

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Dd, 61.72.Ff, 68.37.Ps, 68.55.J-, 68.55.Nq, 81.15.Cd

Вплив умов одержання на структуру та морфологію поверхні тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ й $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$

О. М. Бордун, Б. О. Бордун, І. Й. Кухарський, І. І. Медвідь,
О. Я. Мильо, М. В. Партика, Д. С. Леонов*

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна
*Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

Досліджено структуру, фазовий склад і морфологію поверхні тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$, одержаних методом високочастотного йонно-плазмового розпорошення у різних атмосферах термооброблення. Показано, що процеси спікання та росту кристалітів істотніше проявляються у плівках $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$, порівняно з плівками $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

The structure, phase composition, and surface morphology of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ films obtained by high-frequency ion-plasma sputtering in different atmospheres of heat treatment are investigated. As shown, the processes of sintering and growth of crystallites are taking place more considerably in $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ films as compared with $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films.

Исследована структура, фазовый состав и морфология поверхности тонких плёнок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$, полученных методом высокочастотного ионно-плазменного распыления в различных атмосферах термообработки. Показано, что процессы спекания и роста кристаллитов более существенно проявляются в плёнках $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ по сравнению с плёнками $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Ключові слова: оксид галію, тонкі плівки, кристаліт.

Key words: gallium oxide, thin films, crystallite.

Ключевые слова: окись галлия, тонкие плёнки, кристаллит.

(Отримано 6 грудня 2018 р.)

1. ВСТУП

На даний час інтерес до металооксидних матеріалів зумовлений необхідністю пошуку нових функціональних середовищ в оптоелектроніці, які використовуються при створенні дисплеїв, сцинтиляторів, засобів для запису та візуалізації інформації. В цьому плані широке застосування у якості тонкоплівкових матеріалів набувають плівки на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, які є перспективними для люмінесцентних дисплеїв, польових транзисторів, газових сенсорів і електрод, прозорих в УФ-області [1–5]. В загальному, оптичні та електричні характеристики тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ визначаються методами їх одержання, режимами нанесення і технологією оброблення, а також введенням домішок, які здатні цілеспрямовано змінювати спектрально-люмінесцентні й електрофізичні властивості цих плівок. З цією метою в роботі досліджені тонкі плівки з хемічним складом $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$, у яких частину йонів Ga^{3+} було заміщено ізовалентними йонами Y^{3+} , що не вимагало локальної компенсації електричного заряду. Таке заміщення зумовлене тим, що плівки Y_2O_3 є також доволі перспективними з точки зору їх використання в оптоелектронній і люмінесцентній техніці [6–8] і уможлиблює ліпше дослідити центри люмінесценції у тонких плівках на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, оскільки ефективність люмінесценції в цих плівках у значній мірі визначається особливостями рекомбінаційних процесів, зумовлених, як правило, центрами свічення дефектного походження. Крім того, питання про фізичні властивості тонких плівок ускладнюється тим, що плівки не завжди мають досконалу структуру і можуть бути аморфними або полікристалічними, містити включення інших фаз. Одержання потрібних і стабільних відтворюваних властивостей полікристалічних плівок додатково ускладнюється наявністю міжзеренних меж (МЗМ). Взагалі-то, фізичні властивості полікристалічних тонких плівок визначаються в значній мірі не тільки властивостями матеріалу, але й енергетичними рівнями, які виникають через наявність МЗМ. Це і зумовило структурні дослідження тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$, яких наведено в даній роботі. Плівки одержано методом височастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення, який є оптимальним для одержання однорідних напівпровідникових і діелектричних плівок.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ товщиною у 0,2–0,8 мкм було одержано ВЧ-йонно-плазмовим розпорошенням на підкладках із топленого кварцу $\nu\text{-SiO}_2$. ВЧ-розпорошення проводилося в атмосфері аргону у системі з використанням магнетного по-

ля зовнішніх соленоїдів для компресії та додаткової йонізації плазмового стовпа. Після нанесення плівок здійснювалось їх термооброблення в кисні або аргоні при 1000–1100°C, а також у водні при 600–650°C.

