

03,07,08

## Механизм роста эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_2\text{O}_3$ методом хлорид-гидридной эпитаксии на подложке SiC/Si (110)

© С.А. Кукушкин<sup>1</sup>, А.В. Осипов<sup>2</sup>, Е.В. Убийвовк<sup>1,2</sup>, Е.В. Осипова<sup>1</sup>, Ш.Ш. Шарофидинов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 24 ноября 2024 г.

Принята к публикации 25 ноября 2024 г.

Исследуются механизмы роста эпитаксиальных пленок  $\beta$ -,  $\varepsilon$ - и  $\alpha$ -фаз оксида галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) выращиваемых методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) на поверхности гибридных подложек SiC/Si, синтезированных методом согласованного замещения атомов (MCSA) на поверхности (110) подложек кремния. Рост слоев  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  протекал в широком диапазоне температур подложек от  $550^\circ\text{C}$  до  $1050^\circ\text{C}$ . Анализ микроструктуры осуществлялся при помощи рамановской спектроскопии и просвечивающей (трансмиссионной) микроскопии высокого разрешения (ПЭМ). Химический состав (распределение химических элементов) определялся при помощи рентгеновского спектрометра (EDS), который является приставкой к растровому электронному микроскопу (РЭМ). В результате проведенных исследований было обнаружено, что рост пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  поверхности SiC/Si (110) происходит в две стадии. На первой стадии поверхность SiC/Si (110) обогащается углеродом и насыщается кремниевыми вакансиями в результате взаимодействия хлора, являющегося продуктом реакции хлорида галлия и кислорода, с поверхностью SiC/Si (110). Только после образования на поверхности SiC тонкого, толщиной порядка 1.5 нм слоя углерода начинается вторая стадия, а именно, начинается рост слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Рост  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  начинается с внедрения в слой углерода атомов кислорода, к которым затем присоединяются атомы галлия. После чего начинается рост объемного слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Поскольку реакция между хлором и SiC начинает заметно протекать только при температуре выше  $700^\circ\text{C}$ , то при более низких температурах на поверхности SiC не образуется слоя углерода, соответственно слои  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  не зарождаются. Высказано предположение о том, что для выращивания качественных пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  поверхности SiC перед ростом необходимо модифицировать, покрывая их либо тонким слоем углерода, либо слоем графена.

**Ключевые слова:** карбид кремния на кремнии, оксид галлия,  $\alpha$ -,  $\varepsilon$ - и  $\beta$ -политипы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , графен, наноструктуры углерода, механизмы роста.

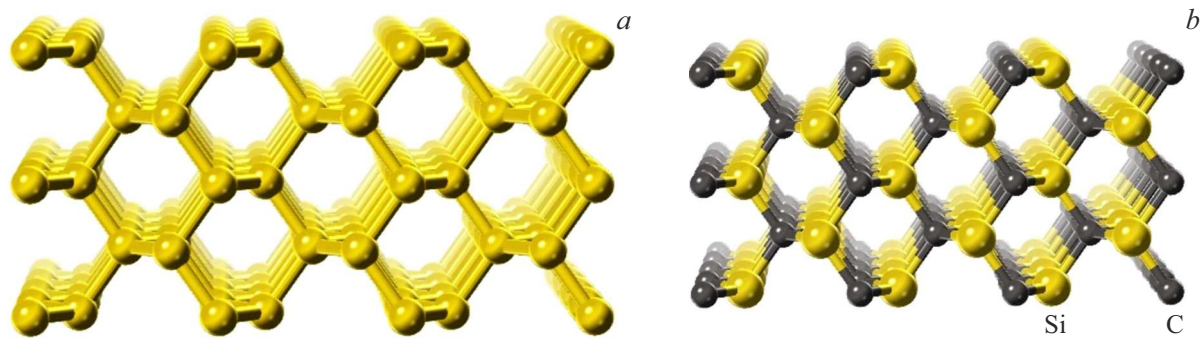
DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59775.309

### 1. Введение

В настоящей работе речь пойдет об особенностях роста пленок оксида галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) эпитаксиального качества методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) на поверхности кубического карбида кремния (3C-SiC) и, в частности, на поверхности гибридных подложек SiC/Si, выращенных методом согласованного замещения атомов (MCSA) [1–5]. Оксид галлия обладает шириной запрещенной зоны  $\sim 4.9\text{ eV}$  и сохраняет прозрачность в ультрафиолетовой области спектра до 260 нм. Кристаллы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  обладают высоким напряжением электрического пробоя  $\sim 8\text{ MVcm}^{-1}$  и легко легируются, что делает их очень перспективными для приложений микро- и оптоэлектроники [6–8]. Важной особенностью  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  является то, что он может находиться в нескольких кристаллических модификациях. В настоящее время обнаружено [6–8] возможность образования 5 фаз

(политипов)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . В качестве основных фаз отметим три фазы, образование которых мы будем исследовать в данной работе, а именно, стабильную  $\beta$ -фазу с моноклинной структурой  $C2/m$  и две метастабильные  $\varepsilon$ -фазу с орторомбической структурой  $Pna2_1$ ,  $\alpha$ -фазу с ромбоэдрической структурой  $R\bar{3}c$  (структура корунда).

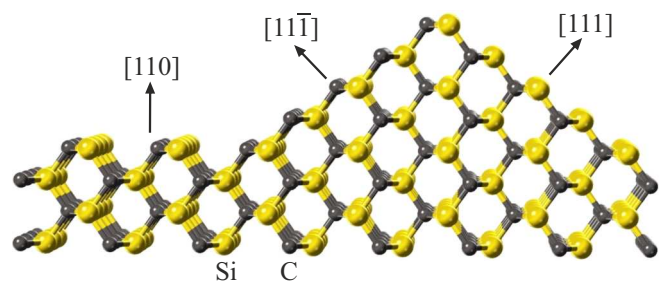
Рост пленок  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  методами молекулярно-пучковой эпитаксии, эпитаксии из металлоорганических соединений, хлоридной эпитаксии и другими методами описан в большом числе публикаций. Одним из эффективных способов роста эпитаксиальных слоев  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  является метод ХГЭ, который позволяет выращивать высококачественные пленки с высокой скоростью роста [9]. Основными подложками для роста эпитаксиальных слоев  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  является сапфировые пластины ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [8,10]. Однако сапфир является диэлектриком и снижает потенциал электрических приборов, сделанных на основе слоев  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наиболее эффективным для



**Рис. 1.** Поверхности (110) Si и 3C-SiC: *a* — исходная поверхность (110) Si; *b* — поверхность (110) 3C-SiC; крупные желтые шарики условно изображают атомы кремния; маленькие темные шарики соответствуют атомам углерода.

