

05.3;13.1

Фазовые превращения в слоях оксида галлия

© А.В. Осипов¹, Ш.Ш. Шарофидинов², А.В. Кремлева³, Е.В. Осипова¹, А.М. Смирнов³, С.А. Кукушкин¹¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andrey.v.osipov@gmail.com

Поступило в Редакцию 22 мая 2023 г.

В окончательной редакции 22 июня 2023 г.

Принято к публикации 24 июня 2023 г.

Методом хлоридной эпитаксии из пара (HVPE) на подложках сапфира выращены три основные кристаллические модификации Ga_2O_3 : α -фаза, ε -фаза и β -фаза. Установлены температуры подложек и величины потоков прекурсоров, при которых возможно получать только α -фазу, только ε -фазу или только β -фазу без смеси этих фаз. Показано, что при отжиге метастабильная ε -фаза легко переходит в стабильную β -фазу, тогда как метастабильная α -фаза при отжиге переходит в промежуточную аморфную фазу, после чего отслаивается и разрушается. Данный результат объясняется тем, что превращение из α - в β -фазу сопровождается слишком большим уменьшением плотности ($\sim 10\%$), приводящим к огромным упругим напряжениям и, как следствие, увеличению высоты барьера фазового перехода.

Ключевые слова: реконструктивные фазовые переходы, оксид галлия, полиморфы, рамановский спектр.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.17.56078.19632

В последние десятилетия неизменный интерес проявляется к реконструктивным фазовым переходам первого рода в кристаллических твердых телах, т. е. к переходам, сопровождающимся разрывом большого количества химических связей и образованием новых химических связей [1,2]. Для таких фазовых переходов существенным является изменение плотности и энтропии. В частности, это переходы с участием ферромагнитных и сегнетоэлектрических фаз (BaTiO_3 , CdTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3), переход металл–полупроводник (VO_2), переходы между различными полиморфными фазами. В жидкостях или аморфных фазах переходы первого рода изучены достаточно хорошо, и соответствующая теория нуклеации построена давно [3–6], но для кристаллических твердых тел такая теория находится в зачаточном состоянии [2,7]. Хотя для простейших случаев элементарная теория нуклеации все же имеется [8], а для некоторых превращений (например, между основными гексагональными политипами карбида кремния $2H\text{-SiC}$, $4H\text{-SiC}$, $6H\text{-SiC}$) построена квантово-механическая модель, использующая метод функционала плотности [9]. Не только карбид кремния, но и многие другие полупроводники имеют целый ряд полиморфных фаз, отличающихся друг от друга как симметрией, так и плотностью и другими физическими свойствами. В частности, в ряду очень актуальных так называемых прозрачных проводников, которыми зачастую являются оксиды металлов, выделяется оксид галлия (Ga_2O_3) [10–12], который, во-первых, является полупроводником с большой шириной запрещенной зоны $\sim 5\text{ eV}$, во-вторых, имеет очень высокое напряжение пробоя $\sim 8\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$, а в-третьих, легко легируется, что делает его очень перспективным для приложений микро- и оптоэлектроники. Кроме того,

он легко смешивается с магнитным материалом Cr_2O_3 , что делает его перспективным для спинтроники. Еще одной важной особенностью Ga_2O_3 является то, что он может находиться в нескольких кристаллических модификациях. Обзоры [10–12] указывают на пять фаз в качестве основных: стабильная β -фаза с моноклинной структурой $C2/m$ и метастабильные ε -фаза с орторомбической структурой $Pna2_1$, α -фаза с ромбоэдрической структурой $R\bar{3}c$ (структура корунда), δ -фаза с объемно центрированной кубической структурой $la\bar{3}$ и γ -фаза с кубической структурой $Fd\bar{3}m$. Несмотря на довольно большое количество метастабильных фаз, получить их очень сложно, так как растет в основном лишь стабильная β -фаза. В [13] разработан способ получения трех основных фаз оксида галлия, а именно стабильной β -фазы, метастабильной α -фазы и метастабильной ε -фазы методом хлорид-гидридной эпитаксии на гибридных подложках $3C\text{-SiC}/\text{Si}$ при различных температурах. В настоящей работе эти три фазы получены аналогичным методом, но на сапфире (Al_2O_3), что особенно актуально для α -фазы, поскольку она имеет такую же структуру корунда, как и сапфир. Обнаружено, что в результате отжига метастабильные фазы стремятся перейти в стабильную β -фазу. Если ε -фаза переходит в β -фазу достаточно быстро и легко, то α -фаза переходит в β -фазу очень долго и тяжело, фактически при этом происходит полное разрушение пленки, т. е. пленка отделяется от подложки и осыпается. В настоящей работе это объясняется сильным изменением плотности при реконструктивном фазовом превращении. Превращение с сильным уменьшением плотности и увеличением объема сопровождается огромными упругими напряжениями и, как следствие, разрушением образца.

