

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК Ga_2O_3 , ОДНОСТАДИЙНО ЛЕГИРОВАННЫХ Zn В ПЛАЗМЕ

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

^а Национальный Исследовательский Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, 603950, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: igorprokhorov1998@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Был исследован процесс получения тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных Zn с содержанием до 10 ат. %, методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). Высокочистые галлий, цинк и кислород использовали в качестве исходных веществ. В качестве газа-носителя и плазмообразующего газа был выбран водород. Низкотемпературная неравновесная плазма ВЧ (40.68 МГц) разряда при пониженном давлении (0.01 Торр) применялась для инициации химических реакций прекурсоров. Плазмохимический процесс был изучен методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС). Структурные свойства и морфология осажденных пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ были исследованы различными методами.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид галлия, PECVD

DOI: 10.31857/S0023119323060116, **EDN:** RVETZB

ВВЕДЕНИЕ

Исследования по созданию материалов на основе системы, состоящей из оксидов галлия и цинка ($\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ или ZGO в зависимости от соотношения макрокомпонентов), интенсивно ведутся во всем мире. Это объясняется перспективами дальнейших применений в некоторых ключевых областях современной индустрии.

Так, например, в последнее время было проведено множество теоретических исследований для изучения возможных путей получения $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ *p*-типа, которые показали возможность использования Zn в качестве легирующей примеси [1–3]. В качестве нового полупроводника со сверхширокой запрещенной зоной (UWBG), $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в последние годы привлек широкое внимание в связи с его потенциальным применением в силовых электронных и коротковолновых оптоэлектронных устройствах [4, 5]. Однако синтез $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ *p*-типа до сих пор остается нерешенной технологической задачей [6, 7]. Тем не менее, до сегодняшнего момента экспериментальные исследования влияния легирования Zn на $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ носят скорее эпизодический характер. Например, в работе [8] изучались электрические свой-

ства и механизмы излучения $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированного цинком (с содержанием Zn до 10 ат. %), выращенного с помощью импульсного лазерного осаждения (PLD). Также пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, допированные цинком, были получены методом магнетронного распыления с последующим отжигом, и изучены их оптические свойства [9]. Сообщалось [10], что тонкие пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, содержащие цинк, были выращены на сапфире с помощью химического осаждения из газовой фазы при низком давлении (1.5 Торр) в атмосфере кислорода (LPCVD), при этом галлий и оксид цинка являлись исходными веществами.

Кроме того, пленки системы $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ при значительных концентрациях оксида цинка ($\text{ZnO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$) являются перспективными пьезоэлектриками из-за отсутствия диффузии или миграции галлия в структуре, что является важной характеристикой для устройств альтернативной энергетики, где могут возникать пробой из-за слишком короткого пути частиц между противоположными электродами [11, 12]. Дальнейшее развитие рынка таких девайсов потребует создание гибких наногенераторных устройств, выдерживающих цик-