производства электрических приборов является сопряжение эпитаксиальных слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кремнием Si, который является основным материалом электроники. Однако традиционные методы роста пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не позволяют интегрировать их с кремниевыми подложками из-за химической неустойчивости последних в условиях, при которых формируются слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эпитаксиального качества. В работе [9] был предложен метод роста пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кремниевых подложках с предварительно синтезированным на них буферным слоем карбида кремния SiC, который формировали методом химического замещения атомов на поверхности кремния. Такой подход позволяет интегрировать эпитаксиальные слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кремниевыми подложками для производства электрических приборов. В дальнейшем был разработан [11] способ получения Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на SiC/Si (111) не только  $\beta$ -фазы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но и еще двух, весьма привлекательных для применений в микроэлектронике фаз, а именно,  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -фаз Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для создания материала, годного к использованию в приборных структурах, нужны слои различных фаз Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающих высокой степенью кристаллического совершенства. Слои Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\epsilon$ -фазы, выращенные на гибридных подложках SiC/Si(111) содержали большую долю поликристаллической фазы, пленки  $\alpha$ -фазы на SiC/Si были получены менее всего совершенными [11]. Причины, приводящие к росту подобного рода структур, с того времени так и не были выяснены.

В работах [12,13] были получены слои  $\beta$ -фазы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не только на гибридных подложках SiC/Si, выращенных на поверхности Si ориентации (111), но на поверхностях пленок SiC выращенных на поверхностях Si(100) и (110). Однако в этих работах не исследовался механизм роста пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работах [12,13] все внимание уделялось исследованию только механических свойств пленок  $\beta$ -фазы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В связи с этим в данной работе предполагается исследовать особенности зарождения и роста слоев  $\beta$ -фазы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на гибридных подложках SiC/Si (110). Также предполагается установить возможность образования метастабильных  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -фаз на подложках данного типа.



**Рис. 2.** Структура поверхностей (111) и (11 $\bar{1}$ ) SiC. Угол между направлениями [111] и [11 $\bar{1}$ ] равен 70.5°. Угол между направлениями [110] и [111], а также между направлениями [110] и [11 $\bar{1}$ ] равен 35.3°. Крупные шарики желто-оранжевого цвета условно изображают атомы кремния; маленькие темные атомы изображают атомы углерода.

Мотивацией для использования подобного типа подложек является следующее. Согласно работам [1–5] отличительной особенностью метода замещения атомов (MCSA) является то, что независимо от первоначальной исходной кристаллографической плоскости Si, на которой синтезировался SiC, в качестве одной из плоскостей обязательно образуется плоскость (111). Природа этого явления подробно описана в обзорах [1–5]. Данный эффект означает, что если рост слоя SiC осуществляется на поверхности Si (111), то и у образующейся пленки SiC на ее поверхности образуется грань (111). Если же исходная поверхность Si имеет другую ориентацию, то эта поверхность, минимизируя свою поверхностную энергию, покроется семейством граней (фасеток) (111). Так, исходная поверхность Si(100), после ее превращения в SiC преобразуется в поверхность, пористую пирамидками с гранями (111). Она становится похожей на пилообразную структуру. Поверхность (110) Si после синтеза SiC также меняет свою морфологию. Исходная поверхность Si, представленная на рис. 1, *a*, переходит в поверхность кубического 3C-SiC (110), которая изображена на рис. 1, *b*. На рис. 2 приведен участок поверхности (110) 3C-SiC, покрытой гранями (111) и (11 $\bar{1}$ ).

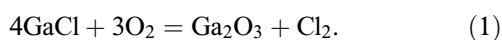
Из рис. 1, *b* и рис. 2 следует, что поверхность кремния после роста на ней SiC по методу MCSA [1–5] покрывается гранями (111) и (11 $\bar{1}$ ) и структура этих граней различна. Поверхность грани (111) завершается атомами Si, а на поверхность грани (11 $\bar{1}$ ) выходят атомы углерода, т. е. после синтеза SiC образуются так называемые „кремниевые“ и „углеродные“ грани. Как нами было показано ранее в работе [14], на этих гранях рост пленок ряда соединений, в частности, пленок нитрида алюминия принципиально различен. Так на „кремниевой“ грани (111) в начале роста AlN к атомам кремния присоединяются атомы азота и, только затем атомы алюминия. Далее они растут, чередуясь друг с другом. На „углеродной“ грани (11 $\bar{1}$ ) вначале к атомам углерода присоединяются атомы алюминия, а затем к этим атомам уже присоединяются атомы азота. В результате образуются так называемые полуполярные слои AlN, состоящие из своеобразных „доменов“ AlN с противоположной друг относительно друга симметрии в расположении атомов. Это и объясняло нашу мотивацию использования данного типа подложек для роста пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предполагалось, что атомы галлия будут взаимодействовать с атомами кремния на кремниевой поверхности, а атомы кислорода будут вначале осаждаться на углеродной поверхности, тем самым возможно будет установить тип поверхности, на котором будет лучше расти Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, целью работы является выяснение принципиальной возможности роста методом ХГЭ эпитаксиальных пленок альфа, бета и эpsilon политипов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на гибридной подложке SiC/Si ориентации (110) при температурах подложки от 500 до 1050°C.

