

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.9; 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

Преобразования фаз в процессе отжига пленок  $Ga_2O_3$

А. В. Осипов<sup>1</sup>✉, Ш. Ш. Шарофидинов<sup>2</sup>, А. В. Кремлева<sup>3</sup>, А. М. Смирнов<sup>3</sup>, Е. В. Осипова<sup>1</sup>,  
А. В. Кандаков<sup>1</sup>, С. А. Кукушкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт проблем машиноведения Российской академии наук»  
Большой проспект В.О., 61, Санкт-Петербург 199178, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»,  
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

<sup>3</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»,  
Кронверкский проспект, 49, Санкт-Петербург 197101, Российская Федерация

Аннотация

Разработана методика роста получения трех основных кристаллических фаз  $Ga_2O_3$ , а именно:  $\alpha$ -фазы,  $\epsilon$ -фазы и  $\beta$ -фазы методом хлоридной эпитаксии из пара (HVPE). Найдены температуры подложек и величины потоков прекурсоров при которых осаждается только  $\alpha$ -фаза, только  $\epsilon$ -фаза или только  $\beta$ -фаза. Обнаружено, что отжиг метастабильных  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -фаз приводит к совершенно разным результатам:  $\epsilon$ -фаза в результате отжига быстро переходит в стабильную  $\beta$ -фазу, тогда как  $\alpha$ -фаза при отжиге переходит в промежуточную аморфную фазу, после чего отслаивается и разрушается. Полученный результат объясняется тем, что реконструктивный фазовый переход из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу сопровождается слишком большим увеличением плотности (~10%), приводящим к огромным упругим напряжениям и, следовательно, увеличению высоты барьера фазового перехода.

**Ключевые слова:** реконструктивные фазовые переходы, оксид галлия, полиморфы, дифракция рентгеновских лучей, спектроскопическая эллипсометрия, рамановский спектр

**Источник финансирования:** А. В. Кремлева выполняла свою часть работы при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-79-00211).

**Для цитирования:** Осипов А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Кремлева А. В., Смирнов А. М., Осипова Е. В., Кандаков А. В., Кукушкин С. А. Преобразования фаз в процессе отжига пленок  $Ga_2O_3$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 557–563. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

**For citation:** Osipov A. V., Sharofidinov Sh. Sh., Kremleva A. V., Smirnov A. M., Osipova E. V., Kandakov A. V., Kukushkin S. A. Phase transformations during the annealing of  $Ga_2O_3$  films. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 557–563. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

✉ Осипов Андрей Викторович, e-mail: [andrey.v.osipov@gmail.com](mailto:andrey.v.osipov@gmail.com)

© Осипов А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Кремлева А. В., Смирнов А. М., Осипова Е. В., Кандаков А. В., Кукушкин С. А., 2023



## 1. Введение

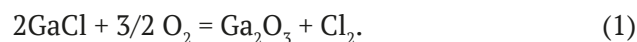
В последние годы проявляется огромный интерес к росту так называемых прозрачных проводников, которыми зачастую являются оксиды металлов, такие как оксид цинка ZnO, оксид магния MgO, оксид галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и некоторые другие оксиды [1]. Среди этих материалов особенно выделяется оксид галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2–4], который, во-первых, является полупроводником с большой шириной запрещенной зоны ~ 5 эВ, во-вторых, он имеет очень высокое напряжение пробоя ~ 8 МВ см<sup>-1</sup>, в-третьих, он легко легируется, что делает его очень перспективным для приложений микро- и оптоэлектроники. Кроме того, он легко смешивается с магнитным материалом Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что делает его перспективным для спинтроники. Еще одной важной особенностью Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является то, что он может находиться в нескольких кристаллических модификациях. Обзоры [2–4] указывают 5 фаз в качестве основных, а именно, стабильную β-фазу с моноклинной структурой C2/m и метастабильные ε-фазу с орторомбической структурой Pna2<sub>1</sub>, α-фазу с ромбоэдрической структурой R $\bar{3}$ c (структура корунда), δ-фазу с объёмно-центрированной кубической структурой Ia $\bar{3}$  и γ-фазу с кубической структурой Fd $\bar{3}$ m. Несмотря на достаточное большое количество метастабильных фаз, получить их крайне сложно, так как растет в основном лишь стабильная β-фаза. В настоящее время разработано достаточно большое количество методов роста Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это и различные технологии объемного роста Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и методы молекулярно-лучевой эпитаксии, и химическое осаждение из пара, а также методы хлорид-гидридной эпитаксии из пара [5–7]. При росте слоев Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве подложек используют, как правило, различные ориентации кристаллов сапфира Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбид кремния [8], а также кремний. Кремний, который используется достаточно часто, является не очень удачным выбором для роста Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поскольку он может проводить электрический ток и на нем Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растет значительно хуже. Во-первых, кремний плохо ориентирует растущие слои Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, во-вторых, кислород O<sub>2</sub> и вода H<sub>2</sub>O, используемые в качестве реагентов для получения Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вступают в реакцию с кремнием с образованием аморфного диоксида кремния SiO<sub>2</sub>, что еще более ухудшает эпитаксию Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому в настоящей работе в качестве подложек используется сапфир Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001).