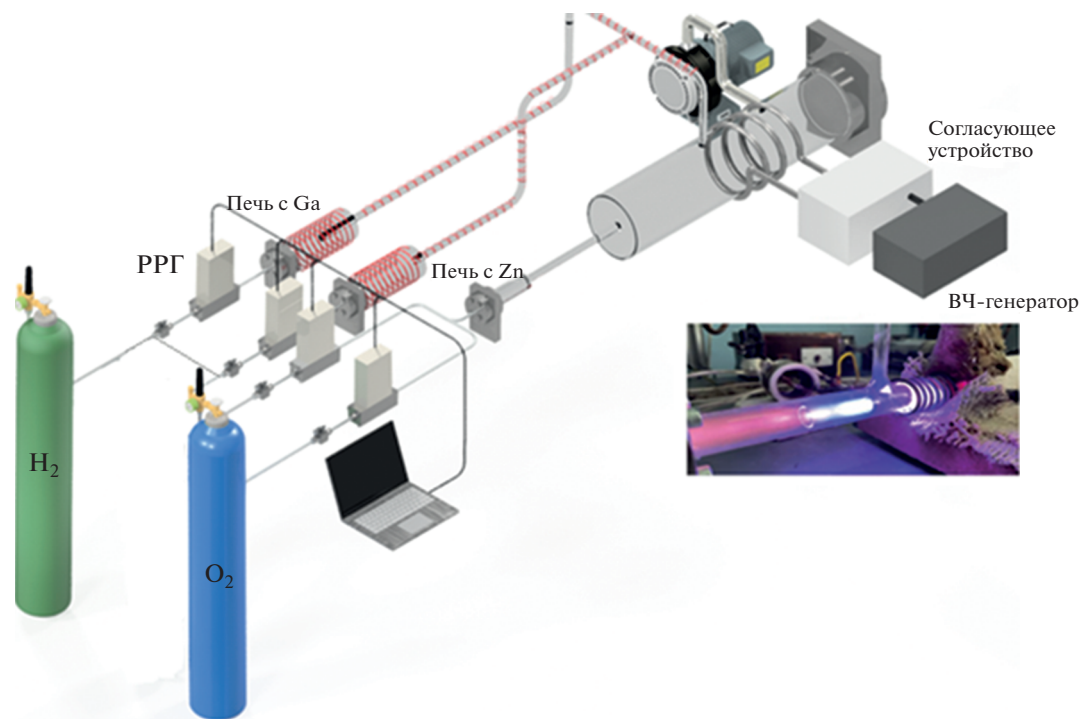


Рис. 1. Схематическое изображение плазмохимической установки синтеза тонких пленок β - Ga_2O_3 , легированных Zn.

лические механические нагрузки с низкой частотой.

В работе [13] высокопроводящие и прозрачные тонкие пленки $\text{ZnO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ (95 и 5% соответственно) были получены методом термического испарения смеси соответствующих оксидов (*thermal evaporation*). Авторы статьи [14] использовали метод радиочастотного (ВЧ) напыления (*RF sputtering*) и мишень состава $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 95/5$ вес. % для формирования тонких пленок $\text{ZnO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$.

Таким образом, если рассматривать оксид галлия и оксид цинка в отдельности, то возникает примерно схожий набор технологических задач — необходимость управляемого изменения электрофизических и оптических свойств, причем сочетание этих двух оксидов в одной системе может быть одним из решений проблемы.

Ранее была продемонстрирована возможность получения как оксида галлия [15–17], так и оксида цинка [18] в рамках одного и того же метода PECVD. Целью данной работы является плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия, легированных цинком, а также изучение их структурных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схематическое изображение установки синтеза тонких пленок β - Ga_2O_3 , легированных Zn, приведено на рис. 1. Детальное описание установки также приводится в работах [19–21].

Пары высокочистого галлия и цинка в элементарном виде доставлялись потоком газа-носителя — водорода по нагреваемой кварцевой линии в крестообразное устройство смешения, также снабженное внешним нагревателем, выполненным из высокочистого кварца. Источником кислорода служил газообразный высокочистый O_2 , который подавался непосредственно в плазмообразующую смесь. 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. Таким образом были синтезированы тонкие пленки β - Ga_2O_3 , легированные цинком с содержанием Zn до 10 ат. %. Исследования неравновесной плазмы осуществлялось методом оптической электронной микроскопии при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 180–1100 нм с разрешением 0.12 нм. Изучение химического состава полученных образцов про-