## 2. Методы синтеза

Подложки SiC/Si ориентации (110) были выращены методом согласованного замещения атомов (MCSA) [1] в смеси газов монооксида углерода и силана (CO + SiH<sub>4</sub>). Общее давление газовой смеси (CO + SiH<sub>4</sub>) составляло 80 Па, скорость потока газовой смеси 4 sccm, процент SiH<sub>4</sub> по потоку в смеси был равен 25%. Рост осуществлялся в течение 20 min при температуре 1250°C. Подложками для роста служили пластины кремния *p*-типа проводимости и ориентации (110) с сопротивлением 50 Ω · см.

Слои Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждались при помощи метода хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) на поверхности гибридных подложек SiC/Si, выращенных методом MCSA на поверхности Si (110). Осаждение осуществлялось с использованием следующей химической реакции [9]



Хлорид галлия синтезировался непосредственно в зоне источника реактора при пропускании газообразного хлористого водорода (HCl 99.999%) над металлическим галлием (Ga 99.9999%). Выход реакции синтеза GaCl составлял примерно 85%. Необходимый для реакции

образования оксида галлия кислород поступал в смеси с аргоном (20% кислорода, 80% аргона). Синтез оксида галлия проводился в условиях избыточного потока кислорода. Соотношение компонентов VI/III групп было в диапазоне 2–8. Скорость осаждения Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определялась потоком HCl через источник галлия и зависела от температуры осаждения, которая изменялась в диапазоне 500–1050°C. Температура синтеза выбиралась таким образом, чтобы каждая из выращиваемых фаз росла в зоне своего устойчивого состояния. Ранее нами было установлено [10], что при температуре 800–1080°C на сапфировой подложке Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждался только в стабильной β-фазе. При температуре синтеза 550–600°C Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждался только в метастабильной ε-фазе [10], а при температуре синтеза 500–520°C Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждался только в метастабильной α-фазе [10]. Именно в области этих температурных интервалов и выращивались пленки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложках SiC/Si ориентаций (110). При общем потоке газа ~ 5000 cm<sup>3</sup>/min скорость осаждения Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начиналась примерно от значений 0.4–0.5 μm/min при 500°C и заканчивалась значениями 0.8–1.0 μm/min при 1080°C [9–11]. Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы толщина пленок составляла 0.5–1 μm. Более детально процесс выращивания пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> описан в работах [9–11].

Выращенные образцы пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследовались методами рамановской спектроскопии и просвечивающей (трансмиссионной) микроскопии высокого разрешения (ПЭМ). Химический состав (распределение химических элементов) определялся при помощи рентгеновского спектрометра (EDS), который является приставкой к растровому электронному микроскопу (РЭМ).

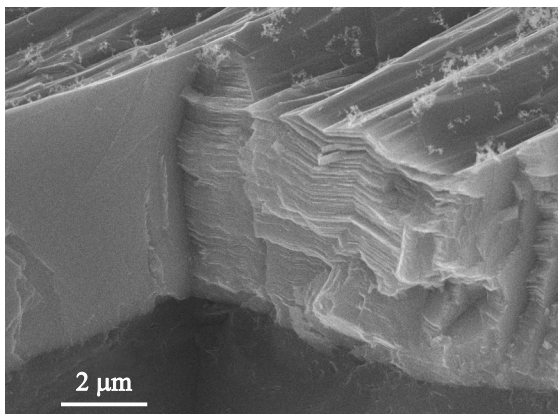
## 3. Экспериментальные результаты и их анализ

Результаты исследования показали следующее. При температуре 1050°C вырос сплошной слой Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной порядка 5 μm. Изображение торцевого скола этого слоя и подложки, полученной растровым сканирующим растровым электронным микроскопом (РЭМ) приведено на рис. 3.

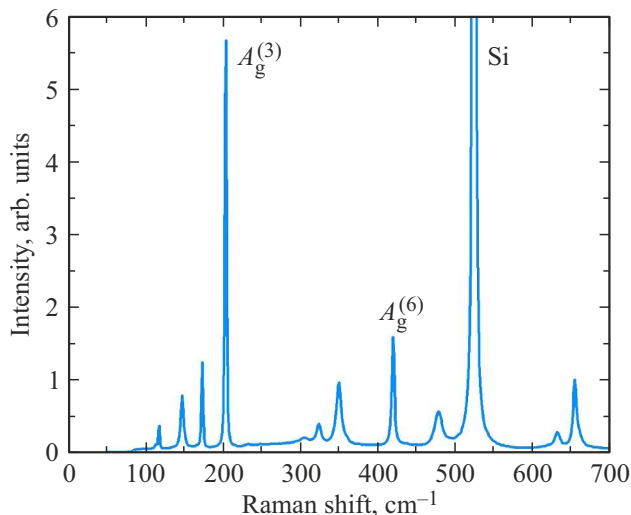
На рис. 3 видна слоистая укладка слоев, свидетельствующая об образовании β-фазы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рамановский спектр, снятый с этого образца, приведен на рис. 4. Присутствие линий A<sub>g</sub><sup>(3)</sup> и A<sub>g</sub><sup>(6)</sup> в спектре однозначно указывает на β-фазу Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 5 приведены микрофотографии различных участков торцевых сколов границы раздела фаз в образце Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/Si (110), полученные при помощи просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ПЭМ).

Из рис. 5, *a* и *b* следует, что морфологическая структура слоя SiC на границе с Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет вид пирамидальных „зубчиков“, т. е. подобных изображенным на рис. 2. Слой SiC достаточно рыхлый. Это видно из сравнения



**Рис. 3.** РЭМ изображение торцевого скола пленки  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , выращенной на гибридной подложке SiC/Si(110) при температуре  $1050^\circ\text{C}$ .



