

08

## Особенности доменной структуры многослойной пленки $\text{SnO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$

© М.Е. Бойко<sup>1</sup>, М.Д. Шарков<sup>1</sup>, А.М. Бойко<sup>1</sup>, П.Н. Бутенко<sup>1</sup>, А.В. Алмаев<sup>2</sup>, В.И. Николаев<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: boikomix@gmail.com, mischar@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2024 г.

В окончательной редакции 20 августа 2024 г.

Принято к публикации 21 августа 2024 г.

В пленке  $\text{SnO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , выращенной методами газофазной эпитаксии, проведено исследование доменообразования с помощью рентгеновской дифрактометрии. Получены оценки размеров доменов в направлении нормали к пленке в слоях образца и подложке. Установлено снижение степени совершенства слоев по мере удаления от подложки. Сформулирована гипотеза об аморфности либо наноструктурированности верхнего слоя диоксида олова.

**Ключевые слова:** полупроводниковые гетероструктуры, многослойные пленки, рентгеновская дифрактометрия, доменная структура, совершенство кристаллов.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59518.20018

В настоящее время набирают популярность исследования полупроводниковых гетероструктур на основе оксида галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) [1,2] и диоксида олова ( $\text{SnO}_2$ ) [3,4].  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  является полиморфным соединением, у которого наиболее стабильна моноклинная  $\beta$ -фаза [1]: группа  $C2/m$  (№ 12),  $a = 12.227 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.0389 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.8079 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.82^\circ$  (карта 00-041-1103 из базы ICDD).  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  является полупроводником с шириной запрещенной зоны 4.9 eV [1,2]. Из других модификаций  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  есть смысл отметить  $\kappa$ -фазу, иногда также называемую  $\varepsilon$ -фазой [1,5,6]: орторомбическая, группа  $Pna2_1$  (№ 33),  $a = 5.0463 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7020 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.2833 \text{ \AA}$  [5].

$\text{SnO}_2$  активно применяется в различных физических и химических областях, например, в составе солнечных элементов [3] и газовых анализаторов [4,7]. Как и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , данный материал также характеризуется полиморфизмом, в основном при высоких давлениях (как правило, не ниже 100 kbar) [4,8]. Основной фазой  $\text{SnO}_2$  является тетрагональная структура типа рутила с группой симметрии  $P4_2/mnm$  (№ 136) [9] с параметрами решетки  $a = 4.7382 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.1871 \text{ \AA}$ . Как и  $\beta$ -оксид галлия,  $\text{SnO}_2$  является широкозонным полупроводником, для него ширина запрещенной зоны составляет примерно 3.6 eV [4].