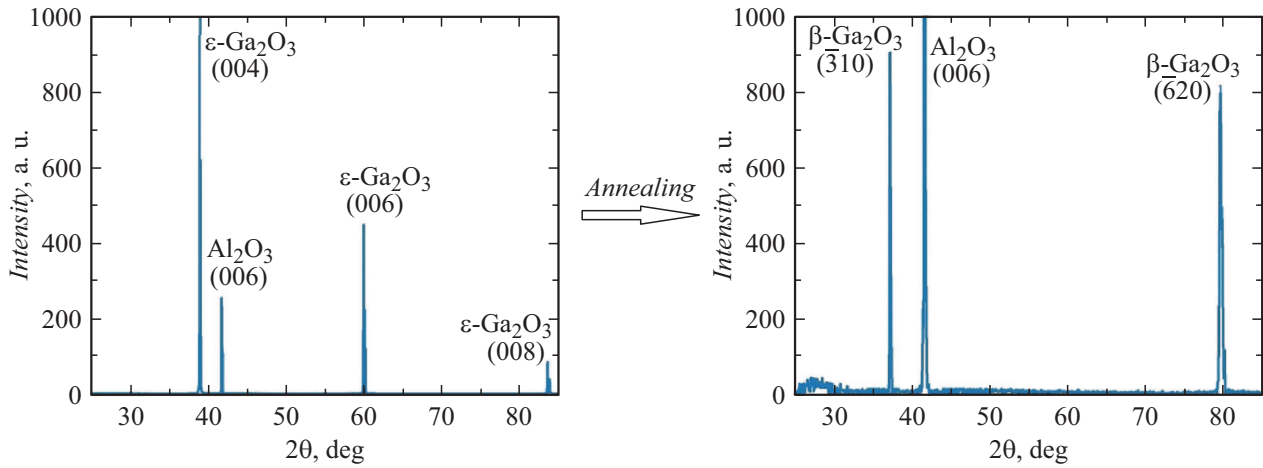


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца ϵ -фазы до и после отжига в течение 10 min при 650°C . Пленка ϵ - Ga_2O_3 с ориентацией (001) при отжиге перешла в β -фазу с ориентацией (310).