Методом рентгенодифракційної аналізи (Shimadzu XDR-600) досліджувалася структура та фазовий склад одержаних плівок після відпалу у різних атмосферах. Морфологія поверхні плівок досліджувалася за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) 'Solver P47 PRO'. Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні здійснювались за допомогою програмного пакету 'Image Analysis 2'.

За допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD WCa Energy 350 виконано елементну аналізу зразків у декількох точках на поверхні плівок. Розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонентів в одержаних плівках їхньому процентному вмісту у сполучі $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Характерні дифрактограми одержаних плівок Ga_2O_3 наведено на рис. 1. Згідно з даними рентгенівської дифракційної аналізи, для одержаних плівок $\beta-Ga_2O_3$ характерна полікристалічна структура, яка відрізняється залежно від способу термооброблення плівок. Результати свідчать про те, що при відпалі у кисні переважна орієнтація кристалітів β -фази спостерігається у площинах (400), (002), (111) і (512).

При відпалі в аргоні також переважає орієнтація кристалітів у площинах (400), (002), (111) і (512), але має місце відносне зменшення орієнтації в площині (400), збільшення в площині (111) і ріст орієнтації у новій площині (113). Для плівок, відпалених у водні, спостерігається слабозвинута структура дифракційного спектру, у якому також переважають рефлекси від площин (400), (002) і (512). На дифрактограмах не виявлено рефлексів, які б не відповідали Ga_2O_3 , тобто не виявлено наявності інших фаз. При цьому всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової групи $C2/m (C_{2h}^3)$, що свідчить про моноклінну структуру одержаних плівок, тобто про наявність плівок $\beta-Ga_2O_3$.

Характерні дифрактограми тонких плівок $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ наведено на рис. 2. Їх аналіза показує, що структура даних плівок також відповідає моноклінній кристалічній структурі $\beta-Ga_2O_3$.

Результати свідчать про те, що при відпалі у кисні переважна орієнтація плівок спостерігається у площинах (110), (002), (111) і (512). При відпалі в аргоні переважає орієнтація плівок у площинах (002) і (111) і має місце відносне зменшення орієнтації у