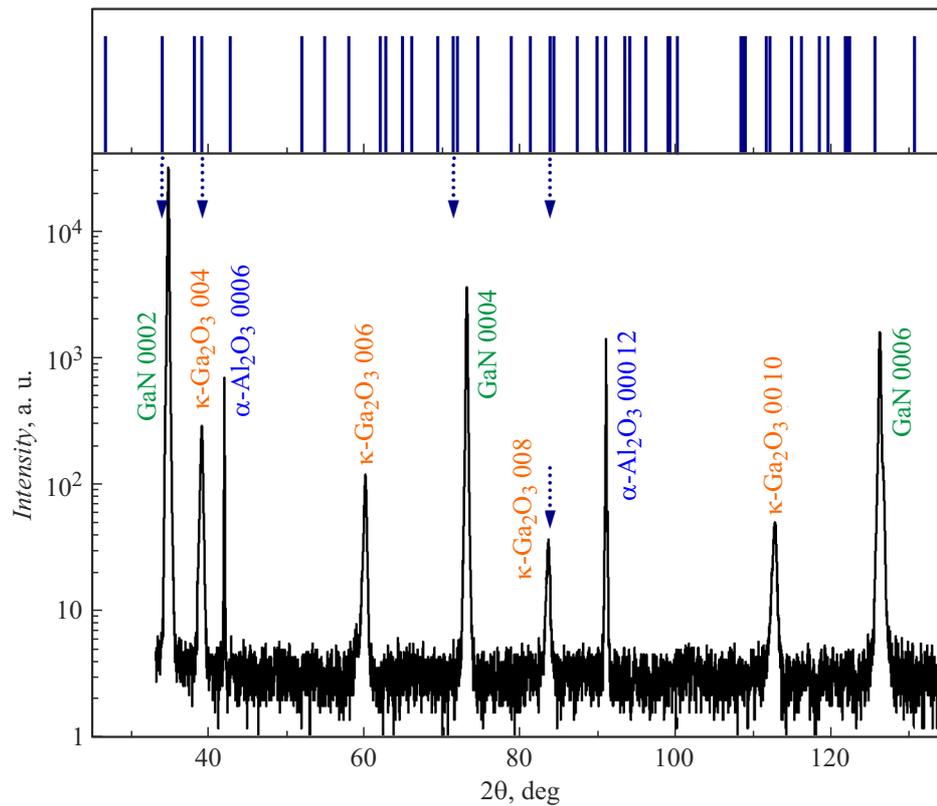
В свою очередь нитрид галлия ( $\text{GaN}$ ) — также широкозонный полупроводник — обладает близкой шириной запрещенной зоны: 3.5–3.6 eV [10]. Он характеризуется гексагональной решеткой группы  $P6_3mc$  (№ 186) с параметрами  $a = 3.190 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.189 \text{ \AA}$  (карта ICDD 01-070-2546).

Как  $\beta$ -фаза  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [11,12], так и  $\text{SnO}_2$  [13] являются полупроводниками, в которых проблематично создать проводимость  $p$ -типа. При этом в случае оксида галлия в [14] возможное создание дырочной проводимости в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  предлагается на основе преобразования  $\text{GaN}$  в

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  путем кристаллохимического окисления нитрида. Таким образом, выращенная пленка  $\text{SnO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  является полупроводниковой гетероструктурой с ограничениями по легированию, в которой слой  $\text{SnO}_2$ , вероятно, сохраняет  $n$ -тип, а слой  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  — полупроводника, обычно допускающего только  $n$ -тип легирования [11,12], — может содержать дырки с концентрацией около  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [14]. Такой материал может представлять потенциальный интерес как новая гетероструктура, в которой один из слоев может обладать нехарактерным типом проводимости.

При выращивании структуры  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  верхний слой оксида может формироваться как в  $\beta$ - [15], так и в  $\kappa$ -фазе [16], причем последнее подтверждается исследованиями, выполненными частью авторского коллектива настоящей работы [17,18]. В свою очередь исследование [19] показывает возможность формирования на поверхности  $\text{GaN}$  (0001)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) обеих модификаций: и  $\beta$ -, и  $\kappa(\varepsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Как показано в [19],  $\beta$ -фаза растет в направлении  $[201]$ , а  $\kappa$ -фаза — в направлении  $[001]$ .

На начальной стадии создания пленки  $\text{SnO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , исследуемой в настоящей работе и ранее в [7], на монокристаллической подложке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом металлоорганического химического газового осаждения (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) был выращен слой  $\text{GaN}$  толщиной  $3 \mu\text{m}$  при температуре около 1350 K. Затем методом хлоридной газофазной эпитаксии (halide vapor phase epitaxy, HVPE) на слое нитрида при температуре около 900 K был выращен следующий слой —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  толщиной  $1 \mu\text{m}$ . Наконец, было проведено осаждение пленки  $\text{SnO}_2$  толщиной 120 nm при комнатной температуре в разреженной среде ( $7 \mu\text{bar}$ ) посредством



Данные PCA для исследуемого образца  $\text{SnO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сверху приведены положения рефлексов  $\text{SnO}_2$  по данным [9]. Пунктирными стрелками отмечены рефлексы  $\text{SnO}_2$ : 101, 111, 202 и 222 (в порядке возрастания углов рассеяния).