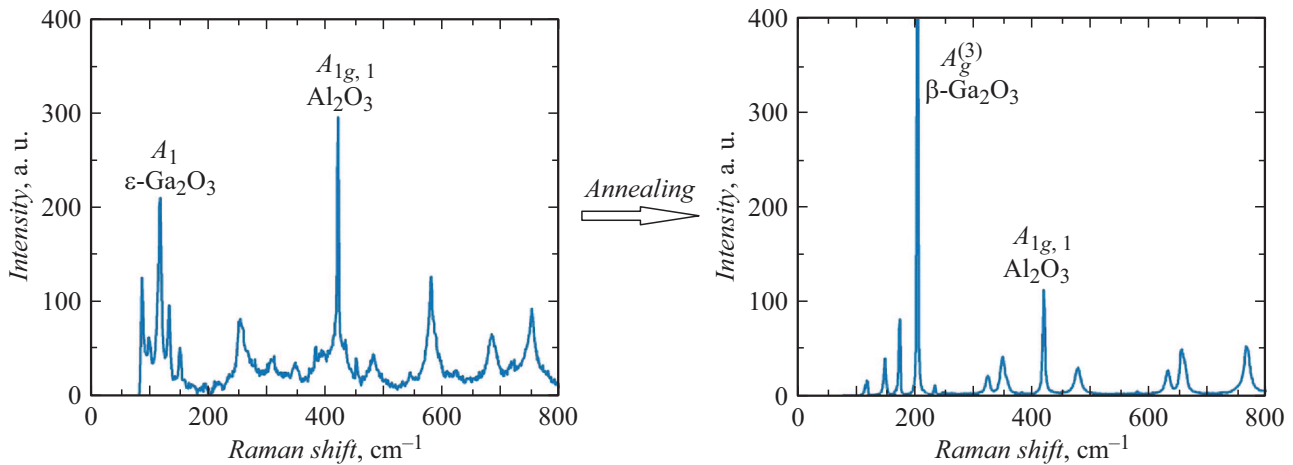
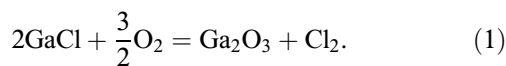


Рис. 2. Рамановский спектр образца ϵ -фазы до и после отжига в течение 10 min при 650°C . Единственная видимая линия подложки Al_2O_3 подписана. Все остальные линии однозначно отождествляются с ϵ - и β -фазами [13] (наиболее интенсивные линии подписаны).

Для роста слоев Ga_2O_3 использовались стандартные подложки сапфира ориентации (0001). Методом хлоридной эпитаксии из пара (HVPE) выращивались слои Ga_2O_3 за счет следующей химической реакции:



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%, соотношение компонентов VI/III групп было в диапазоне 3–5. При общем потоке газа $\sim 5000 \text{ cm}^3/\text{min}$ скорость осаждения Ga_2O_3 составляла примерно $0.4\text{--}0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ при 500°C и $0.8\text{--}1.0 \mu\text{m}/\text{min}$ при 1000°C . Время осаждения выбиралось в интервале 2–4 min для того, чтобы получить слой Ga_2O_3 толщиной примерно $\sim 2 \mu\text{m}$. Результаты

исследований показали, что при разных температурах синтезируются различные фазы Ga_2O_3 . При температуре $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ Ga_2O_3 осаждался в стабильной β -фазе, как и в подавляющем большинстве других экспериментов [14]. При температуре синтеза $550\text{--}600^\circ\text{C}$ Ga_2O_3 осаждался только в метастабильной ϵ -фазе. При температуре синтеза $500\text{--}520^\circ\text{C}$ Ga_2O_3 осаждался только в метастабильной α -фазе.

Далее пленки Ga_2O_3 в α - и ϵ -фазах отжигались в вакууме при различных температурах (от 650 до 850°C) в течение 10–25 min. Все полученные образцы исследовались методами рамановской спектроскопии, спектроскопической эллисометрии и рентгеновской дифракции как до, так и после отжига. Результаты исследований таковы. Метастабильная ϵ -фаза уже за 10 min переходит при отжиге в стабильную β -фазу начиная с температуры 650°C . На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма образца ϵ -фазы до и после отжига в течение