Целью настоящей работы является изучение твердофазных превращений между различными

полиморфами Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [7] разработан способ получения трех основных фаз Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а именно, стабильной β-фазы, метастабильной α-фазы и метастабильной ε-фазы методом хлорид-гидридной эпитаксии на гибридных подложках SiC-3C/Si при различных температурах. В настоящей работе эти три фазы получены аналогичным методом, но на сапфире Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что особенно актуально для α-фазы, поскольку она имеет такую же структуру корунда, что и сапфир. В результате качество получаемых фаз существенно выше, что позволило исследовать различные оптические свойства фаз Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методами эллипсометрии и рамановской спектроскопии. Далее, метастабильные α-фаза и ε-фаза отжигались при различных температурах с целью перевода их в стабильную β-фазу. Все фазы подробно исследовались методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и спектральной эллипсометрии.

## 2. Экспериментальная часть

Для роста слоев Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовались стандартные подложки сапфира ориентации <0001>. Методом гидридной эпитаксии из пара (HVPE) выращивались слои Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет следующей химической реакции [7]:



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 3–5. Скорость осаждения Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определялась потоком HCl через источник галлия и зависела от температуры осаждения, которая изменялась в широком диапазоне 500–1000 °С. При общем потоке газа ~ 5 000 см<sup>3</sup>/мин скорость осаждения Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начиналась примерно от значений 0.4–0.5 мкм/мин при 500 °С и заканчивалась значениями 0.8–1.0 мкм/мин при 1000 °С [7]. Время осаждения выбиралось примерно 2–4 мин для того, чтобы получить слой Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной примерно ~ 2 мкм. После окончания роста подложка охлаждалась в потоке аргона до комнатной температуры. Результаты анализа по-