магнетронного распыления мишени Sn в кислородно-аргоновой плазме с 56% содержанием кислорода. После всех ростовых процедур был проведен отжиг пленки на воздухе при температуре 900 K в течение 4 h.

Данные [7] подтверждают присутствие в образце существенной доли Sn по линиям фотоэмиссии, отвечающим  $M_{IV}$ - и  $M_{V}$ -краям Sn, а также по измерениям ширины запрещенной зоны, согласно которым получено значение 3.76 eV для поверхностного слоя (что близко к данным по  $\text{SnO}_2$ ). Также в [7] был проведен качественный фазовый анализ данных рентгеновской дифракции, показавший наличие в образце  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , GaN и одной из фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ - либо  $\kappa(\epsilon)$ -фазы). В настоящей работе приводится более детальный анализ рентгенограмм, включающий обработку формы рефлексов и более точное определение межплоскостных расстояний в компонентах образца.

Измерения кривых рентгеноструктурного анализа (PCA) в настоящей работе проводились на лабораторном дифрактометре ДРОН-7 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) с увеличенной базой в квазипараллельном режиме с применением сцинтилляционного детектора SCSD-4C и кристалла-монокроматора Ge(111) при монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении (1.5406 Å). На рисунке приведена дифракционная кривая, полученная от изучаемого образца. На кривой наблюдается несколько серий рефлексов, каждая из которых отвечает кристаллографи-

ческому направлению вдоль нормали пленки для одного из ее слоев. Также на рисунке представлена штрих-диаграмма рефлексов  $\text{SnO}_2$  (они показаны пунктирными стрелками одинаковой длины, так как данные картотеки ICDD относятся к порошковым образцам, не имеющим ни преимущественной ориентации, ни текстурных искажений). Список рефлексов и их наиболее вероятная расшифровка приведены в таблице.

Во-первых, наблюдаются два наиболее узких рефлекса, расположенных возле углов  $2\theta$ , примерно равных  $41.71$  и  $90.76^\circ$ . Они отвечают рефлексам  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  0006 и 00012 ( $41.67$  и  $90.69^\circ$  соответственно по карте ICDD 01-077-2135), дают межплоскостное расстояние  $2.165 \text{ \AA}$  ( $2.166 \text{ \AA}$  по карте ICDD 01-077-2135) и являются внутренним стандартом для PCA-исследований. Во-вторых, рефлексы при углах  $34.52$ ,  $72.87$ ,  $125.95^\circ$  отвечают отражениям GaN 0002, 0004, 0006 и дают межплоскостное расстояние  $2.594 \text{ \AA}$  ( $34.54$ ,  $72.85$ ,  $125.91^\circ$  и  $2.5945 \text{ \AA}$  соответственно по карте ICDD 01-070-2546).

Далее на измеренной PCA-кривой есть еще одна серия рефлексов возле углов  $38.82$ ,  $59.83$ ,  $83.38$ ,  $112.46^\circ$ . Эта серия может отвечать одной из фаз оксида галлия:  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  либо  $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . В первом случае это рефлексы  $\bar{4}02$ ,  $\bar{6}03$ ,  $\bar{8}04$ ,  $\bar{1}0\ 05$ , во втором — 004, 006, 008, 0010 соответственно. Как следует из таблицы, такие положения максимумов лучше отвечают  $\kappa$ -фазе. Табличные межплоскостные расстояния в матрицах  $\beta$ - и

Рефлексы от образца SnO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их расшифровка (в столбце „Источник“ приводится номер карты в базе ICDD либо литературная ссылка)