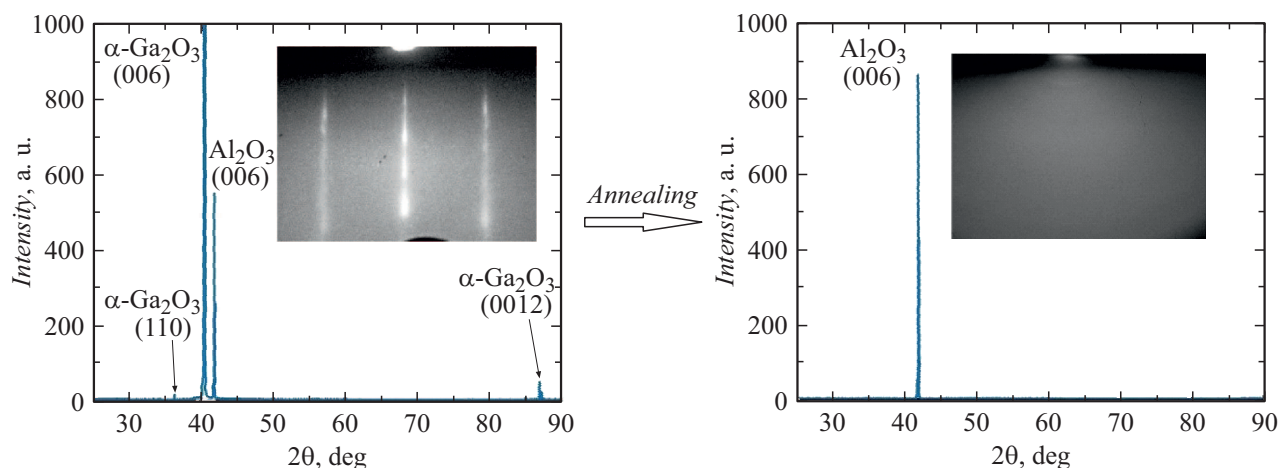


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца α -фазы Ga_2O_3 до и после отжига в течение 15 min при 750°C (непосредственно перед отслаиванием). На вставках приведены картины дифракции быстрых электронов для того же образца до и после отжига. Пленка α - Ga_2O_3 с ориентацией $\langle 001 \rangle$ при отжиге перешла в промежуточную аморфную фазу (а затем отслоилась, так и не успев перейти в стабильную β -фазу).

10 min при 650°C . На рис. 2 представлены рамановские спектры этого же образца до и после отжига. Видно, что до отжига образец представлял собой эпитаксиальную пленку ε -фазы Ga_2O_3 , ориентированную в направлении $\langle 001 \rangle$, а после отжига — эпитаксиальную пленку β -фазы Ga_2O_3 , ориентированную в направлении $\langle \bar{3}10 \rangle$. Линии рамановского спектра также полностью соответствуют линиям ε - и β -фаз Ga_2O_3 [13]. Интересно отметить, что β -фаза Ga_2O_3 при температурах 800 – 1000°C растет на подложках сапфира в другом направлении, а именно $\langle \bar{2}01 \rangle$. Анализ эллипсометрических спектров показывает, что до отжига пленка ε -фазы Ga_2O_3 имела толщину $2.55 \mu\text{m}$ и нулевую концентрацию пор, а после отжига пленка β -фазы Ga_2O_3 имела толщину $2.73 \mu\text{m}$ и объемную концентрацию пор 4%. Изображения в оптическом микроскопе также обнаруживают большое количество трещин в пленке после отжига. Расчеты, выполненные методом функционала плотности, показывают, что плотности фаз Ga_2O_3 равны [13]:

$$\rho_\alpha = 6.5 \text{ g/cm}^3, \quad \rho_\varepsilon = 6.05 \text{ g/cm}^3, \quad \rho_\beta = 5.9 \text{ g/cm}^3.$$

Это означает, что реконструктивный переход из ε -фазы в β -фазу сопровождается увеличением объема на 2.5%. Кроме того, при растрескивании объем дополнительно увеличивается на 4%; следовательно, толщина пленки должна увеличиться на 6.5%, т.е. на величину $0.17 \mu\text{m}$, что отлично совпадает с данными эллипсометрических измерений.

Совершенно иначе протекает реконструктивный переход из α -фазы в β -фазу Ga_2O_3 . Отжиг пленки в метастабильной α -фазе при температуре 650°C в течение 25 min не приводит к появлению β -фазы, т.е. интенсивность линий рентгеновского и рамановского спектров, соответствующих α -фазе, уменьшается почти до нуля, а новых линий, соответствующих β -фазе, не