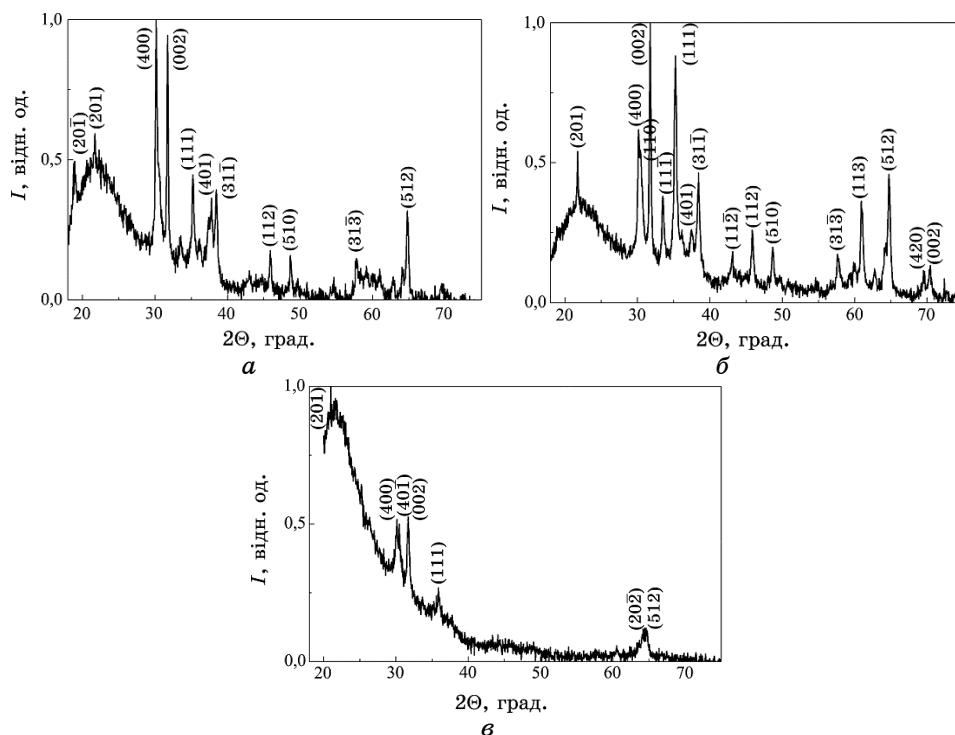


Рис. 1. Дифрактограма (при $\text{CuK}\alpha$ -опроміненні) тонких плівок Ga_2O_3 , одержаних ВЧ-йонно-плазмовим розпорошенням, після термооброблення в атмосфері кисню (а), аргону (б) при 1000°C і водню при 600°C (в).¹

площинах (110) і (512). Для плівок відпалених у водні, спостерігається перерозподіл одержаних рефлексів і орієнтація таких плівок переважає в площинах (201), $(31\bar{1})$, $(40\bar{3})$ і $(31\bar{3})$. Окрім появи найбільш інтенсивного рефлексу від площини (201), який є характерним для структури $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, на дифрактограмі спостерігається рефлекс від площини (321) , який є характерним для $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [9]. Це свідчить про те, що в тонких плівках $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$, крім основної структурної фази $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, може спостерігатися при відпалі у водні наявність фази ітрій-галійового гранату $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Це досить добре узгоджується із результатами досліджень діаграми стану системи $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [10], де встановлено, що при вмісті у такій системі більше 65 мол.% Ga_2O_3 утворюється сукупність Ga_2O_3 і $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

У цій же роботі [10] встановлено, що при вмісті, щонайменше до 1,8 мол.% Y_2O_3 в такій системі спостерігається тільки структура Ga_2O_3 . Зміну структури виявлено при наявності більше 23,6 мол.% Y_2O_3 . Таким чином, одержані нами результати дають мо-

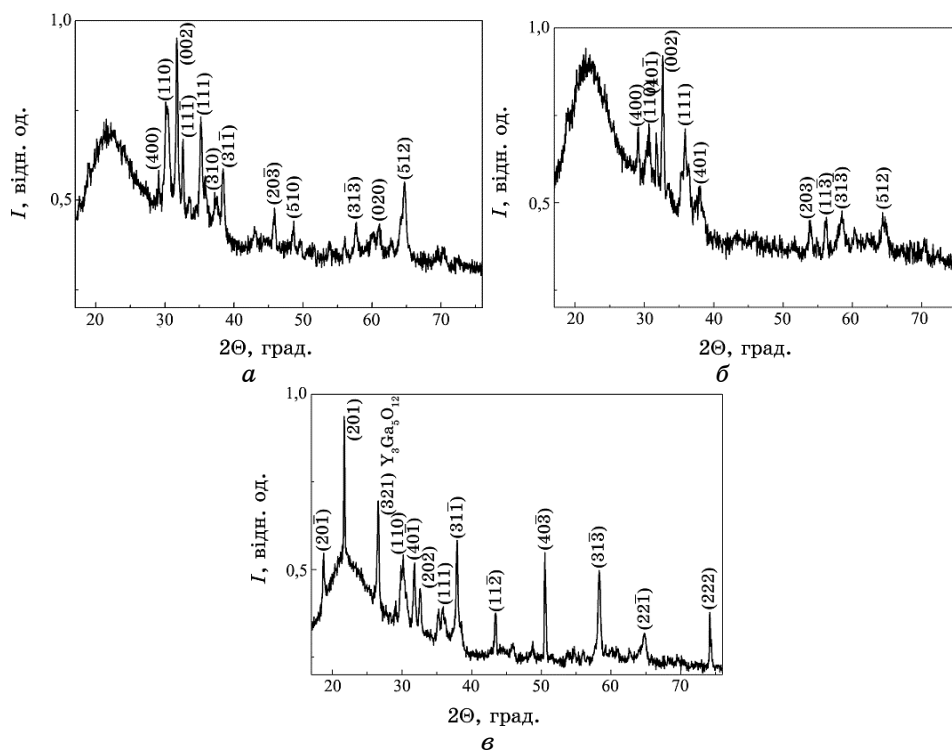


Рис. 2. Дифрактограма (при $\text{CuK}\alpha$ -опроміненні) тонких плівок $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$, одержаних ВЧ-йонно-плазмовим розпорощенням, після термооброблення в атмосфері кисню (а), аргону (б) при 1000°C і водню при 600°C (в).²