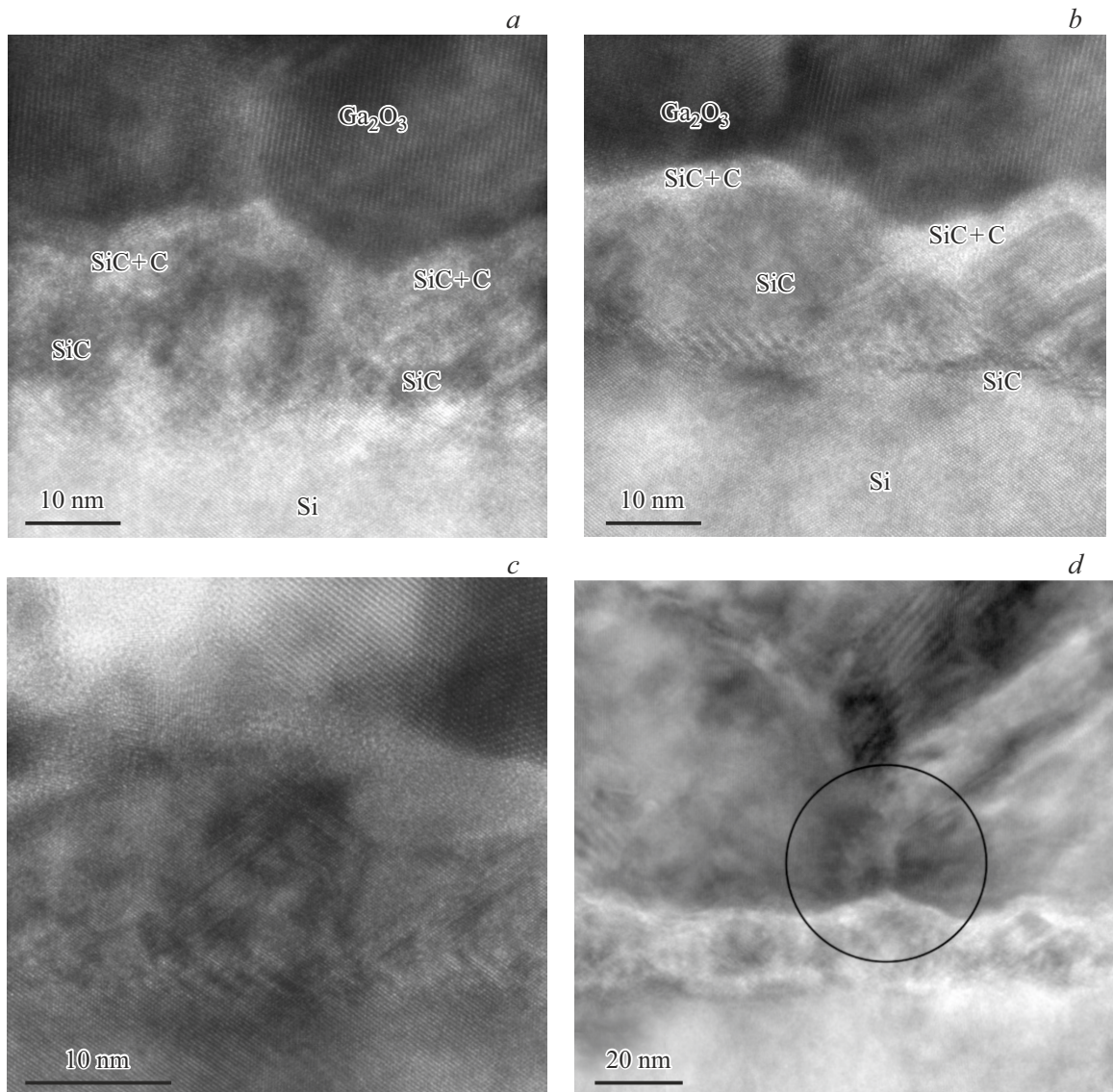
**Рис. 4.** Рамановский спектр пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , выращенной на гибридной подложке SiC/Si(110) при температуре  $1050^\circ\text{C}$ . Линии  $A_g^{(3)}$  и  $A_g^{(6)}$  указывают на образование  $\beta$ -фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

контраста SiC (темные области) с нижним, более контрастным и светлым слоем подложки Si. На участке, приведенном на рис. 5, *d*, на самом окончании слоя SiC (на поверхности „зубчиков“) виден светлый бесструктурный слой. В нижней части слоя SiC, в слое подложки Si и в слое  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  начинают проглядываться кристаллические плоскости (картины Муара). В светлом, более тонком слое, эти плоскости не заметны, поскольку это аморфная структура. На рис. 5, *c* приведен этот же участок границы раздела, но полученный с более наглядного ракурса. На рис. 5, *d* приведено снятое в более мелком масштабе изображение области  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ –SiC–Si(110). На этом рисунке хорошо видны два кристаллических блока  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , зародившихся на разных гранях SiC, а именно на грани (111) и грани (11 $\bar{1}$ ) SiC (рис. 2). Они растут наподобие кристаллической друзы в противоположных

друг другу направлениях. Микродифракционная картина, приведенная на рис. 5, *e*, однозначно указывает на образование двойников  $\beta$ -политипа (фазы)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Вдали от границы раздела фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ –SiC–Si(110) структура  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  улучшается, что находится в полном соответствии с принципом геометрического отбора А.В. Шубникова, который формулируется следующим образом: „Преимущественное развитие получают лишь те кристаллы, направление максимальной скорости роста которых оказывается перпендикулярным подложке“. Таким образом, из данных микроскопии и анализа микродифракции однозначно следует, что в этой области сформировалась монокристаллическая эпитаксиальная  $\beta$ -фаза  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Однако из этих данных также следует и то, что слой  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  растет не на карбиде кремния, а на некотором очень тонком, порядка 1.5 nm аморфном слое.

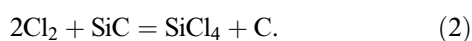
Для определения химического состава этого аморфного слоя, нами были проведены исследования химического состава вдоль границы раздела фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ –SiC–Si(110). Химический состав (распределение химических элементов) определялся при помощи рентгеновского спектрометра (EDS), который является приставкой к растровому электронному микроскопу (РЭМ). На рис. 6 и в таблице приведен типичный пример распределения химических элементов вдоль участка границы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ –SiC–Si(110) на глубину 60 nm вверх от слоя SiC, в область пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и на 60 nm вниз от слоя SiC в глубь кремниевой подложки.

