

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$

© 2023 г. Л. А. Мочалов^а, М. А. Кудряшов^а, И. О. Прохоров^а,
М. А. Вшивцев^{а, *}, Ю. П. Кудряшова^а, А. В. Князев^а

^а Университет Лобачевского, пр. Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: mvshvtcev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 16.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Впервые был исследован процесс получения тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных Al, состава $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ плазмохимическим осаждением из газовой фазы (PECVD). Металлический высокочистый галлий, йодид алюминия (AlI_3), а также высокочистый кислород использовали в качестве прекурсоров. Низкотемпературная плазма при пониженном давлении (0.01 Торр) являлась инициатором химических превращений между исходными веществами. Процесс плазмохимического осаждения был исследован методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) в диапазоне 180–1100 нм. Полученные тонкие пленки системы $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ с содержанием фазы Al_2O_3 до 20% были исследованы различными аналитическими методами.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид галлия, оксид алюминия

DOI: 10.31857/S0023119323050066, **EDN:** LPUENY

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой проблемой, решение которой позволит использовать тонкие пленки оксида галлия для широкого спектра приложений, является разработка экономически эффективного метода синтеза, позволяющего, во-первых, получать материалы высокой чистоты, структурного совершенства и заданной стехиометрии с высокой воспроизводимостью и возможностью масштабирования, во-вторых, четко управлять их электрофизическими и физико-химическими свойствами за счет легирования электроактивными и оптически активными примесями [1, 2].

Одним из примеров такого легирования является получение смешанных оксидных структур на основе различных полиморфов оксида галлия, в которых допантом является оксид алюминия. В частности, гетероструктура $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ представляет большой интерес из-за ее возможного применения в транзисторах большой мощности с высокой подвижностью электронов НЕМТ (High-electron-mobility transistor), в которых барьерный слой ($\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$) модуляционно легирован [3, 4]. Однако разработка приборных структур на основе $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с легированными слоями $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ пока находится в зачаточном состоянии. Причинами этого, в том числе, являются ограниченная растворимость Al_2O_3 при низких

температурах синтеза, сильное несоответствие кристаллических решеток слоев $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$, а также высокая себестоимость существующих технологических подходов.

Термически стабильный Al_2O_3 с шириной запрещенной зоны 8.7 эВ [5] имеет прочную кристаллическую структуру корунда [6], что и является лимитирующим фактором растворимости в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, особенно при использовании низкотемпературных методов синтеза. Так, на равновесной фазовой диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$, построенной в работе [7], было показано, что предел растворимости Al_2O_3 в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ составляет примерно 65% в диапазоне температур 850–1950°C. В диапазоне температур (600–800°C), используемом для метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЕ) предел растворимости Al_2O_3 в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ резко снижается за счет образования промежуточного соединения AlGaO_3 [8, 9]. При этом, высокие температуры синтеза являются одним из факторов обеспечивающих высокую дефектность получаемых структур помимо несогласованности решеток.

В этой связи, авторами в работе [10], использовавшими метод “mist-CVD”, было выдвинуто предположение, что дислокации и дефекты, возникающие из-за несоответствия решеток между подложками и слоями, неизбежны для сплавов