Угол 2θ, deg	Возможный рефлекс	Угол 2θ для рефлекса, deg	Источник
34.52	SnO <sub>2</sub> 101 GaN 0002	33.87	[9]
		34.54	01-070-2546
38.82	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 402 κ(ε)-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 004 SnO <sub>2</sub> 111	38.45	01-074-1776
		38.77	[5]
		38.97	[9]
41.71	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0006	41.67	01-077-2135
59.83	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 603 κ(ε)-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 006	59.19	01-074-1776
		59.72	[5]
72.87	SnO <sub>2</sub> 202 GaN 0004	71.26	[9]
		72.85	01-070-2546
83.38	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 804 κ(ε)-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 008 SnO <sub>2</sub> 222	82.37	01-074-1776
		83.18	[5]
		83.69	[9]
90.76	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 000 12	90.69	01-077-2135
112.46	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10 05 κ(ε)-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 00 10	110.80	01-074-1776
		112.15	[5]
125.95	SnO <sub>2</sub> 303 GaN 0006	121.81	[9]
		125.91	01-070-2546

κ(ε)-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 201 и κ(ε)-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 002) составляют: для β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.68–4.69 Å (карты ICDD 00-041-1103, 01-074-1776, 01-087-1901), для κ(ε)-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> около 4.642 Å [5] и 4.633 Å (настоящая работа).

На дифрактограмме, показанной на рисунке, рефлексы, которые могли бы отвечать иным направлениям Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (подложка), GaN и β- либо κ(ε)-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (два нижних слоя), не найдены. Отсюда следует, что подложка и два нижних слоя образца представляют собой монокристалл либо мозаику из когерентных (квазикогерентных) доменов.

Потенциально на дифрактограмме могут присутствовать рефлексы SnO<sub>2</sub>. Например, рефлекс SnO<sub>2</sub> 101 довольно близок к GaN 0002, но SnO<sub>2</sub> 202 уже значительно удален (примерно на 1.5°) от GaN 0004. Рефлексы SnO<sub>2</sub> 111 и SnO<sub>2</sub> 222 близки (с учетом возможного искажения, обусловленного процессами эпитаксиального роста) к рефлексам κ(ε)-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 004 и κ(ε)-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 008 соответственно.

Анализ профиля кривых отражения от подложки и слоев показывает, что для пиков подложки полуширина (ширина на половине максимальной интенсивности, full-width at half-maximum, FWHM) будет примерно на порядок меньше, чем для рефлексов от эпитаксиальных слоев. В обсуждаемом случае

$$\text{FWHM}(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 0006}) = 2.8 \text{ arcmin},$$

$$\text{FWHM}(\text{GaN 0002}) = 10.5 \text{ arcmin},$$

$$\text{FWHM}(\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3 \text{ 006}) = 14.3 \text{ arcmin}.$$

Для соответствующих областей когерентного рассеяния (ОКР) обработка РСА-кривой по методикам Селякова–Шеррера и Вильямсона–Холла [20] дает оценки около 210, 50, 30 nm. Фактически наблюдается снижение размеров доменов в направлении нормали к пленке по мере движения от подложки к поверхности пленки.

Значение FWHM от первого наблюдаемого на рисунке рефлекса для слоя κ(ε)-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приблизительно на треть шире, чем для промежуточного слоя GaN, и в 5 раз шире, чем для подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14.3, 10.5 и 2.8 arcmin соответственно). Кроме того, интенсивность рефлексов подложки ослаблена массовым поглощением эпитаксиальных слоев. При этом важно отметить, что второй по глубине слой (оксид галлия) дает рефлексы примерно на два порядка слабее, чем более глубокий слой нитрида. Это является дополнительной иллюстрацией существенно меньшей степени совершенства слоя оксида галлия. Исходя из этого можно предположить, что верхний слой диоксида олова, выращенный на поверхности пониженного качества (по сравнению с подложкой и нижним слоем), характеризуется еще более низкой степенью совершенства, и величина ОКР для самого верхнего слоя еще меньше (на уровне мелкодисперсного кристалла). Тогда слабые уширенные пики SnO<sub>2</sub> при наложении на рефлексы κ(ε)-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> объективно не разрешаются в наших условиях эксперимента.