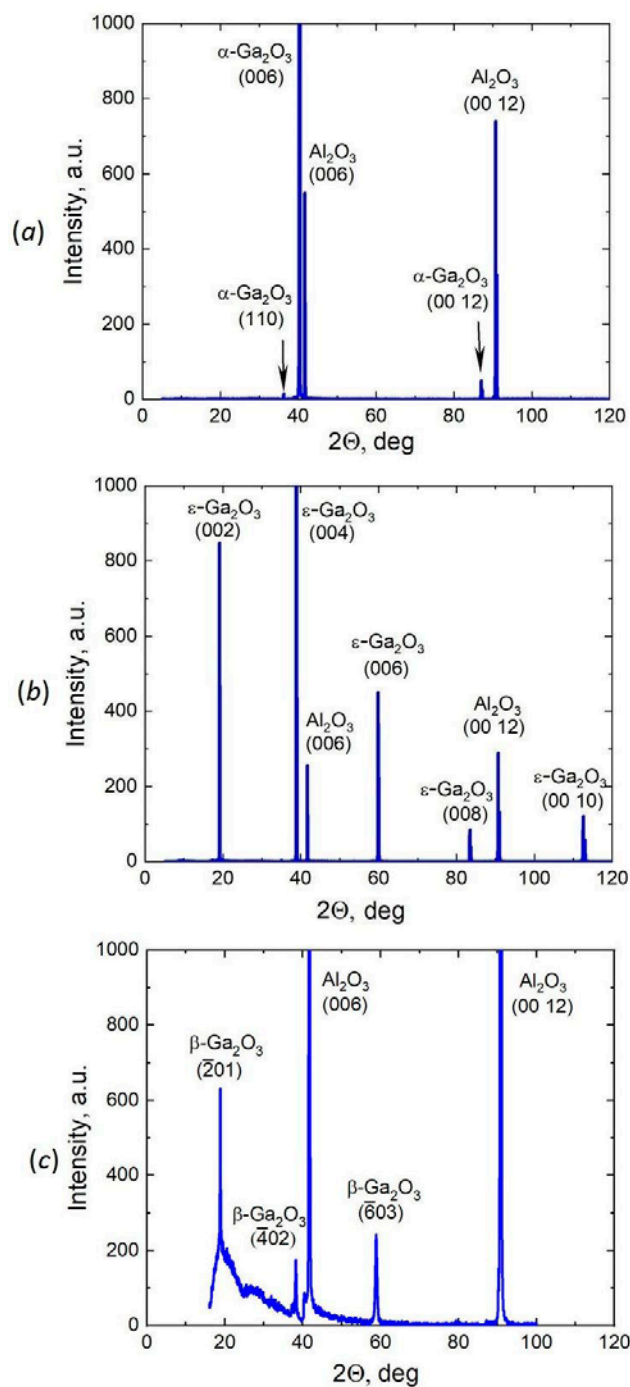
казали, что при различных температурах синтезируются различные фазы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температуре 800–1000 °C Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждался в стабильной β-фазе, как и в подавляющем большинстве других экспериментов [3, 4, 9]. При температуре синтеза 550–600 °C Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждался только в метастабильной ε-фазе. При температуре синтеза 500–520 °C Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждался только в метастабильной α-фазе. На рис. 1 представлены рентгенограммы трех образцов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) при температурах 510, 575, 900 °C соответственно. Отчетливо видно, что в первом случае Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждается в наиболее симметричной α-фазе с ромбоэдрической структурой R $\bar{3}c$ , во втором случае Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждается в наименее симметричной ε-фазе с орторомбической структурой Pna2<sub>1</sub>, а в третьем случае Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждается в стабильной β-фазе с моноклинной структурой C2/m.

### 3. Результаты и обсуждение

Зависимость диэлектрической проницаемости от энергии фотонов играет важную роль в оптических свойствах материалах [7], поэтому она была измерена у всех трех образцов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на эллипсометре M-2000D J. A. Woollam с вращающимся компенсатором, работающим в диапазоне 0.75–6.45 эВ. Измеренная зависимость представлена на рис. 2. В частности, по мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$ , связанной с поглощением света, можно заключить, что β-фаза сильнее всех поглощает свет и имеет наименьшую ширину запрещенной зоны. Наиболее симметричная α-фаза, напротив, является наиболее прозрачной и имеет наибольшую ширину запрещенной зоны. Наименее симметричная ε-фаза занимает промежуточное положение по прозрачности и ширине зоны (во всех трех случаях запрещенная зона не прямая). Полученный результат полностью согласуется с результатами расчетов методом квазичастиц (GW) [10].