Из полученных данных следует, что вся область чуть выше и чуть ниже слоя SiC, обогащены избыточным углеродом. Сам слой карбида кремния сильно обогатился углеродом. Здесь мы привели только один из участков границы раздела. На некоторых участках эти области обогащены углеродом еще сильнее. Так в некоторых участках границы атомный весовой процент углерода в слое SiC доходит до 87,5%. Естественно, что слой исходного SiC, полученный методом MCSA, был стехиометрическим [1–5]. Обогащенным углеродом оказался не только слой SiC. Кроме слоя SiC, обогащенными углеродом оказались и подложка кремния, и слой  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Отсюда возникает вопрос, как образовался углерод и какую роль он играет в зарождении  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на поверхности SiC/Si(110)? На первую часть вопроса ответить не сложно. Для этого достаточно обратиться к реакции (1), в процессе протекания которой образуется хлор. Исходный реагент GaCl реакции (1) образуются при пропускании HCl через расплавленный металлический галлий (так устроен метод ХГЭ), т.е. в реакторе кроме реагентов и кислорода присутствует  $\text{Cl}_2$ . Как известно, хлор, а он образуется в процессе протекания реакции (1), при температуре выше  $700$ – $1000^\circ\text{C}$  взаимодействует с карбидами различных веществ, в частности с карбидом кремния [15]. В этой работе показано, что в карбидах под воздействием хлора образуются упорядоченные ансамбли нанопор размером порядка 0.8–2 nm и при этом происходит существенная перестройка кристаллической решетки карбида, а также существенное



**Рис. 5.** ПЭМ микрофотографии картины микродифракции от различных участков границы раздела в образце  $Ga_2O_3/SiC/Si(110)$ . *a* и *b* — граница раздела  $Ga_2O_3-SiC-Si(110)$ , снятая с разных ее участков; *c* — граница раздела  $Ga_2O_3-SiC$ ; *d* — общий вид границы раздела  $Ga_2O_3-SiC-Si(110)$  при меньшем, чем на рис. *a* и *b* увеличении, кругом выделена область формирования двойников  $\beta$ -фазы  $Ga_2O_3$ ; *e* — картина микродифракции от области  $Ga_2O_3-SiC-Si(110)$ , в которой происходит двойникование  $\beta$ -фазы  $Ga_2O_3$ , на рис. 5, *d* эта область выделена кругом, с указанием рефлексов от двойников  $\beta$ -фазы  $Ga_2O_3$  вдоль оси (100); указаны рефлексы основной матрицы  $\beta-Ga_2O_3$  и рефлексы двойника; *f* — ПЭМ микрофотография от области  $\beta$ -фазы  $Ga_2O_3$  вдали от границы  $SiC-Si(110)$ ; *g* — картина микродифракции, полученная от участка  $\beta$ -фазы  $Ga_2O_3$ , ПЭМ изображение которой приведено на рис. 5, *f*.

смещение атомов углерода от своего первоначального положения в матрице карбида. В работе [16] данное явление было объяснено и была построена теория этого процесса. Согласно этой теории, в процессе химического взаимодействия карбида кремния с хлором, возникает явление самоорганизации, приводящее к формированию упорядоченной структуры пор и атомов углерода в карбиде кремния. При этом реакция взаимодействия хлора с карбидом кремния имеет вид



Как отмечалось, эта реакция протекает при температуре выше  $700^\circ C$ . При температуре ниже  $700^\circ C$  эта реакция не идет. Данные химического анализа, приведенные в таблице, и ПЭМ микрофотографии (рис. 6) однозначно свидетельствуют об образовании избыточного углерода на поверхности пленки SiC, при этом слой SiC после осаждения  $Ga_2O_3$  стал рыхлым, что можно определить по различию контрастности поверхности слоя SiC, изображенной на рис. 6. Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что перед самым зарождением пленки  $Ga_2O_3$  происходит обогащение слоя SiC углеродом, в

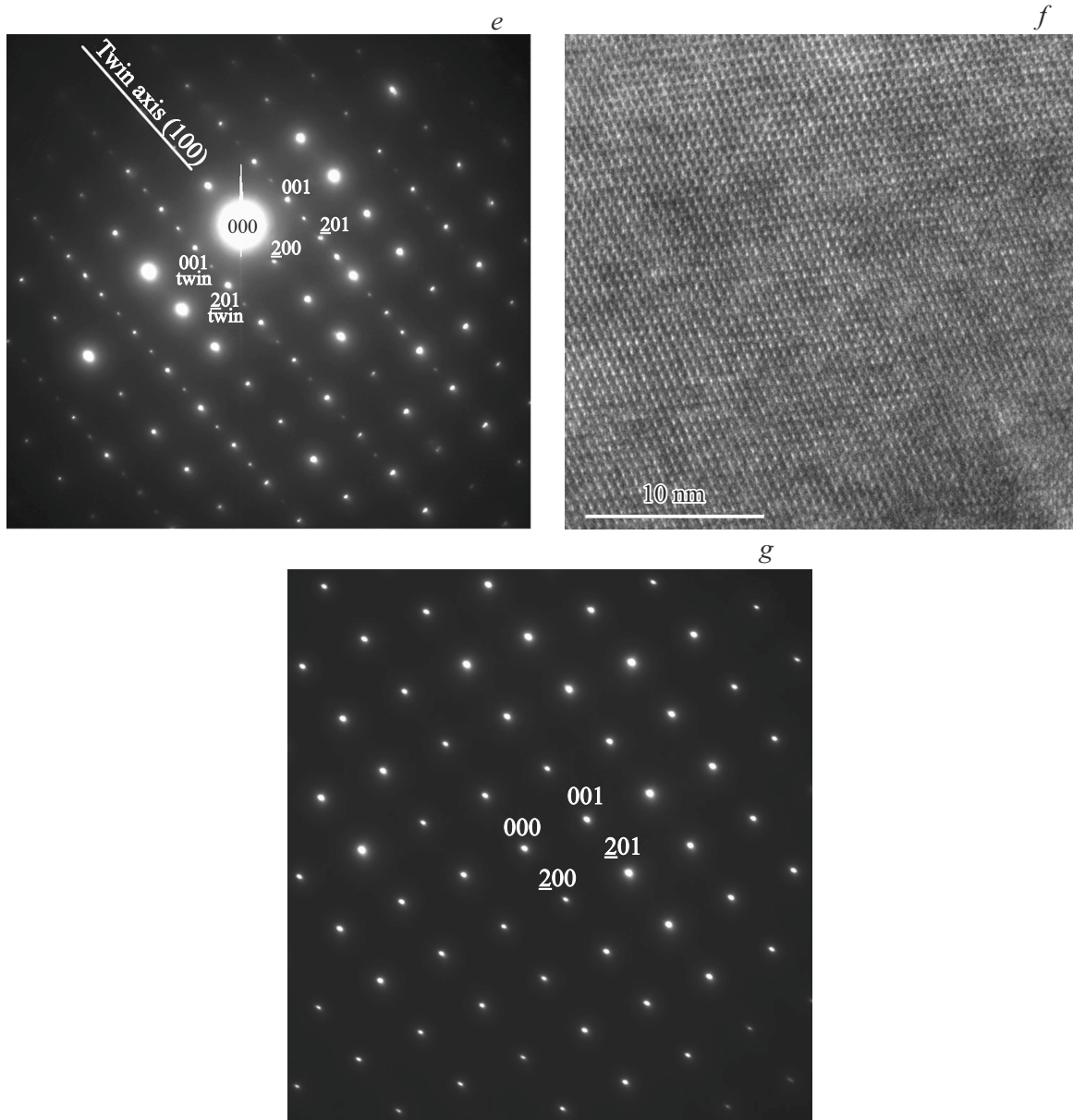
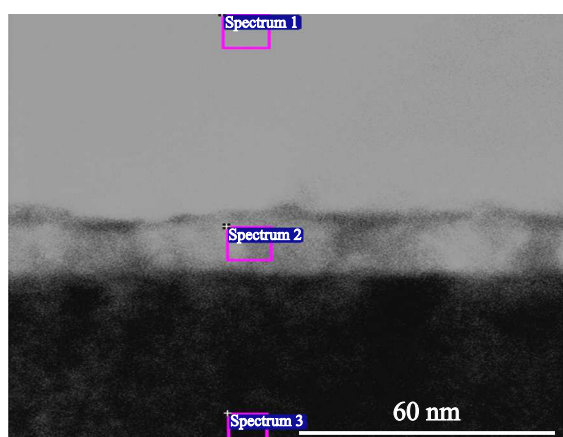