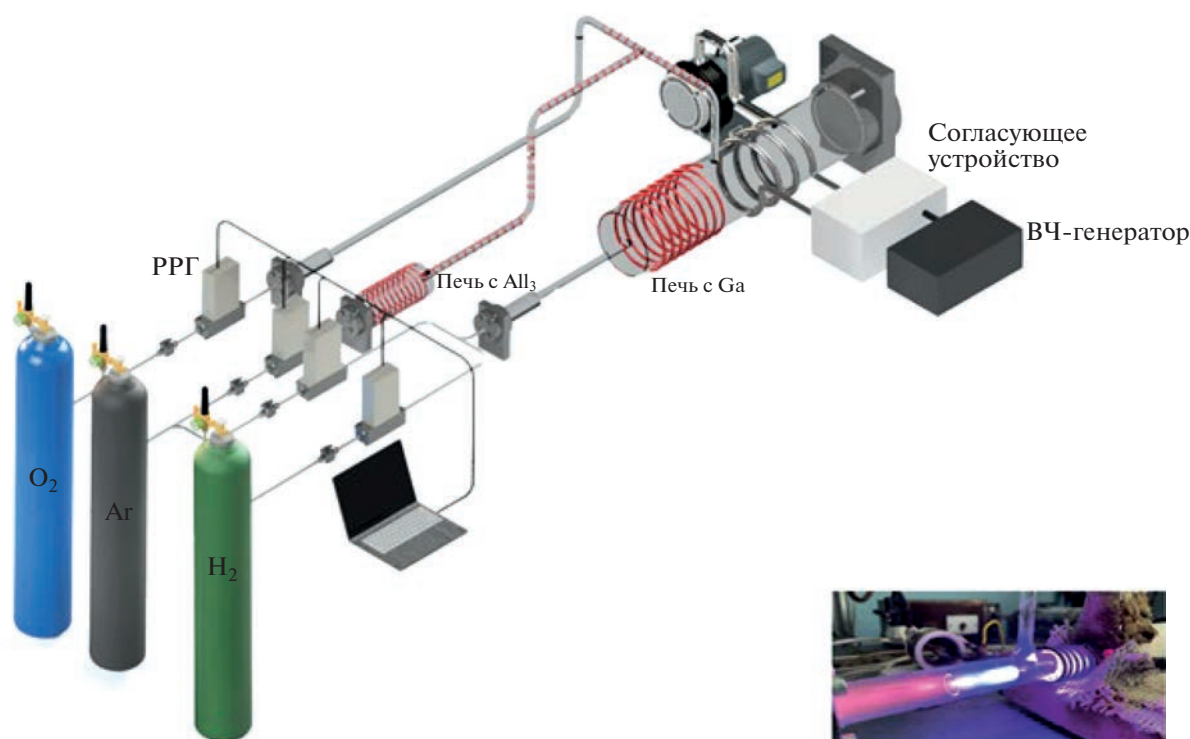


Рис. 1. Схематическое изображение плазмохимической установки для синтеза тонких пленок $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$.

состава $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ и менее характерны для других полиморфов оксида галлия, например, для кубической метастабильной фазы $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Кроме уже упомянутых MBE и mist-CVD, для формирования слоев $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ исследователи также использовали методы магнетронного распыления [11], импульсного лазерного осаждения PLD [12, 13] и MOCVD [14]. Эти “прямые” методы дают возможность получения материалов в широком диапазоне составов, обеспечивая при этом композиционную однородность, однако затраты на получение таких материалов выходят за рамки экономической целесообразности.

Ранее в работах [15, 16] мы показывали, что метод PECVD является перспективным и экономически эффективным не только с точки зрения получения тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, но и для получения допированных слоев оксида галлия. Целью данной работы является плазмохимический синтез наноструктурированных тонких пленок $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ в широком диапазоне составов и изучение влияния содержания алюминия на структуру конечных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схематическое изображение установки синтеза тонких пленок $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ с содержанием $\text{Al}(x)$ от 0 до 0.2 приведено на рис. 1. Детальное описание установки также приводится нами в ра-

ботах [17, 18]. Пары высокочистого галлия в элементарном виде доставлялись потоком газа-носителя водорода по нагреваемой кварцевой линии в крестообразное устройство смешения, также снабженное внешним нагревателем, выполненным из высокочистого кварца. Плазмообразующей являлась смесь кислорода и аргона в соотношении 50 : 50 об. %, при этом суммарная скорость потоков составляла постоянно 30 мл/мин. Инициирование реакции взаимодействия элементов происходило за счет механизмов электронного удара/электронного прилипания в плазменном разряде, твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую до 350°C подложку, выполненную из высокочистого ориентированного полированного сапфира.

Исследования плазменного разряда осуществлялись методом ОЭС при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 180–1100 нм с разрешением 0.12 нм. Изучение химического состава проводилось методом энергодисперсионного анализа X-MaxN 20 (Oxford Instruments) в высоком вакууме и при ускоряющем напряжении 20 кВ на сканирующем электронном микроскопе JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионным детектором элементного анализа X-MaxN 20 (Oxford Instruments) в высоком вакууме и при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенов-