появляется. При этом пленка становится бугристой и покрывается трещинами. Отжиг при температуре 750°C приводит к полному отслаиванию и разрушению пленки через 25 min. При температуре 850°C разрушение пленки происходит примерно за 10 min. Рентгеновские дифрактограммы образца до и после отжига при температуре 750°C в течение 15 min (т.е. непосредственно перед отслаиванием) приведены на рис. 3. Видно, что в результате отжига старая α -фаза исчезает, но новая β -фаза не появляется (имеются линии только от подложки). Кроме того, на вставках к рис. 3 приведены картины дифракции быстрых электронов для образца Ga_2O_3 до и после отжига при температуре 750°C в течение 15 min, полученные на электронографе ЭМР-100 при энергии электронов 50 keV. Видно, что до отжига имелась эпитаксиальная α -фаза, после отжига появилась аморфная фаза. Аналогичная ситуация наблюдается и в рамановском спектре. До отжига все линии α -фазы были видны очень отчетливо, после отжига остаются линии только от сапфировой подложки. В результате отжига образец покрывается многочисленными трещинами, становится шероховатым и бугристым (шероховатость порядка $50 \mu\text{m}$), поэтому он не отражает свет, и провести эллипсометрические измерения невозможно. Можно заключить, что образовавшаяся новая фаза является полностью аморфной и не содержит заметного количества кристаллической β -фазы.

Таким образом, в работе показано, что реконструктивные фазовые переходы в Ga_2O_3 в стабильную и наименее плотную фазу протекают совершенно по-разному. Если переход из ε -фазы в β -фазу с уменьшением плотности на 2.5% протекает достаточно легко и быстро уже при температуре 650°C (и сопровождается лишь незначительным растрескиванием), то переход из α -фазы в β -фазу с уменьшением плотности на 10% протекает гораздо тяжелее. Под действием огромных упругих напряже-

ний переход осуществляется лишь в промежуточную аморфную фазу, после чего образец разрушается, так и не перейдя в стабильную β -фазу. Таким образом, делается вывод, что в реконструктивных фазовых переходах упругие напряжения играют определяющую роль, увеличивая высоту барьера нуклеации. При слишком большом увеличении объема превращение может вообще не произойти.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФГУП ИПМаш РАН № FFNF-2021-0001.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Toledano, V. Dmitriev, *Reconstructive phase transitions in crystals and quasicrystals* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [2] Ю.М. Гуфан, *Структурные фазовые переходы* (Наука, М., 1982).
- [3] V.I. Kalikmanov, *Nucleation theory* (Springer, Dordrecht, 2013).
- [4] D. Kashchiev, *Nucleation. Basic theory with applications* (Butterworth–Heinemann, Oxford, 2003).
- [5] V.V. Slezov, *Kinetics of first-order phase transitions* (Wiley-VC, Weinheim, 2009).
- [6] V.G. Dubrovskii, *Nucleation theory and growth of nanostructures* (Springer, Berlin, 2014).
- [7] I.V. Markov, *Crystal growth for beginners* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [8] V.N. Detsik, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, E.Yu. Kaptelov, I.P. Pronin, *J. Cryst. Growth*, **187** (3-4), 474 (1998). DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00594-0
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, ФТТ, **61** (3), 422 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2023.17.56078.19632 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Phys. Solid State*, **61** (3), 288 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419030181].
- [10] S.I. Stepanov, V. Nikolaev, V.E. Bougrov, A. Romanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44**, 63 (2016). https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14416/06_14416_stepanov.pdf
- [11] N.S. Jamwal, A. Kiani, *Nanomaterials*, **12** (12), 2061 (2022). DOI: 10.3390/nano12122061
- [12] 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). DOI: 10.1063/1.5006941
- [13] A.V. Osipov, Sh.Sh. Sharofidinov, E.V. Osipova, A.V. Kandakov, A.Y. Ivanov, S.A. Kukushkin, *Coatings*, **12** (12), 1802 (2022). DOI: 10.3390/coatings12121802
- [14] A.V. Osipov, A.S. Grashchenko, S.A. Kukushkin, V.I. Nikolaev, E.V. Osipova, A.I. Pechnikov, I.P. Soshnikov, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **30** (5), 1059 (2018). DOI: 10.1007/s00161-018-0662-6