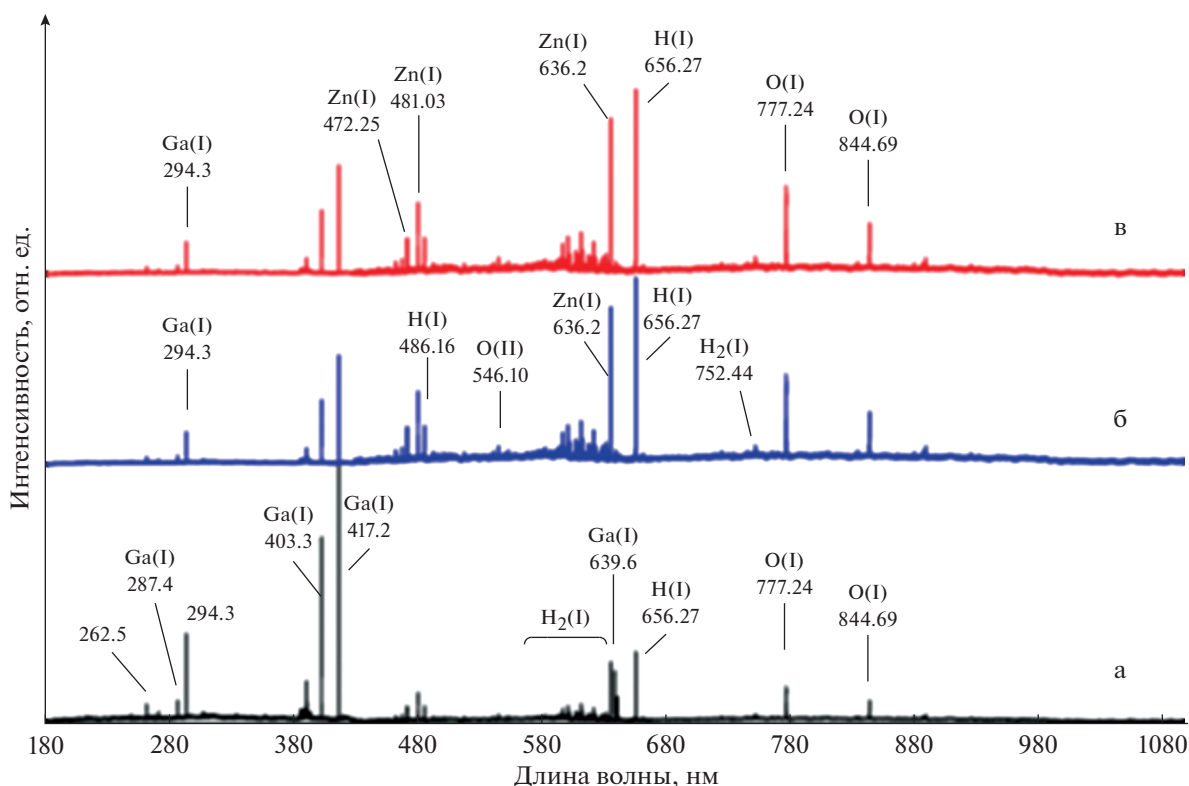


Рис. 2. Эмиссионный спектр плазмы смеси Ga–H₂–O₂–Zn при различной температуре источника Zn: (а) 400; (б) 415; (в) 430°C.

водилось методом рентгеновского микроанализа на растровом 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. Морфологическое состояние поверхности пленок оксида галлия изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в контактном режиме с применением кремниевых кантилеверов с высоким аспектным отношением Etalon Premium PNA_NC (TipsNano, Эстония) с коэффициентом жесткости 3.5 Н/м и типичным радиусом острия не более 5 нм (гарантированно – не более 8 нм). Исследования методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и рентгеновским микроанализом были выполнены на установке СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой X-MaxN 20 (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены эмиссионные спектры смеси Ga–Zn–H₂–O₂ (H₂ : O₂ = 2 : 1) при постоянной температуре источника Ga 750°C. При тем-

пературе источника Zn 400°C спектр плазмы представлен интенсивными эмиссионными линиями атомов Ga(I) 262.5, 287.4, 294.3, 403.3, 417.2, 639.6, 641.3 нм, интенсивными линиями Zn(I) при 472.25, 481.04, 636.23 нм, и слабыми линиями при 213.86, 307.59, 334.50, 462.98, 468.01, 506.86, 518.17, 623.80 нм, также отнесенных к атомам Zn(I).