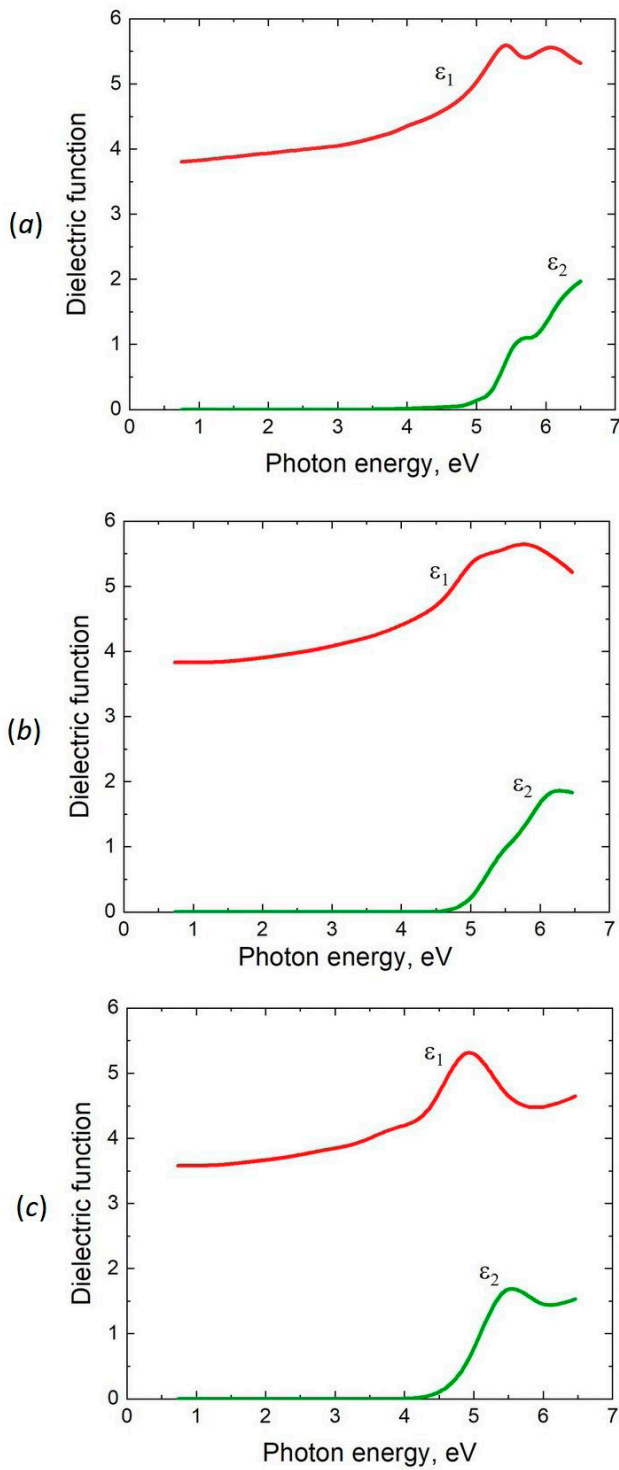
Рамановский спектр всех трех фаз, измеренный конфокальным рамановским микроскопом WiTec Alpha300R, представлен на рис. 3. Самые основные линии подписаны. Помимо линий, соответствующим фазам Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, присутствуют линии сапфира, поскольку на длине волны лазера 532 нм все фазы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прозрачны. Измеренные спектры очень хорошо соответствуют теоретическим спектрам, вычисленным методом функционала плотности (DFT) [7].

Далее образцы метастабильных α- и ε-фаз выдерживались в вакууме при различных тем-