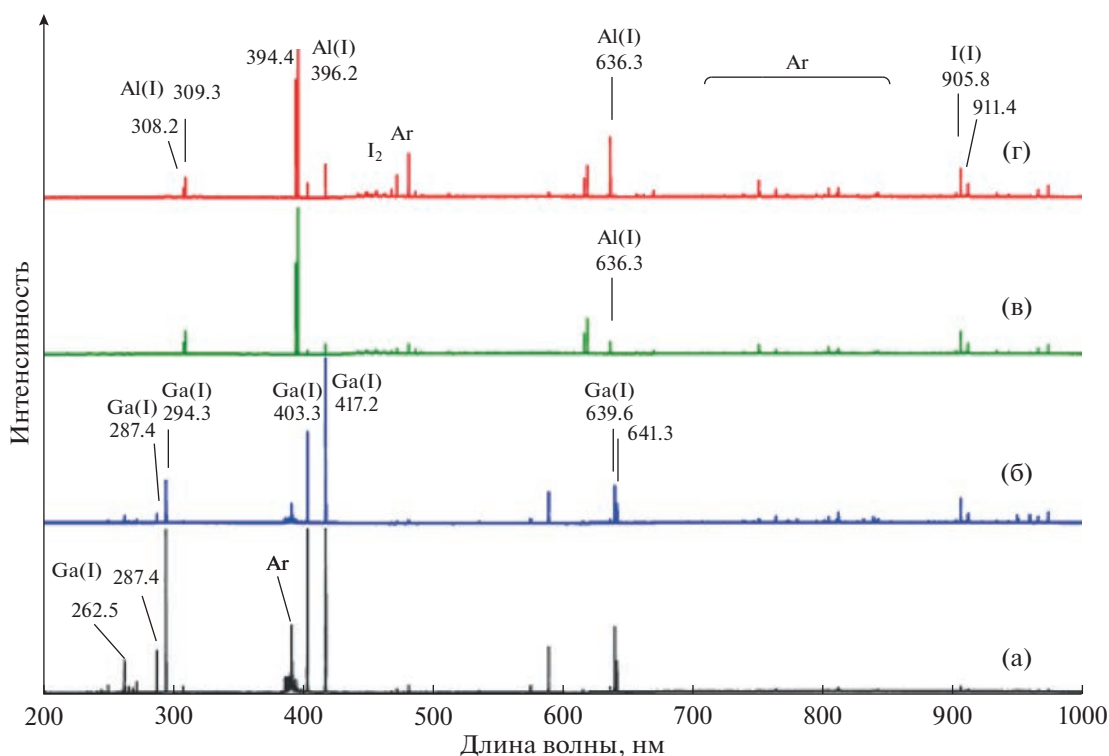


Рис. 2. Эмиссионный спектр плазмы смеси Ga–H₂–O₂–Ar–AlI₃ при различном содержании AlI₃ газовой фазе: а – 0; б – 1; в – 3; г – 5%.

ским микроанализом были выполнены на установке СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой X-MaxN 20 (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover при углах 2θ от 20° до 60° с шагом 0.1° .

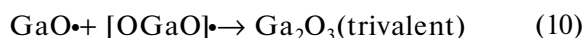
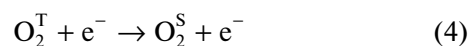
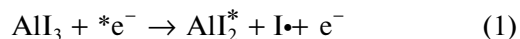
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая эмиссионная диагностика плазмохимического процесса

На рис. 2 представлены эмиссионные спектры плазмы газовой смеси при синтезе оксида галлия, легированного алюминием.

При отсутствии AlI₃ (рис. 2а) спектр представлен интенсивными линиями Ga(I) 262.5, 287.4, 294.3, 403.3, 417.2, 639.6, 641.3 нм, слабыми линиями атомов аргона Ar(I) и кислорода O(I). При попадании в разряд плазмы трииодида алюминия (рис. 2б) наблюдается уменьшение интенсивности линий Ga(I), и появление атомарных линий алюминия Al(I) при 308.2, 309.3, 294.4, 396.2, 636.3 нм, и I(I) 183.0, 184.4, 187.6 и 206.2, 905.8, 911.4 нм, а также системы бесструктурных континуумов в диапазоне 440–470 нм от молекулы I₂, форма этих континуумов указывает на возможное присутствие в плазме иода в ионной форме [19, 20].

При дальнейшем увеличении содержания трииодида алюминия (рис. 2в, г) в газовой смеси растет интенсивность линий Al(I). Присутствие в спектрах эмиссионных линий от молекулярных фрагментов иода, скорее всего, обусловлено образованием I₂ в следствии диспропорционирования исходного AlI₃ при взаимодействии с следовыми количествами влаги, остающимися на стенках реактора и источника AlI₃ после откачки.