Кроме того, наблюдаются атомарные линии кислорода O(I) при 777.24, 844.69 нм и слабые линии O(II) при 511.27, 541.74 и 546.10 нм. При температуре источника цинка 415°C в эмиссионном спектре плазмы (рис. 2) наблюдается возрастание интенсивности линии Zn(I) при 472.25, 481.04, 636.23 нм. Следует отметить, что в условиях нашего эксперимента эмиссионные линии атомов Zn (II) не наблюдаются. Кроме того, в спектре плазмы обнаружены линии при 228.78, 326.08, 615.15, 652.15, 668.98 нм, которые, вероятно, относятся к возбужденным частицам продуктов реакции типа $[-Zn-O-]^*$, и которые при осаждении на подложку становятся элементами начального структурообразования решетки. На подложках из *c*-сапфира были получены образцы тонких пленок

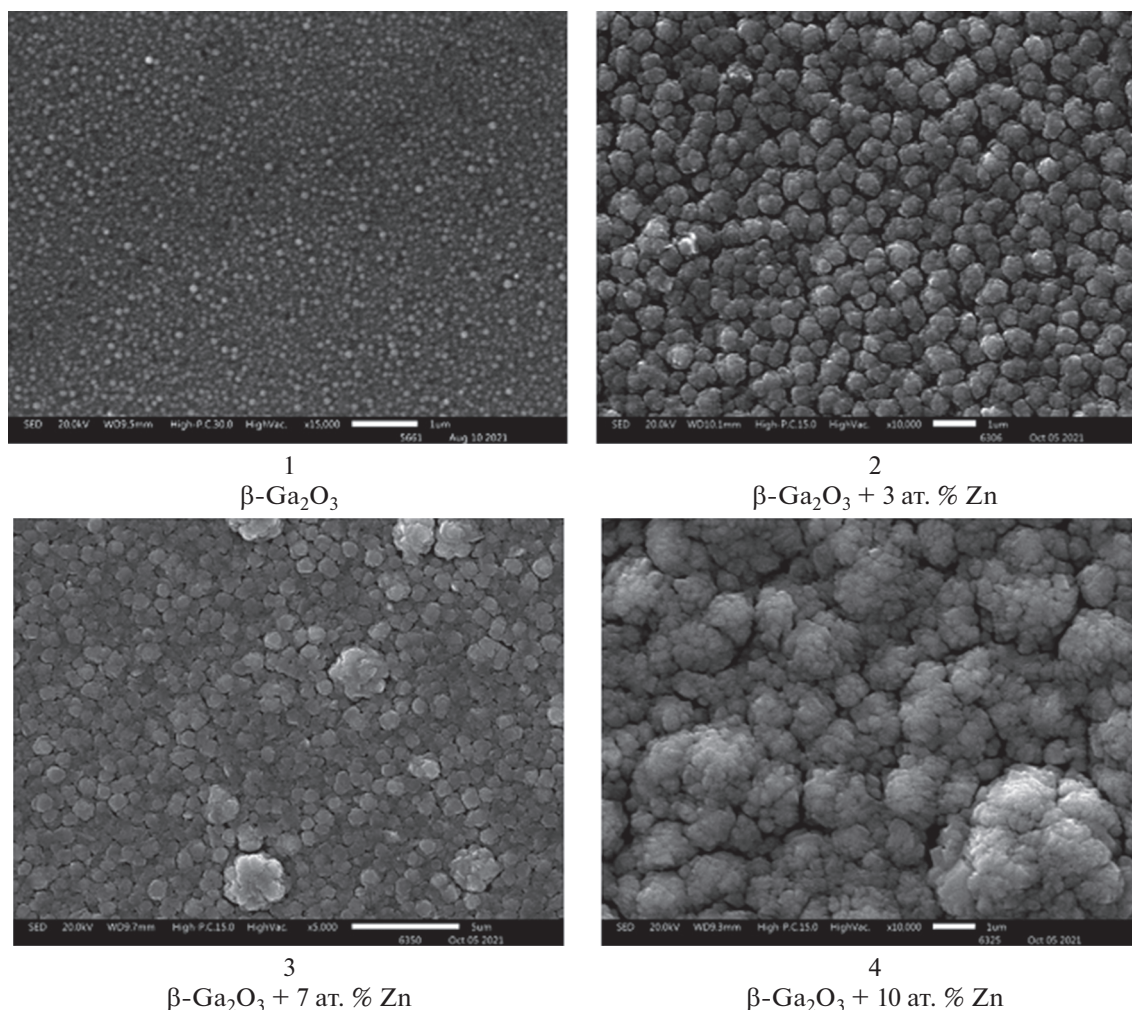


Рис. 3. Результаты СЭМ образцов пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных Zn.