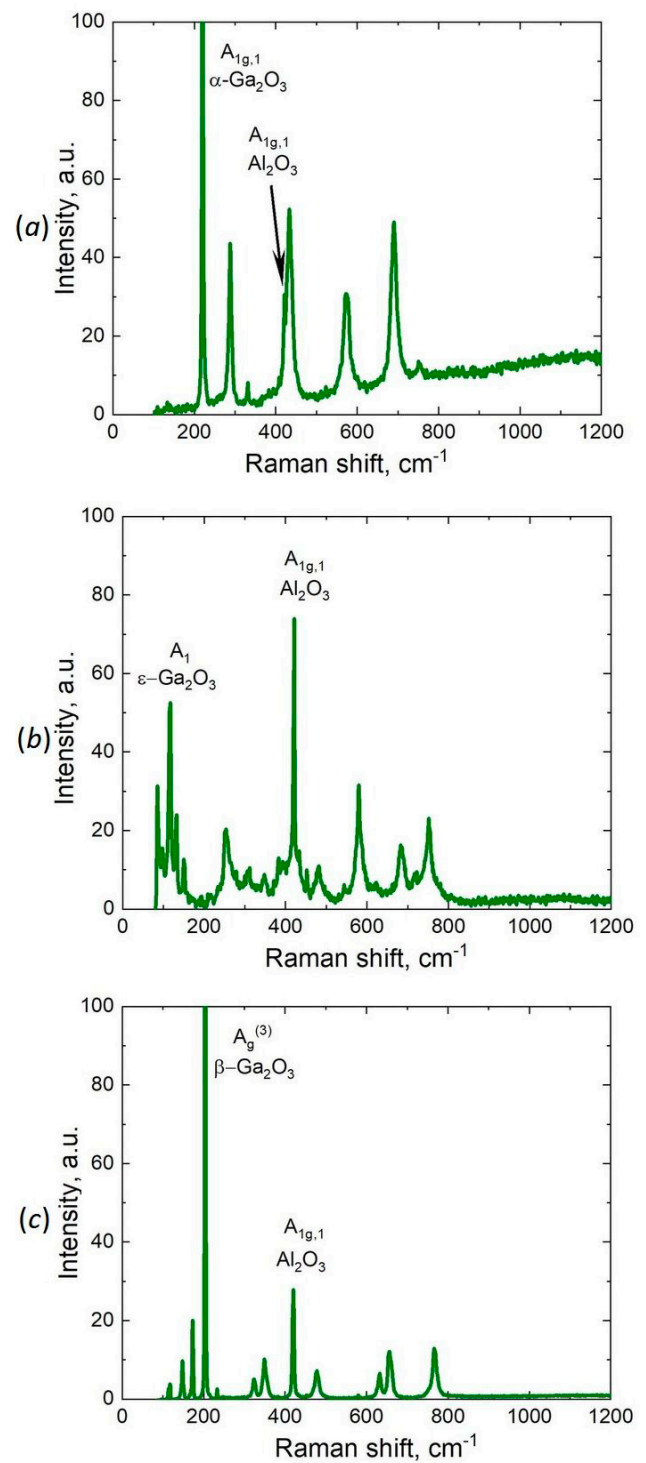


**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы трех образцов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенных на сапфире Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) при температурах 510 (а), 575 (б), 900 °C (с)

пературах от 650 до 950 °C. Время отжига варьировалось от 10 до 30 мин. Полученные образцы вновь исследовались методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, спектроскопической эллипсометрии. Результаты исследований таковы. Метастабильная ε-фаза уже за 10 мин переходит при отжиге в ста-



**Рис. 2.** Зависимость диэлектрической проницаемости трех образцов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенных на сапфире Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) при температурах 510 (а), 575 (б), 900 °С (с), от энергии фотонов.  $\epsilon_1$  — вещественная часть диэлектрической проницаемости,  $\epsilon_2$  — мнимая часть диэлектрической проницаемости



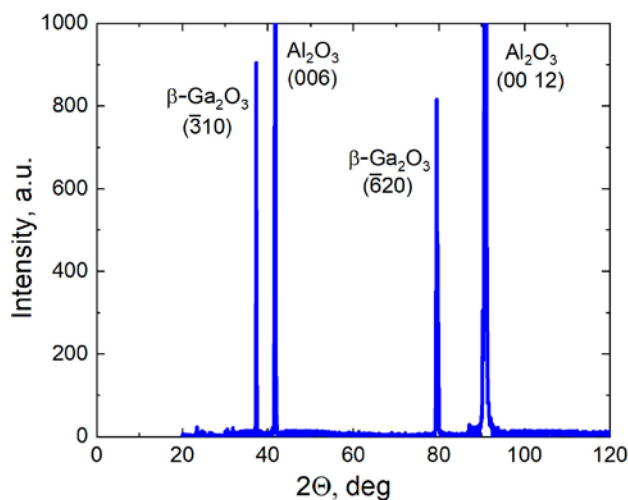
**Рис. 3.** Рамановский спектр трех образцов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенных на сапфире Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) при температурах 510 (а), 575 (б), 900 °С (с). Основные линии каждой фазы и сапфира подписаны