Рис. 5 (продолжение).

результате удаления кремния по реакции (2) и образования в SiC избыточной концентрации кремниевых вакансий. Только после этого происходит зарождение и дальнейший рост пленки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из этих данных следует, что механизм протекания реакции образования Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно сложнее, чем это предполагается, если принимать во внимание только реакцию (1). Полученные данные свидетельствуют о том, что как подложка, так и сам слой SiC принимают участие в реакции образования кристаллического Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Совершенно очевидно, что реакция (1) является суммарной реакцией, включающей в себя ряд промежуточных стадий. Реакция (1) определяет только начальное и конечное состояния. Исходя из данных химического анализа (см. таблицу) кислород проникает не только в слой SiC, но и в кремниевую

подложку. Галлий не проникает в слой SiC и, тем более не проникает в подложку кремния. Он содержится только в слое Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хорошо известно, что галлий не образует с углеродом соединения типа карбида галлия (металлоорганические соединения мы здесь не имеем в виду). В свое время была опубликована статья [17], авторы, которой пытались при помощи ультразвука инициировать реакцию взаимодействия между расплавленным галлием и углеводородной средой. Даже название этой статьи выглядело несколько вызывающим: „The interaction between molten gallium and the hydrocarbon medium induced by ultrasonic energy — can gallium carbide be formed?“. В этой работе было установлено, что карбид галлия невозможно получить в стабильном виде. Под воздействием кавитации образуются только



**Рис. 6.** РЭМ изображение участков границы раздела слоев  $Ga_2O_3-SiC-Si(110)$ , в точках с которых определялся химический состав.

Химический состав с точек границы раздела  $Ga_2O_3-SiC-Si(110)$ , отмеченных на рис. 6

№ спектра	Процентное содержание химических элементов в at. %					
	C	O	Si	Ga	Cu	Суммарный %
Spectrum 1	42.72	24.88	2.78	20.60	9.01	100.00
Spectrum 2	66.12	4.31	20.08	0	9.49	100.00
Spectrum 3	61.31	1.74	27.64	0	9.31	100.00

очень маленькие, короткоживущие кластеры галлия, окруженные в первой координационной сфере атомами кислорода и только затем атомами углерода. Собственно, это не карбид галлия! Наши данные также показали, что галлий не взаимодействует с углеродом, даже при более высокой температуре, чем температура, при которой исследовалось взаимодействие галлия с углеводородной средой [17].

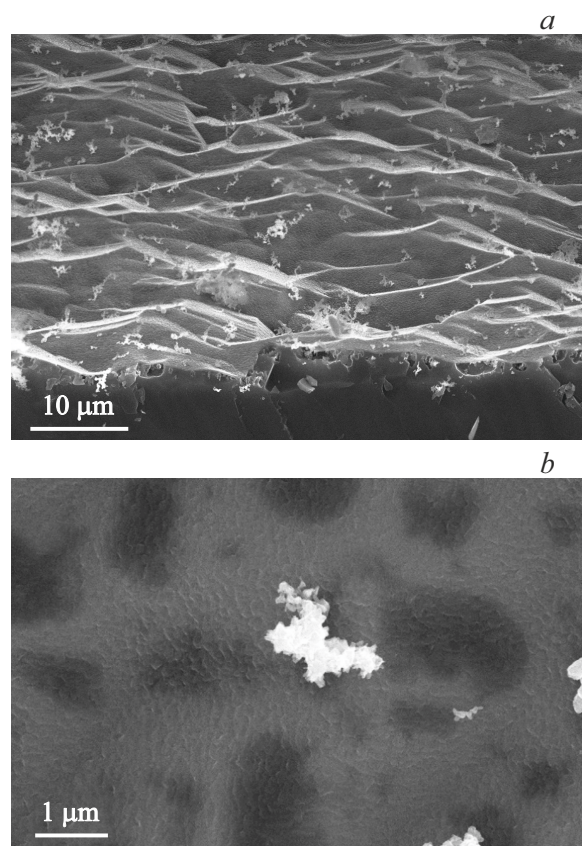
Таким образом, нами обнаружено, что рост слоя  $Ga_2O_3$  начинается с образования обогащенного углеродом слоя SiC. Затем в него проникают атомы кислорода и, только потом к этим атомам кислорода начинают присоединяться атомы галлия. Только после этого начинается образование слоя  $\beta$ -фазы  $Ga_2O_3$ . Можно сказать, что слой  $Ga_2O_3$ , получаемый в результате реакции (1) „самопроизвольно“ готовит себе поверхность для роста.