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированные цинком, при этом содержание Zn варьировалось от 0 до 10 ат. %.

Образцы тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных цинком, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Как следует из данных, приведенных на рис. 3, внедрение цинка в оксид галлия и дальнейшее увеличение его содержания приводит к укрупнению структурных фрагментов, образующих поверхность.

Образцы тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных цинком были исследованы методом АСМ. Результаты представлены на рис. 4.

Представленные данные позволяют сделать вывод, что средняя арифметическая шероховатость поверхности R_a резко увеличивается примерно от

0.9 нм (образец 1) до 90 нм (образец 4), а шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам R_z — с 6.5 до 250 нм. Таким образом, легирование цинком приводит к ухудшению качества поверхности, что согласуется с данными СЭМ.

На рис. 5 показаны кривые рентгеновской дифракции нелегированной и легированных цинком пленок Ga_2O_3 . Для чистого оксида галлия (нижняя кривая) высокий дифракционный пик в области 38.4° относится к Брегговскому отражению от плоскости с индексами (-402) , а менее интенсивные рефлексы при 18.9° и 59.2° связаны с плоскостями (-201) и (-603) соответственно.

Это указывает на присутствие монокристаллической β -фазы оксида галлия с ориентацией (-201) на сапфировых подложках c -среза (PDF 00-043-1012). При легировании пленок цинком на дифракци-

