монокристаллические домены характеризуются большой плотностью прямолинейных антифазных границ, формирующих при своем пересечении доменные границы. Обнаружено, что доменные границы не являются границами идеального сопряжения, а в значительной степени сформированы из пересечений двух семейств антифазных границ соседних доменов и характеризуются нерегулярным атомным порядком. Это структурное свойство границ доменов должно приводить к наличию большой плотности оборванных связей и, как следствие, к их заметному влиянию на электронные свойства поликристаллических пленок к-фазы оксида галлия. В частности, этот результат может объяснить отмеченную ранее большую анизотропию электропроводности в таких образцах [28].

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00202, https://rscf.ru/project/23-23-00202/). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению "Нанотехнологии" и ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikolaev V.I., Stepanov S.I., Romanov A.E., Bougrov V.E. Single Crystals of Electronic Materials. Elsevier, 2019. 487 p.

- Pearton S.J., Yang J., Cary P.H. et al. // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. P. 011301. https://doi.org/10.1063/1.5006941
- 3. *Stepanov S.I., Nikolaev V.I., Bougrov V.E. et al.* // Rev. Adv. Mater. 2016. V. 44. P. 63.
- Playford H.Y., Hannon A.C., Barney E.R. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 2803. https://doi.org/10.1002/chem.201203359
- 5. *Chang K.-W., Wu J.-J.*//Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 629. https://doi.org/10.1007/s00339-002-2016-1
- Yao Y., Okur S., Lyle L.A.M. et al. // Mater. Res. Lett. 2018. V. 6 P. 268. https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1443978
- Ahmadi E., Oshima Y. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126 P. 160901. https://doi.org/10.1063/1.5123213
- Cuscó R., Domènech-Amador N., Hatakeyama T. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 185706. https://doi.org/10.1063/1.4921060
- Boschi F., Bosi M., Berzina T. et al. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 443. P. 25. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.013
- Xia X., Chen Y., Feng Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108 P. 202103. https://doi.org/10.1063/1.4950867
- Chen X., Xu Y., Zhou D. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 36997. https://doi.org/10.1021/acsami.7b09812
- 12. *Pavesi M., Fabbri F., Boschi F. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 205. P. 502. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.023
- Chen X., Ren F., Gu S., Ye J. // Photonics Res. 2019. V. 7. P. 381. https://doi.org/10.1364/PRJ.7.000381
- 14. Hou X., Zou Y., Ding M. et al. // J. Phys. D. 2021. V. 54. P. 043001. https://doi.org/10.1088/1361-6463/abbb45
- Oshima Y., Kawara K., Shinohe T. et al. // APL Mater. 2019. V. 7. P. 022503. https://doi.org/10.1063/1.5051058

16. Nikolaev V.I., Stepanov S.I., Pechnikov A.I. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. P. 045014. https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab8b4c

39

- Shapenkov S., Vyvenko O., Ubyivovk E. et al. // Phys. Status Solidi A. 2020. V. 217. P. 1900892. https://doi.org/10.1002/pssa.201900892
- Oshima Y., Villora E.G., Matsushita Y. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118 P. 085301. https://doi.org/10.1063/1.4929417
- 19. Степанов С.И., Печников А.И., Щеглов М.П. и др. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. С. 35. https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.19.53594.19169
- 20. Yakimov E.B., Polyakov A.Y., Nikolaev V.I. et al. // Nanomater. 2023. V. 13 P. 1214. https://doi.org/10.3390/nano13071214
- Polyakov A.Y., Nikolaev V.I., Pechnikov A.I. et al. // APL Mater. 2022. V. 10. P. 061102. https://doi.org/10.1063/5.0091653
- 22. Cora I., Mezzadri F., Boschi F. et al. // CrystEng-Comm. 2017. V. 19. P. 1509. https://doi.org/10.1039/C7CE00123A
- Fornari R., Pavesi M., Montedoro V. et al. // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 411. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.062
- 24. Zhuo Y., Chen Z., Tu W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 420. P. 802. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.241
- 25. *Cora I., Fogarassy Zs., Fornari R. et al.* // Acta Mater. 2020. V. 183. P. 216. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.019
- Oshima Y., Kawara K., Oshima T., Shinohe T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2020. V. 59. P. 115501. https://doi.org/10.35848/1347-4065/abbc57
- Shapenkov S., Vyvenko O., Nikolaev V. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2021. V. 259. P. 2100331. https://doi.org/10.1002/pssb.202100331
- Kneiß M., Splith D., Schlupp P. et al. // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. P. 084502. https://doi.org/10.1063/5.0056630