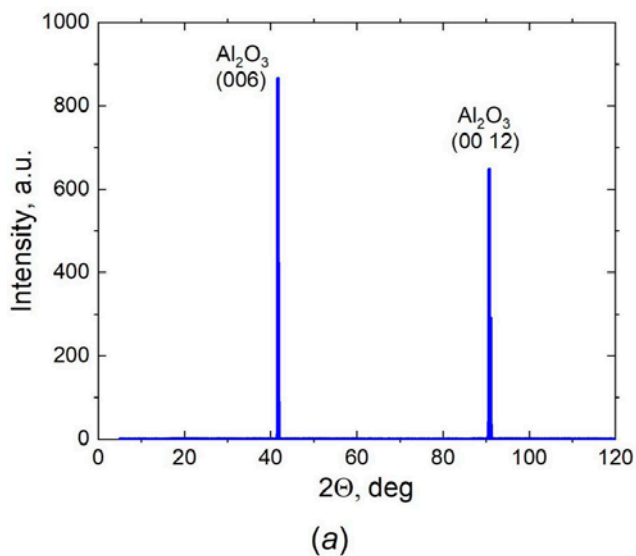
бильную β-фазу начиная с температуры 650 °С. На рис. 4 представлена рентгеновская дифрактограмма образца ε-фазы после отжига в течение 10 мин при 650 °С. При больших температурах и временах отжига результат не меняется. Интересно подчеркнуть, что после отжига ε-фаза перешла в β-фазу с ориентацией <310> (рис. 4), тогда как при непосредственном росте методом HVPE образовалась β-фаза с ориентацией <201> (рис. 1с). Совершенно иначе протекает отжиг метастабильной α-фазы. Пленка α-фазы становится шероховатой, растрескивается, но в стабильную β-фазу не переходит. Полное растрескивание с последующим осыпанием пленки при температуре 750 °С происходит примерно за 25 мин, а при температуре 850 °С – за 10 мин. Отжиг при температуре 650 °С в течение 30 мин также не приводит к появлению β-фазы. На рис. 5 приведены рентгеновская дифрактограмма и рамановский спектр образца α-фазы после отжига при температуре 750 °С в течение 15 мин т. е. непосредственно перед растрескиванием и осыпанием пленки. Видно, что из каких-либо кристаллических фаз присутствует только сапфир, т. е. материал подложки. Дифракция быстрых электронов данного образца также выявляет только аморфную фазу на поверхности. Провести эллипсометрический анализ данного образца невозможно из-за огромной шероховатости поверхности. Таким образом, можно заключить, что в результате отжига α-фазы образуется не кристаллическая β-фаза, а промежу-

точная аморфная фаза Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая в β-фазу так и не переходит.

Полученные результаты можно объяснить разницей в плотности фаз. Моделирование, проведенное методом функционала плотности [7], позволяет с высокой точностью определить значения плотности каждой фазы. Наименее плотной является стабильная β-фаза, ее плотность равна ρ<sub>β</sub> = 5.9 г/см<sup>3</sup>, наиболее плотной является самая симметричная α-фаза, ее плотность равна ρ<sub>α</sub> = 6.5 г/см<sup>3</sup>, ε-фаза имеет промежуточное значение плотности ρ<sub>ε</sub> = 6.05 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, ре-



**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма образца ε-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после отжига в течение 10 мин при 650 °С. Видно, что в результате отжига образовалась β-фаза с ориентацией <310>



**Рис. 5.** Рентгеновская дифрактограмма (а) и рамановский спектр (б) образца α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после отжига при температуре 750 °С в течение 15 мин. Видно, что из кристаллических фаз присутствует только сапфир Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

конструктивный фазовый переход из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу сопровождается незначительным увеличением объема порядка 2.5 %. Поэтому он приводит лишь к слабому, почти незаметному растрескиванию пленки, которое сопровождается изменением фаз. Реконструктивный фазовый переход из  $\varepsilon$ - в  $\beta$ -фазу сопровождается уже значительным увеличением объема порядка 10 %. Такое увеличение не может осуществиться, так как возникающие упругие напряжения резко увеличивают величину барьера фазового перехода. В результате образуется промежуточная аморфная фаза, очевидно, с промежуточным значением плотности, после чего пленка разрушается.