живість стверджувати, що в тонких плівках $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ після відпалу у кисні й аргоні їхня структура відповідає структурі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, а при відновленні у водні у плівках спостерігається наявність фази $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Мікрофотографії поверхні плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, одержані за допомогою АСМ, наведено на рис. 3. Діаметер зерен на поверхні плівки без термооброблення в середньому рівний 30 нм (рис. 3, а), середня шерсткість поверхні плівки становить близько 7 нм (рис. 3, б). Оброблення в атмосфері, наприклад кисню, приводить до зростання розміру зерен за рахунок процесів їх росту та спікання, а їхній середній діаметер збільшується до 45 нм (рис. 3, в). Шерсткість поверхні плівок після відпалу зростає більш ніж у 2 рази, в середньому до 15 нм (рис. 3, г). В загальному було встановлено, що відпал тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в аргоні, кисні чи водні при високій температурі приводить до зростання розмірів зерен і появи нового, шерсткішого рельєфу поверхні плівок.

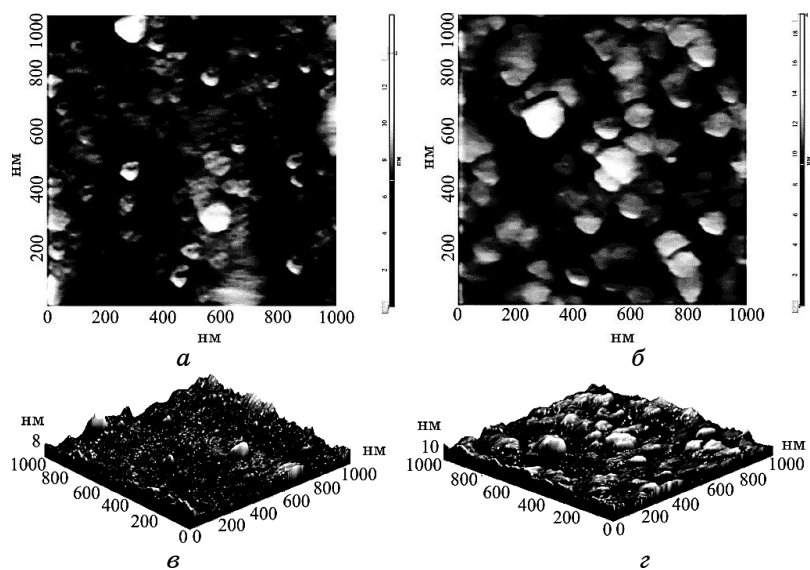


Рис. 3. Зображення морфології поверхні тонкої плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ без термооброблення (*a, б*) і після термооброблення в атмосфері кисню при 1000°C (*в, г*). Зображення *a* і *в* — двовимірні, *б* і *г* — тривимірні.³