Если слой SiC не будет обогащен углеродом, то расти пленка  $Ga_2O_3$  эпитаксиального качества не сможет. На такой поверхности не может зародиться слой фазы  $Ga_2O_3$  в кристаллическом состоянии, ни со стороны галлиевой грани, ни со стороны кислородной грани  $Ga_2O_3$ . В результате не образуется тонкого зародышевого слоя фазы  $Ga_2O_3$  — необходимой строительной основы для дальнейшего роста пленки. Такой основой является обогащенный углеродом и, очевидно, насыщенный кремниевыми вакансиями тонкий слой SiC в

который проникает и на поверхности которого хорошо адсорбируется кислород. С образования этого слоя и начинается дальнейший рост кристаллического  $Ga_2O_3$ . Из этих результатов следует вывод. При температуре ниже  $700^\circ C$  реакция обуглероживания SiC (2) не идет, поэтому и фазы  $Ga_2O_3$  расти не будут, тем более не будут расти метастабильные фазы  $Ca_2O_3$ , к которым относятся  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -фазы  $Ca_2O_3$ .

Для подтверждения данного вывода нами были предприняты попытки осуществить рост пленки  $Ca_2O_3$  на поверхности SiC/Si (110) при температуре  $550^\circ C$   $Ga_2O_3$ . Согласно данным [10,11] при этой температуре должна быть стабильна  $\epsilon$ -фаза  $Ca_2O_3$ . Первые же результаты подтвердили наш вывод о невозможности выращивания на чистой, без буферных слоев и различного рода добавок, поверхности SiC/Si (110).

Как следует из микрофотографий (рис. 7), на поверхности SiC/Si (110) не образовалось слоя  $Ca_2O_3$ . На подложке присутствуют лишь отдельные кристаллики  $Ca_2O_3$  похожие на снежинки. Они никак не связаны с поверхностью подложки. Совершенно очевидно, что эти кристаллики образовались вблизи поверхности подложки в паровой фазе и затем на нее осели. Особенно хо-



**Рис. 7.** РЭМ изображение поверхности подложки SiC/Si (110), на которую предпринимались попытки осадить слой пленки  $Ga_2O_3$  при температуре  $550^\circ C$ . *a* — торцевой срез поверхность SiC/Si (110) с отдельными кристалликами  $Ga_2O_3$ , похожими на снежинки; *b* — вид поверхности SiC/Si (110) сверху.

рошо виден кластер из сросшихся кристалликов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на рис. 7, *b*. Зарождение подобных кластеров происходит в паровой фазе за счет гомогенного механизма нуклеации [18]. Барьер зарождения  $\text{Ca}_2\text{O}_3$  — высокий, поэтому зародышей образуется очень мало, так как подложка не участвует в процессе зарождения. Только при образовании слоя SiC, обогащенного углеродом, происходит рост слоев  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Кислород, участвующий в реакции (1) взаимодействует с этим слоем. Это приводит к существенному изменению адсорбционных и смачивающих свойств подложки. Кроме того, существенно меняются и упругие константы поверхности подложки. В результате значительно изменяется упругая энергия, обычно возникающая при росте пленок на чужеродных подложках. Таким образом, образование слоя SiC, обогащенного углеродом, с внедренными в него атомами кислорода является для данной системы своеобразной затравкой или „предзародышем“. Только после образования данного „предзародыша“ становится возможным рост пленки  $\text{Ca}_2\text{O}_3$ . Отметим, что хлор, выделяющийся в процессе реакции (1) играет роль катализатора, инициирующего рост кристаллических фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

#### 4. Выводы

Таким образом, в результате анализа процессов роста слоев  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на гибридной подложке SiC/Si (110) установлено следующее:

- в случае использования для роста пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  реакции (1) подложки SiC/Si (110) могут быть пригодны только для роста  $\beta$ -фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; при этом температура подложки должна быть порядка  $1000^\circ\text{C}$  или выше;

- подложка SiC/Si (110) является весьма подходящей подложкой для роста эпитаксиальных слоев  $\beta$ -фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ;

- при температурах ниже  $700^\circ\text{C}$  на подложках SiC/Si (110) фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  не зарождаются;

- рост  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на подложках SiC/Si (110) происходит только в том случае, если на подложке образуется обогащенный углеродом и насыщенный вакансиями кремния слой SiC; при отсутствии на поверхности данного слоя, пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  не растут;

- рост пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на обогащенной углеродом поверхности SiC/Si (110) начинается с внедрения в него атомов кислорода к которым затем присоединяются атомы галлия и начинается рост слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ;

- обогащенная углеродом поверхность SiC/Si (110) с внедренными атомами кислорода является своеобразной „предзародышевой“ фазой для роста пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ;

- хлор, выделяющийся в процессе реакции (1), играет роль катализатора, инициирующего рост кристаллических фаз  $\text{Ca}_2\text{O}_3$ .