#### 4. Выводы

Показано, что реконструктивные фазовые переходы в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стабильную и наименее плотную  $\beta$ -фазу протекают совершенно по-разному. Переход из  $\varepsilon$ -фазы в  $\beta$ -фазу с уменьшением плотности на 2.5 % протекает достаточно легко и быстро уже при температуре 650 °С. Переход из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу с уменьшением плотности на 10 % протекает гораздо сложнее. Под действием огромных упругих напряжений переход осуществляется лишь в промежуточную аморфную фазу, после чего образец разрушается, так и не перейдя в стабильную  $\beta$ -фазу. Таким образом, в настоящей работе делается вывод о том, что в реконструктивных фазовых переходах упругие напряжения играют определяющую роль, увеличивая высоту барьера нуклеации. При слишком большом увеличении объема превращение может вообще не произойти.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

1. Tsao J. Y., Chowdhury S., Hollis M. A., ... Simmons J. A. Ultrawide-bandgap semiconductors: research opportunities and challenges. *Advanced Electronic Materials*. 2018;4(1): 1600501. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600501>
2. Jamwal N. S., Kiani A. Gallium oxide nanostructures: A review of synthesis, properties and applications. *Nanomaterials (Basel)*. 2022;12: 2061. <https://doi.org/10.3390/nano12122061>

3. Pearton S. J., Yang J., Cary P. H., Ren F., Kim, J., Tadjer M. J., Mastro M. A. A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews* 2018;5(1): 011301, <https://doi.org/10.1063/1.5006941>

4. Stepanov S. I.; Nikolaev V.; Bougrov V. E.; Romanov A. Gallium oxide: properties and applications – A review. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2016;44: 63–86. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26987785>

5. Nomura K., Goto K., Togashi R., ... Koukitsu A. Thermodynamic study of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth by halide vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 2014;405: 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.06.051>

6. Osipov A. V., Grashchenko A. S., Kukushkin S. A., Nikolaev V. I., Osipova E. V., Pechnikov A. I., Soshnikov I. P. Structural and elastoplastic properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on hybrid SiC/Si substrates. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. 2018;30(5): 1059–68. <https://doi.org/10.1007/s00161-018-0662-6>

7. Osipov A. V., Sharofidinov, S. S., Osipova E. V., Kandakov A. V., Ivanov A. Y., Kukushkin S. A. Growth and optical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers of different crystalline modifications. *Coatings*. 2022;12(12): 1802. <https://doi.org/10.3390/coatings12121802>

8. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014;47(31): 313001 <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>

9. Fiedler A., Schewski R., Galazka Z., Irmscher K. Static dielectric constant of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> perpendicular to the principal planes (100), (010), and (001). *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019;8(7): Q3083. <https://doi.org/10.1149/2.0201907jss>

10. Furthmüller J., Bechstedt F. Quasiparticle bands and spectra of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs. *Physical Review B*. 2016;93(11): 115204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115204>

#### Информация об авторах

Осипов Андрей Викторович, д. ф.-м. н., гл. н. с. лаборатории структурных и фазовых превращений Института проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2911-7806>  
andrey.v.osipov@gmail.com

Шарофидинов Шукрилло Шамсидинович, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории физики полупроводниковых приборов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0354-5981>  
shukrillo71@mail.ru

*Кремлева Арина Валерьевна*, к. ф.-м. н., доцент Института перспективных систем передачи данных, Национальный исследовательский университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7045-0918>  
avkremleva@itmo.ru

*Смирнов Андрей Михайлович*, к. ф.-м. н., доцент Института перспективных систем передачи данных, Национальный исследовательский университет, ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7962-6481>  
smirnov.mech@gmail.com

*Осипова Елена Владимировна*, к. ф.-м.-н., с. н. с. лаборатории моделирования волновых процессов, Институт проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1292-5871>  
elena.vl.osipova@gmail.com

*Кандаков Андрей Вениаминович*, н. с. лаборатории структурных и фазовых превращений Института Проблем Машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4335-3378>  
andrey.v.kandakov@gmail.com

*Кукушкин Сергей Арсеньевич*, д. ф.-м. н., г. н. с., профессор, заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах, институт проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2973-8645>  
sergey.a.kukushkin@gmail.com

*Поступила в редакцию 28.04.2023; одобрена после рецензирования 02.05.2023; принята к публикации 15.09.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.*