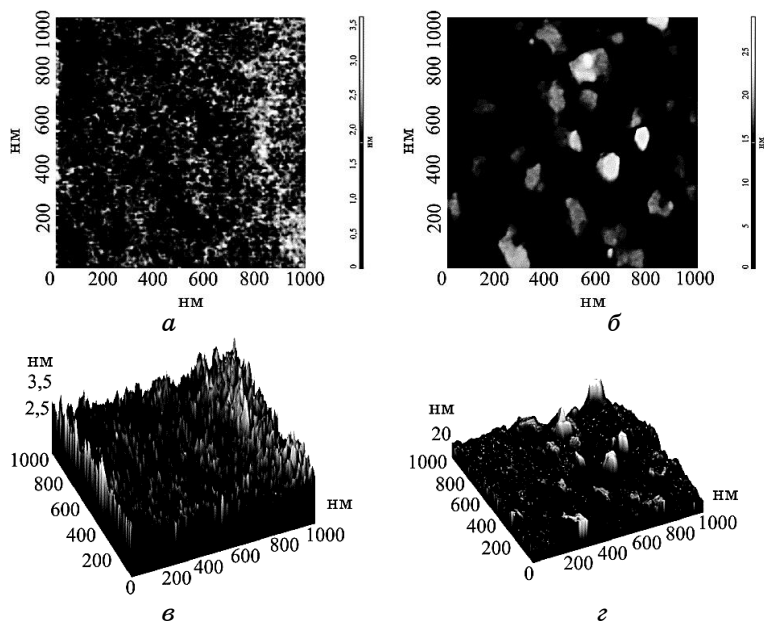


Рис. 4. Зображення морфології поверхні тонкої плівки $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ без термооброблення (*a, б*) і після термооброблення в атмосфері кисню при 1000°C (*в, г*). Зображення *a* і *в* — двовимірні, *б* і *г* — тривимірні.⁴

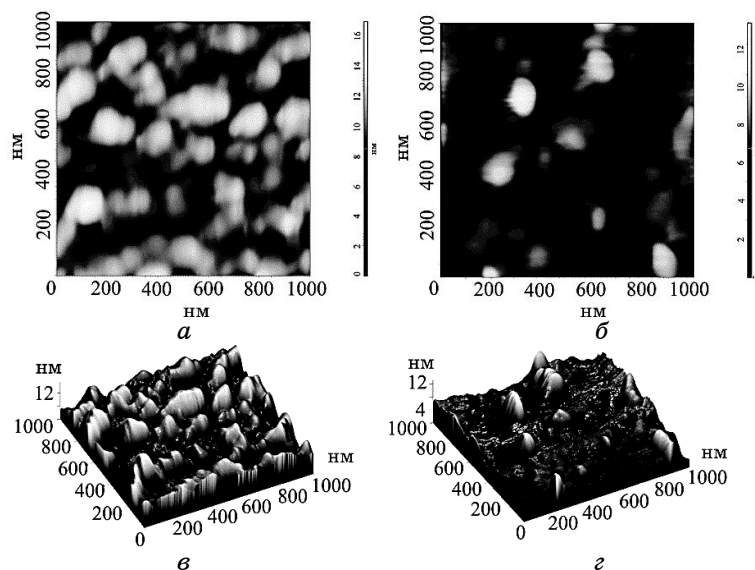


Рис. 5. Зображення морфології поверхні тонкої плівки $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ після термооброблення в атмосфері аргону при $1000^\circ C$ (*a, б*) і атмосфері водню при $600^\circ C$ (*в, г*). Зображення *a* і *в* — двовимірні, *б* і *г* — тривимірні.⁵

Подібна ситуація спостерігається і в тонких плівках $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ (рис. 4 і рис. 5). Діаметр зерен на поверхні плівки $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ без термооброблення в середньому рівний 16 нм (рис. 4, *a*), а середня шерсткість поверхні плівки становить близько 2 нм (рис. 4, *б*). Термооброблення даних плівок у різних атмосферах більш суттєво ніж у плівках $\beta-Ga_2O_3$ впливає на ріст кристалічних зерен і на шерсткість поверхні плівок. Зокрема, термооброблення, наприклад в атмосфері кисню, приводить до збільшення середнього діаметра зерен до 55 нм (рис. 4, *в*) і середньої шерсткості поверхні плівки до 16 нм (рис. 4, *г*).

Термооброблення у водні збільшує середні розміри зерен на поверхні плівки $(Y_{0,06}Ga_{0,94})_2O_3$ до 75 нм (рис. 5, *в*), а термооброблення в аргоні — до 110 нм (рис. 5, *a*). При цьому середня шерсткість поверхні плівок зростає до 7 нм (рис. 5, *г*) та до 12 нм (рис. 5, *б*) відповідно.