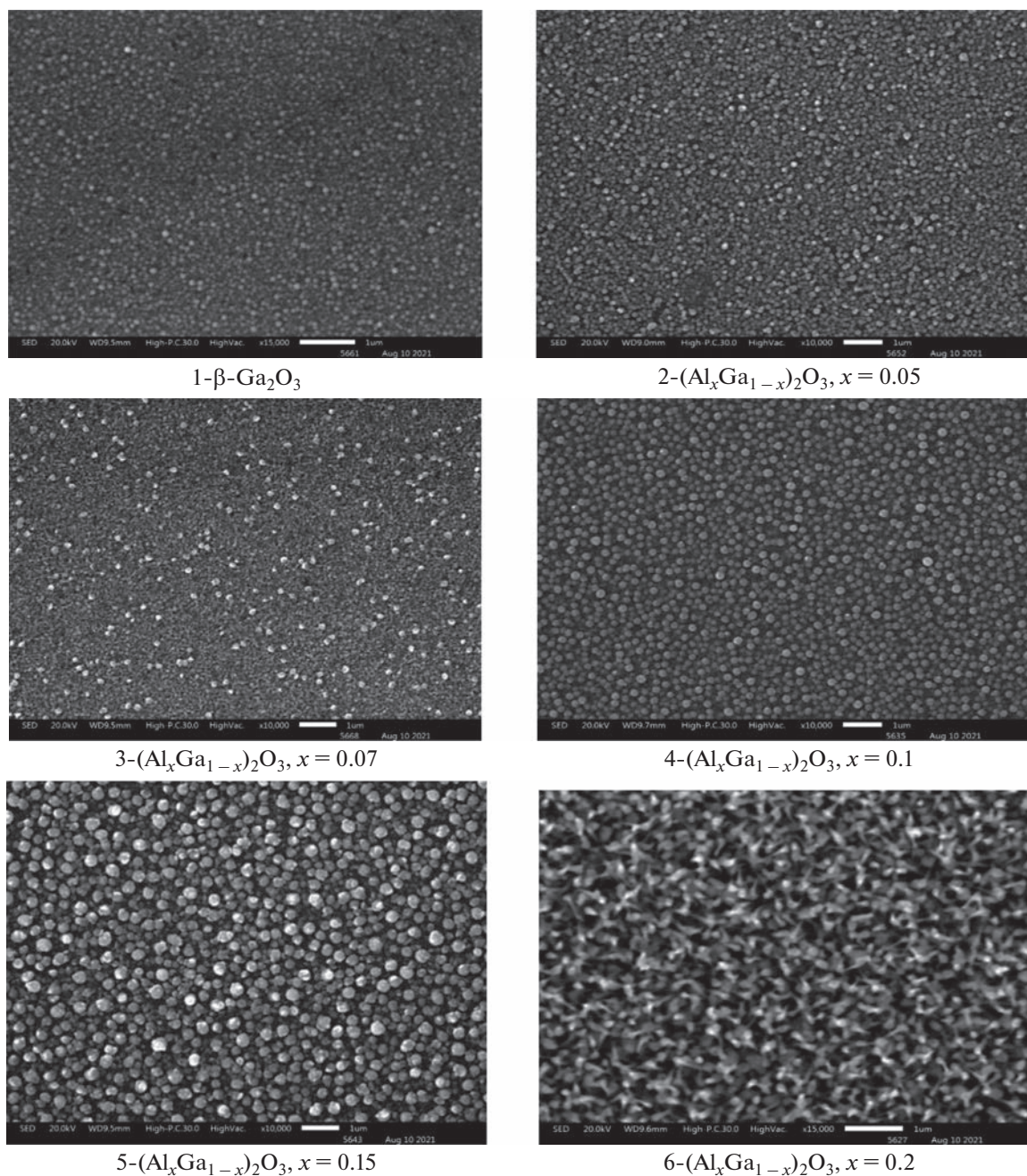


Рис. 3. СЭМ поверхности пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$.

В реакциях (1)–(10) вместо атомов галлия могут участвовать атомы алюминия. Образующиеся реакционноспособные частицы плазменной смеси формируют на подложке твердую фазу.

На подложках из *c*-сапфира были получены тонкие пленки β -оксида галлия, легированные алюминием, при этом содержание алюминия (x) варьировалось от 0 до 0.2.