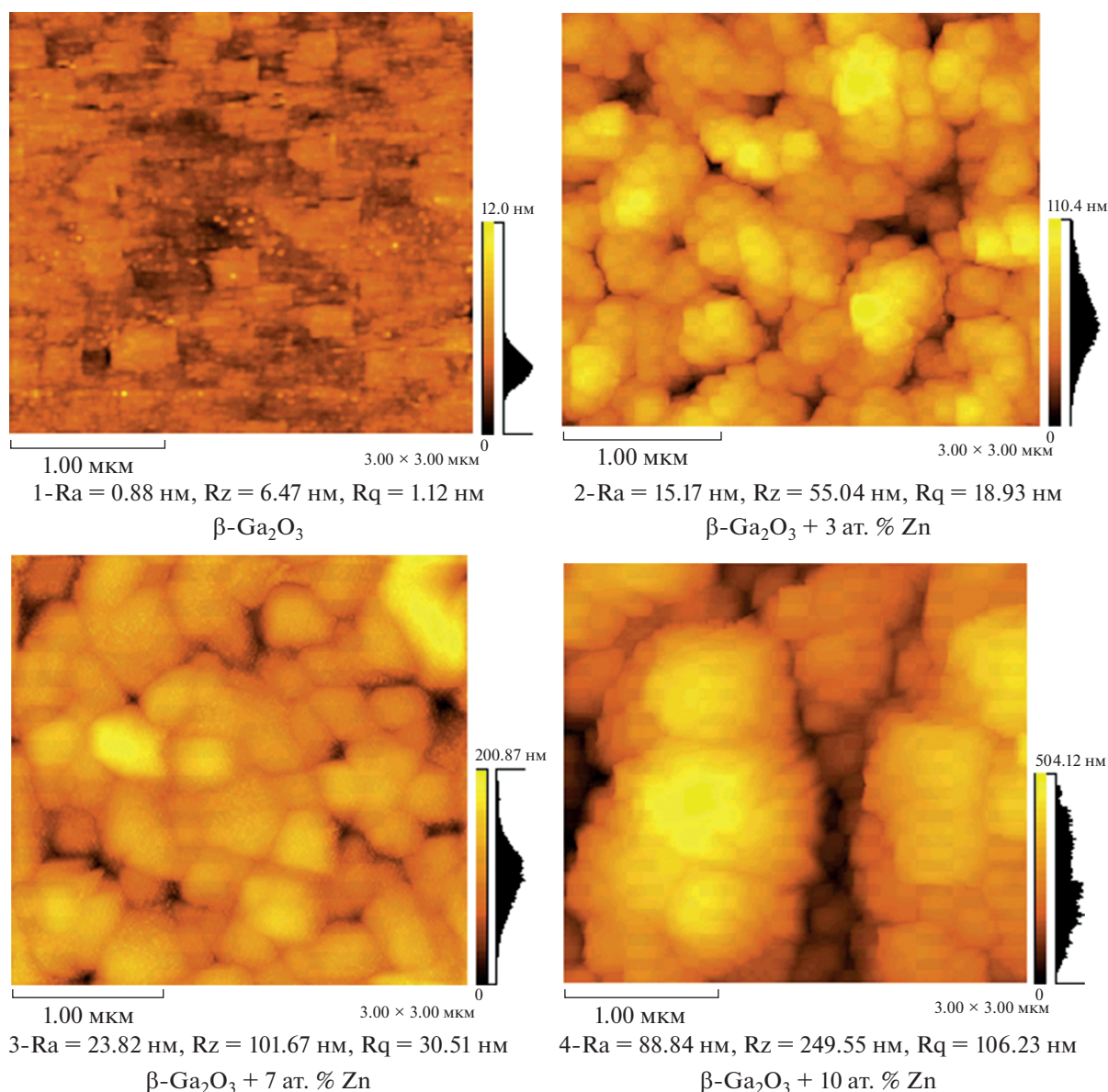


Рис. 4. Результаты исследования образцов тонких пленок β -Ga₂O₃, легированных цинком методом АСМ.

онных кривых появляется целый набор максимумов, относящихся к поликристаллическому β -Ga₂O₃. При этом преимущественная ориентация становится (111). К тому же с увеличением количества цинка возрастает интенсивность большинства пиков по отношению к максимальному рефлексу (111). Таким образом, введение цинка приводит к росту поликристаллических пленок оксида галлия, а рост его содержания – к повышению поликристалличности, что в свою очередь дает более крупные зерна на изображениях СЭМ и большую шероховатость на изображениях АСМ. Также можно заметить, что наблюдае-

мые дифракционные пики слегка смещаются в сторону меньших углов с увеличением концентрации цинка в пленках. Поскольку ионный радиус Zn^{2+} (0.74 Å) немного больше, чем радиус Ga^{3+} (0.62 Å), то включение цинка в β -Ga₂O₃, заменяющего галлий, приводит к увеличению постоянных решетки β -Ga₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом плазмохимического осаждения из газовой фазы получены тонкие пленки β -Ga₂O₃, легированные Zn до 10 ат. %. Материа-