Таким образом, показано, что второй по глубине слой отличается пониженной степенью совершенства и не

способствует формированию на его поверхности последующего слоя высокой кристалличности. РСА-картина позволяет сделать вывод, что верхний слой двуокиси олова является аморфным либо образует мелкодисперсную кристаллическую фазу.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44** (1), 63 (2016). [http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_14416/06\\_14416\\_stepanov.pdf](http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14416/06_14416_stepanov.pdf)
- [2] N.S. Jamwal, A. Kiani, *Nanomaterials*, **12** (12), 2061 (2022). DOI: 10.3390/nano12122061
- [3] A. Uddin, H. Yi, *Solar RRL*, **6** (6), 2100983 (2022). DOI: 10.1002/solr.202100983
- [4] S. Das, V. Jayaraman, *Prog. Mater. Sci.*, **66**, 112 (2014). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003
- [5] I. Cora, F. Mezzadri, F. Boschi, M. Bosi, M. Čaplovičová, G. Calestani, I. Dódony, B. Pécz, R. Fornari, *CrystEngComm*, **19** (11), 1509 (2017). DOI: 10.1039/c7ce00123a
- [6] S. Yusa, D. Oka, T. Fukumura, *CrystEngComm*, **22** (2), 381 (2019). DOI: 10.1039/c9ce01532a
- [7] A. Almaev, N. Yakovlev, V. Kopyev, V. Nikolaev, P. Butenko, J. Deng, A. Pechnikov, P. Korusenko, A. Koroleva, E. Zhizhin, *Chemosensors*, **11** (6), 325 (2023). DOI: 10.3390/chemosensors11060325
- [8] K.M.O. Jensen, M. Christensen, P. Juhas, C. Tyrsted, E.D. Bojesen, N. Lock, S.J.L. Billinge, B.B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (15), 6785 (2012). DOI: 10.1021/ja300978f
- [9] T. Yamanaka, R. Kurashima, J. Mimaki, *Z. Kristallogr.*, **215** (7), 424 (2000). DOI: 10.1524/zkri.2000.215.7.419
- [10] Y.-N. Xu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B*, **48** (7), 4335 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.48.4335
- [11] J.B. Varley, J.R. Weber, A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (14), 142106 (2010). DOI: 10.1063/1.3499306
- [12] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, *Semicond. Sci. Technol.*, **31** (3), 034001 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/3/034001
- [13] D.O. Scanlon, G.W. Watson, *J. Mater. Chem.*, **22** (48), 25236 (2012). DOI: 10.1039/c2jm34352e
- [14] C. Ma, Z. Wu, Z. Jiang, Y. Chen, W. Ruan, H. Zhang, H. Zhu, G. Zhang, J. Kang, T.-Y. Zhang, J. Chu, Z. Fang, *J. Mater. Chem. C*, **10** (17), 6673 (2022). DOI: 10.1039/d1tc05324h
- [15] S.-A. Lee, J.-Y. Hwang, J.-P. Kim, S.-Y. Jeong, C.-R. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (18), 182906 (2006). DOI: 10.1063/1.2374806
- [16] T. Chen, X. Zhang, Y. Ma, T. He, X. Wei, W. Tang, W. Tang, X. Zhou, H. Fu, L. Zhang, K. Xu, C. Zeng, Y. Fan, Y. Cai, B. Zhang, *Adv. Photon. Res.*, **2** (8), 2100049 (2021). DOI: 10.1002/adpr.202100049
- [17] V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, S.V. Shapenkov, M.P. Scheglov, A.V. Chikiryaka, O.F. Vyvenko, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9** (4), 045014 (2020). DOI: 10.1149/2162-8777/ab8b4c
- [18] С.И. Степанов, А.И. Печников, М.П. Щеглов, А.В. Чикиряка, В.И. Николаев, *Письма в ЖТФ*, **48** (19), 35 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.19.53594.19169
- [19] S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, M.P. Scheglov, A.V. Chikiryaka, V.I. Nikolaev, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (10), 32 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.10.54794.19169]
- [20] V. Gottschalch, S. Merker, S. Blaurock, M. Kneiß, U. Teschner, M. Grundmann, H. Krautscheid, *J. Cryst. Growth*, **510**, 76 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.01.018
- [20] В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Изд-во МГУ, М., 1972).