СЭМ тонких пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$

Образцы тонких пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$, были изучены методом СЭМ. Результаты представлены на рис. 3.

Увеличение концентрации Al в тонких пленках приводит к увеличению размера структурных фрагментов, формирующих поверхность, а также

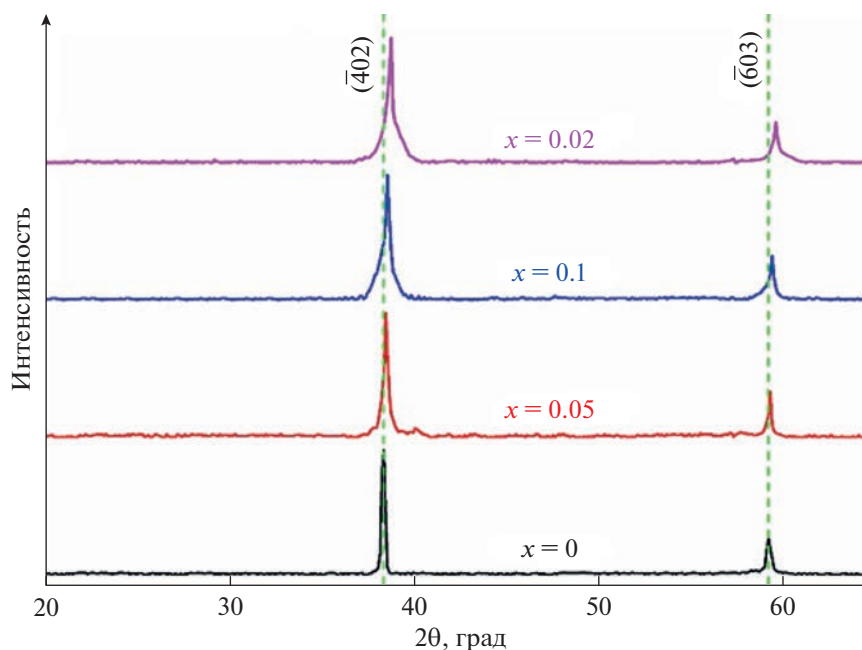


Рис. 4. Дифрактограммы пленок $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ с различным содержанием алюминия.

их формы — с круглых на вытянутые конусообразные.

РФА тонких пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$

Структура пленок $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ была исследована с помощью дифракции рентгеновского излучения (рис. 4). Пленка чистого оксида галлия показывает моноклинную структуру ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$), принадлежащую к пространственной группе $C_{2/m}$ с параметрами решетки $a = 12.23 \text{ \AA}$, $b = 3.04 \text{ \AA}$, $c = 5.80 \text{ \AA}$, $\beta = 103.70^\circ$ (PDF 00-043-1012). Элементарная ячейка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ состоит из двух тетраэдров и двух октаэдров, среди которых тетраэдрический атом Ga координируется с четырьмя атомами O, а октаэдрический атом Ga координируется с шестью атомами O, которые называются тетраэдром $[\text{GaO}_4]$ и октаэдром $[\text{GaO}_6]$ соответственно. Атомы Al заменяют атомы Ga при легировании, и объем элементарной ячейки $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ уменьшается, а структура решетки искажается, так как Al имеет меньший ионный радиус ($0.51 \text{ \AA}$), чем Ga ($0.62 \text{ \AA}$).

Измерения дифракции рентгеновских лучей пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ показали только одну фазу $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ в исследуемом диапазоне легирования. Спектры XRD пленок показали два дифракционных максимума, относящиеся к Брегговскому отражению от плоскостей с индексами (-402) и (-603) . Обнаружено, что углы дифракции увеличиваются с увеличением содержания Al без появления каких-либо дополнительных максимумов. Это подтверждает, что атомы Al входят

в кристаллическую решетку Ga_2O_3 с образованием твердого раствора.

Для оценки искажения исходной решетки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ после введения алюминия были определены межплоскостные расстояния по формуле Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (11)$$

где d — межплоскостное расстояние между кристаллами, θ — угол дифракции, λ — длина волны рентгеновского излучения, а n — порядок дифракции.

Для вычисления был взят наиболее интенсивный дифракционный максимум (-402) . Результаты показаны в табл. 1.