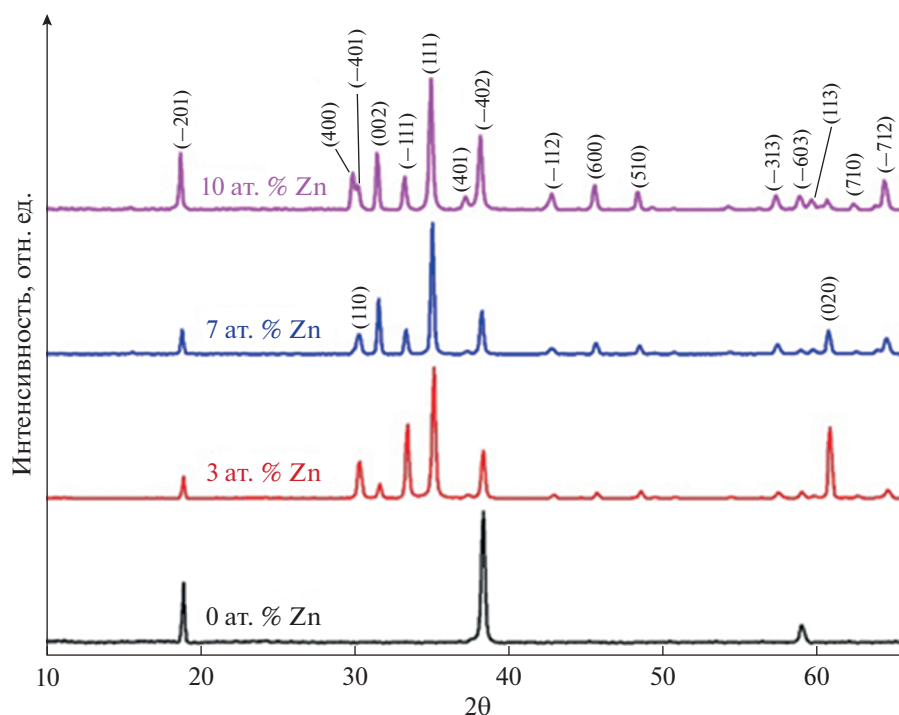


Рис. 5. Дифрактограммы пленок оксида галлия, легированных цинком с разной концентрацией легирования.

лы охарактеризованы методами АСМ, СЭМ и РФА. Показано, что морфология поверхности существенно меняется при увеличении содержания Zn в пленках. Внедрение цинка в оксид галлия и дальнейшее увеличение его содержания приводит к укрупнению структурных фрагментов, образующих поверхность, при этом шероховатость поверхности образцов Rz увеличивается с 6.5 до 250 нм. По результатам РФА введение цинка приводит к росту поликристаллических пленок оксида галлия, а рост его содержания — к повышению поликристаллическости.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peelaers H., Lyons J.L., Varley B., Van de Walle C.G. // *APL Mater.* 2019. V. 7. P. 022519.
2. Wang X.H., Zhang F.B., Saito K., Tanaka T., Nishio M., Guo Q.X. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. № 11. P. 1201.
3. Skachkov D., Lambrecht W.R.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. № 20. P. 202102.
4. Pearton S.J. et al. // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. № 1. P. 011301.
5. Higashiwaki M., Jessen G.H. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. № 6. P. 060401.
6. Mastro M.A., Kuramata A., Calkins J., Kim J., Ren F., Pearton S.J. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017. V. 6. № 5. P. 356.
7. Varley J.B., Weber J.R., Janotti A., Van de Walle C.G. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 14. P. 142106.
8. Wang X.H., Zhang F.B., Saito K., Tanaka T., Nishio M., Guo Q.X. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. № 11. P. 1201.
9. Wei Y. et al. // *Semicond.* 2012. V. 33. P. 073003.
10. Meng L. // Thesis. Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in the Graduate School of The Ohio State University. 2020.
11. Gu J.H., Lu Z., Long L., Zhong Z.Y., Yang C.Y., Hou J. // *Mater. Sci. Pol.* 2015. V. 33. P. 470.
12. Zhao H., Hu J., Chen S., Xie Q., He J. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 4. P. 5582.
13. Sowmya P., Kasturi V., Shivakumar G.K. // *Semiconductors.* 2012. V. 46. № 12. P. 1545.
14. Aleksandrova M., Ivanova T., Hamelmann F., Strijkova V., Gesheva K. // *Coatings.* 2020. V. 10. № 7. P. 650.
15. Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. № 1967. P. 012037.

16. *Mochalov L., Logunov A., Gogova D., Letnianshik A., Vorotyntsev V.* // Optical and Quantum Electronics. 2020. V. 52 № 12. P. 510.
17. *Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanova T., Yunin P., Pryakhina V., Vorotuntsev I., Malyshchev V., Polyakov A., Pearton S.J.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 073002.
18. *Mochalov L., Logunov A., Sazanova T., Kulikov A., Rafailov E.U., Zelentsov S.* // 22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON). 2020. P. 19991648.
19. *Logunov A., Mochalov L., Gogova D., Vorotyntsev V.* // International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON). 2019. P. 8840331.
20. *Mochalov L., Logunov A., Vorotyntsev V.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 258. P. 118001.
21. *Mochalov L., Logunov A., Kitnis A., Gogova D., Vorotyntsev V.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. P. 116446.