Одержані результати, визначені за даними АСМ, наведено у табл. Вони свідчать, що при ВЧ-йонно-плазмовому розпорошенні введення у тонку плівку $\beta-Ga_2O_3$ 6% Y_2O_3 приводить до істотного зменшення розмірів зерен, які формують плівку і особливо до зменшення шерсткості поверхні плівки. При цьому, в процесі термооброблення у різних атмосферах процеси спікання та росту

ТАБЛИЦЯ. Середні діаметри зерен і шерсткість поверхні тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$.⁶

Плівка	Атмосфера термооброблення	Середній діаметер зерна D , нм	Середня шерсткість поверхні Z , нм
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	без термооброблення	30	7
$(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$	без термооброблення	16	2
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	кисень	45	15
$(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$	кисень	55	16
$(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$	аргон	110	12
$(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$	водень	75	7

зерен більш істотно проявляються у плівках $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$. Наприклад, відпал у кисневій атмосфері при 1000°C приводить до збільшення розміру середнього діаметра зерна в тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ від 30 до 45 нм, тобто до зростання у 1,5 рази. В той же час, такий відпал у плівках $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ збільшує середній розмір зерен на поверхні плівки від 16 до 55 нм, тобто майже у 3,5 рази.

4. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показують, що при ВЧ-йонно-плазмовому напорошенні тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ в атмосфері аргону з наступним відпалом у атмосфері кисню, аргону чи водню формуються плівки полікристалічної структури, яка відповідає моноклінній модифікації $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Свіжонанесені плівки $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ мають менші середні діаметри зерен і шерсткість поверхні відносно плівок Ga_2O_3 . При цьому в процесі термооброблення процеси спікання та росту кристалічних зерен істотніше проявляються у тонких плівках $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ відносно тонких плівок Ga_2O_3 .

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. Jin, S. Park, H. Kim, and C. Lee, *Sensors and Actuators B*, **161**, No. 1: 223 (2012).
2. K. H. Choi and H. C. Kang, *Materials Letters*, **123**: 160 (2014).
3. J.-T. Yan and C.-T. Lee, *Sensors and Actuators B*, **143**, No. 1: 192 (2009).
4. L. Kong, J. Ma, C. Luan, W. Mi, and Yu Lv, *Thin Solid Films*, **520**, No. 13: 4270 (2012).
5. K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **92**,

- No. 20: 201914 (2008).
6. C. Shang, X. Shang, Y. Qu, and M. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **501**, Nos. 4–6: 480 (2010).
 7. P. Packiyaraj and P. Thangadurai, *J. Lumin.*, **145**: 997 (2014).
 8. O. M. Bordun, I. M. Bordun, and S. S. Novosad, *J. Appl. Spectrosc.*, **62**, No. 6: 1060 (1995).
 9. A. Yousif, H. C. Swart, and O. M. Ntwaeaborwa, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, No. 17: 6495 (2012).
 10. V. F. Popova, A. G. Petrosyan, E. A. Tugova, D. P. Romanov, and V. V. Gusarov, *Russian J. Inorganic Chem.*, **54**, No. 4: 624 (2009).

*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
79005 Lviv, Ukraine*

**Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
04070 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** X-ray diffraction (at CuK_α -radiation) of thin Ga_2O_3 films obtained by RF ion-plasma sputtering after annealing in oxygen atmosphere (*a*), argon (*b*) at 1000°C , and hydrogen at 600°C (*c*).

² **Fig. 2.** X-ray diffraction (at CuK_α -radiation) of thin $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ films obtained by RF ion-plasma sputtering after annealing in oxygen atmosphere (*a*), argon (*b*) at 1000°C , and hydrogen at 600°C (*c*).

³ **Fig. 3.** SEM micrographs of surface of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films without annealing (*a*, *b*) and after annealing in oxygen atmosphere at 1000°C (*c*, *d*). Images *a* and *c* are two-dimensional, and *b* and *d* are three-dimensional.

⁴ **Fig. 4.** SEM micrographs of surface of thin $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ films without annealing (*a*, *b*) and after annealing in oxygen atmosphere at 1000°C (*c*, *d*). Images *a* and *c* are two-dimensional, and *b* and *d* are three-dimensional.

⁵ **Fig. 5.** SEM micrographs of surface of thin $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ films after annealing in argon atmosphere at 1000°C (*a*, *b*) and hydrogen atmosphere at 650°C (*c*, *d*). Images *a* and *c* are two-dimensional, and *b* and *d* are three-dimensional.

⁶ **TABLE.** Average grain diameters and surface roughness of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ films.