Можно видеть, что межплоскостное расстояние постепенно уменьшается с увеличением содержания Al по сравнению с чистым $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Например, для пленки $(\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95})_2\text{O}_3$ межплоскостное расстояние для (-402) уменьшилось на $0.01 \text{ \AA}$. Для $(\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_2\text{O}_3$ — искажение кристалли-

Таблица 1. Рассчитанные из спектров XRD межплоскостные расстояния

Состав	$d_{(-402)}$
Ga_2O_3	2.35
$(\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95})_2\text{O}_3$	2.34
$(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$	2.33
$(\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_2\text{O}_3$	2.32

ческой структуры стало еще более значительным и параметр d уменьшился примерно на 0.03 Å.

ВЫВОДЫ

На подложках из *c*-сапфира были получены тонкие пленки β-оксида галлия, легированные алюминием, при этом содержание оксида алюминия варьировалось от 0 до 20%. Увеличение концентрации Al в тонких пленках β-Ga₂O₃ приводит к увеличению размера структурных фрагментов, формирующих поверхность, а также их формы — с круглых на вытянутые конусообразные. Измерения дифракции рентгеновских лучей пленок (Al_xGa_{1-x})₂O₃ показали только одну фазу β-(Al_xGa_{1-x})₂O₃ в исследуемом диапазоне легирования. Спектры XRD пленок показали два дифракционных максимума, относящиеся к Брегговскому отражению от плоскостей с индексами (–402) и (–603). Обнаружено, что углы дифракции увеличиваются с увеличением содержания Al без появления каких-либо дополнительных максимумов. Это подтверждает, что атомы Al входят в кристаллическую решетку β-Ga₂O₃ с образованием твердого раствора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00053 “Разработка научных основ технологии получения хеморезистивных материалов для электронного носа на основе сложных наноструктурированных оксидных матриц”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmadi E., Oshima Y. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 16. P. 160901.
2. Peelaers H., Lyons J.L., Varley J.B., Van de Walle C.G. // APL Mater. 2019. V. 7. № 2. P. 022519.
3. Oshima T., Kato Y., Kawano N., Kuramata A., Yamakoshi S., Fujita S., Oishi T., Kasu M. // APEX. 2017. V. 10. № 3. P. 035701.
4. Zhang Y., Neal A., Xia Z., Joishi C., Johnson J.M., Zheng Y., Bajaj S., Brenner M., Dorsey D., Chabak K., Jessen G., Hwang J., Mou S., Heremans J.P., Rajan S. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. № 17. P. 173502.
5. Olivier J. and Poirier R. // Surf. Sci. 1981. V. 105. P. 347.
6. Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., Iwai S. // Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. P. 228.
7. Hill V.G., Roy R., Osborn E.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1952. V. 35. P. 135.
8. Jaromin A.L., Edwards D.D. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. P. 2573.
9. Kaun S.W., Wu F., Speck J.S. // JVST A. 2015. V. 33. P. 041508.
10. Horie R. // J. Alloys Compd. 2021. V. 851. P. 156927.
11. Lee H., Liu J., Lee C. // IEEE Photon. Technol. Lett. 2018. V. 30. P. 549.
12. Wang X., Chen Z., Zhang F., Saito K., Tanaka T., Nishio M., Guo Q. // AIP Advances. 2016. V. 6. P. 015111.
13. Zhang F., Saito K., Tanaka T., Nishio M., Arita M., Guo Q. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 162107.
14. Bhuiyan A.F.M.A. U., Feng Z., Johnson J.M., Huang H.-L., Sarker J., Zhu M., Karim M.R., Mazumder B., Hwang J., Zhao H. // APL Mater. 2020. V. 8. P. 031104.
15. Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A. // Journal of Physics: Conference Series, 2021. V. 1967. № 1. P. 012037.
16. Mochalov L., Logunov A., Gogova D., Letnianschik A., Vorotyntsev V. // Optical and Quantum Electronics. 2020. V. 52. P. 510.
17. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanova T., Yunin P., Pryakhina V., Vorotyntsev I., Malyshov V., Polyakov A., Pearton S.J. // J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 073002.
18. Logunov A., Mochalov L., Gogova D., Vorotyntsev V. // International Conference on Transparent Optical Networks. 2019.
19. Mochalov L., Logunov A., Vorotyntsev V. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 258. P. 118001.
20. Mochalov L., Logunov A., Kitnis A., Gogova D., Vorotyntsev V. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. P. 116446.