На основании полученных результатов можно сделать ряд выводов и прогнозов:

- без образования обогащенного углеродом слоя на поверхности любых кристаллов SiC пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  либо

не будут осаждаться, либо будут расти в поликристаллической фазе;

- для роста слоев  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на поверхности кристаллов SiC и гетероструктур SiC/Si (110) необходимо их поверхность предварительно обогатить очень тонким слоем углерода (1–3 nm), что, например, можно сделать, используя реакцию (2); в этом случае можно будет получить не только  $\beta$ -фазу  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , растущую при высокой температуре, но метастабильные  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , образующиеся при более низких температурах;

- очевидно, что на поверхности графенового слоя одним из способов получения которого является синтез графена на поверхности монокристаллов SiC будут хорошо расти пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ;

- для роста  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  можно использовать гексагональные кристаллы SiC с отклонением от базовой ориентации (0001) и гетероструктуры 3C-SiC/Si, выращенные на Si с отклонением от базовой ориентации (111), например на  $4^\circ$ , т.е. можно выращивать пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на так называемых вицинальных поверхностях; эти поверхности легче обогащаются углеродом и, как было показано в работе [19], в процессе синтеза SiC на вицинальных поверхностях Si (111) образуются упорядоченные ансамбли углеродных наноструктур, которые и могут являться центрами для зарождения пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Именно с образования углеродных наноструктур [19] на ступенях вицинальных поверхностей гетероструктур SiC/Si (111), мы сейчас и связываем тот факт, что в работе [11] на этих поверхностях были синтезированы  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . В этой статье [11] для роста кубического карбида кремния использовались подложки кремния ориентации (111) с отклонением  $4^\circ$  от базового направления в сторону [110], а температура синтеза SiC была равна  $1300^\circ\text{C}$ . Столь высокая температура синтеза стимулирует образование углеродных наноструктур на вицинальных поверхностях SiC/Si. При планировании работы [11] мы еще не осознавали всех тонкостей роста слоев  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на поверхности SiC/Si. Приступая к работе [11], мы решили выращивать слои  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на вицинальной поверхности SiC/Si, исходя из известного факта, что на ступенчатых поверхностях легче происходит образование зародышей новой фазы. Только при проведении исследований, изложенных в данном сообщении, стала ясна вся картина процесса роста пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на подложках SiC/Si и стало понятно, что эпитаксиальный рост  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  связан с обогащением SiC углеродом. Температура синтеза слоя SiC на Si в данной работе была на  $50^\circ\text{C}$  ниже температуры синтеза слоя SiC на Si, который затем использовался для роста пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в работе [11]. При этом и ориентация поверхностной грани Si была другой. Поэтому на ее поверхности не образовались углеродные наноструктуры и поэтому при температуре порядка  $550^\circ\text{C}$  слои  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и не образовались.



## Финансирование работы

С.А. Кукушкин, Е.В. Осипова и Е.В. Убийвовк выполняли свою часть работы в рамках государственного задания ФГУП ИПМаш РАН № FFNF-2021-0001 Министерства науки и высшего образования РФ. А.В. Осипов выполнял свою часть работы при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания СПбГУ № 95440344.

## Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург). ПЭМ исследования проводились на оборудовании МРЦ „Нанотехнологии“ СПбГУ.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **56**, 8, 1457 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414080137
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Inorg. Mater.* **57**, 13, 1319 (2021). DOI: 10.1134/S0020168521130021
- [4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Журнал общей химии* **92**, 4, 547 (2022). DOI: 10.31857/S0044460X22040023 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Russ. J. Gen. Chem.* **92**, 4, 584 (2022). DOI: 10.1134/S1070363222040028]
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Конденсированные среды и межфазные границы* **24**, 4, 407 (2022). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/10549
- [6] N.S. Jamwal, A. Kiani. *Nanomaterials* **12**, 2061 (2022). URL: <https://doi.org/10.3390/nano12122061>
- [7] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro. *Appl. Phys. Rev.* **5**, 1, 011301 (2018). URL: <https://doi.org/10.1063/1.5006941>
- [8] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **44**, 63 (2016). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26987785>
- [9] С.А. Кукушкин, В.И. Николаев, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, А.И. Печников, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **58**, 9, 1812 (2016). [S.A. Kukushkin, V.I. Nikolaev, A.V. Osipov, E.V. Osipova, A.I. Pechnikov, N.A. Feoktistov. *Epitaxial Gallium Oxide on a SiC/Si Substrate. Physics of the Solid State* **58**, 9, 1876 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416090201]
- [10] А.В. Осипов, Ш.Ш. Шарофидинов, А.В. Кремлева, А.М. Смирнов, Е.В. Осипова, А.В. Кандаков, С.А. Кукушкин. *Конденсированные среды и межфазные границы* **25**, 4, 557 (2023). URL: <http://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>
- [11] A.V. Osipov, Sh.Sh. Sharofidinov, E.V. Osipova, A.V. Kandakov, A.Y. Ivanov, S.A. Kukushin. *Coatings*. **1**, 1802 (2022). URL: <http://doi.org/10.3390/coatings12121802>
- [12] A.V. Osipov, A.S. Grashchenko, S.A. Kukushkin, V.I. Nikolaev, E.V. Osipova, A.I. Pechnikov, I.P. Soshnikov. *Contin. Mech. Thermodyn.* **30**, 1 (2018). URL: <https://doi.org/10.1007/s00161-018-0662-6>
- [13] А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, В.И. Николаев, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, И.П. Сошников. *ФТТ* **60**, 5, 851 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45776.321 [A.S. Grashchenko, S.A. Kukushkin, V.I. Nikolaev, A.V. Osipov, E.V. Osipova, I.P. Soshnikov. *Physics of the Solid State* **60**, 5, 852 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418050104]
- [14] A.A. Koryakin, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, Sh.Sh. Sharofidinov, M.P. Shcheglov. *Materials*. **15**, 6202 (2022). DOI: 10.3390/ma15186202
- [15] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **41**, 8, 1484 (1999).
- [16] С.К. Гордеев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Ю.В. Павлов. *ФТТ* **42**, 12, 2245 (2000).
- [17] V.B. Kumar, M. Monte, O. Mathon, S. Pascarelli, Z. Porat, A. Gedanken. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 7, 3305 (2017). DOI: 10.1111/jace.14869
- [18] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН* **168**, 10, 1083 (1998). DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199810b.1083>
- [19] Г.В. Бенеманская, П.А. Дементьев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Н. Тимошнев. *Письма в ЖТФ* **45**, 5, 17 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.05.47390.17621

Редактор Ю.Э. Кутаев