

Елементно-фазові та структурні дослідження полікристалічних поверхонь сполук системи $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

П.В. Галій^{1*}, В.І. Васильців¹, А.П. Лучечко¹, П. Мазур², Т.М. Ненчук¹, О.В. Цветкова¹, І.Р. Яровець¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

² Institute of Experimental Physics, University of Wroclaw, 9, pl. Max Born, 50-204 Wroclaw, Poland

(Одержано 08.07.2018, у відредагованій формі – 22.10.2018, опубліковано online 29.10.2019)

У роботі методом високотемпературного твердофазного синтезу одержані полікристалічні напівпровідникові матеріали (ПНМ) системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Експерименти показали, що ефективність синтезу у системі $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ залежить від способу отримання вихідних сполук. Дослідження поверхонь одержаних ПНМ на предмет можливого їх використання у електронних пристроях, що працюють на ефекті поля та на бар'єрах Шоткі для яких міжфазові межі метал/напівпровідник, метал/діелектрик/напівпровідник та їх характеристики відіграють вирішальну роль. Зокрема, особливо, елементно-фазовий склад та шорсткість поверхонь ПНМ, які досліджувались адекватним набором експериментальних методів – дифракції повільних електронів (ДПЕ), X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС) та атомно-силової мікроскопії (АСМ). Результати дослідження поверхонь ПНМ системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ порівнюються з результатами для поверхонь сколювання монокристалічних $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і вказують на те, що поверхня ПНМ є цілком придатною для виготовлення напівпровідникових, керованих електричним полем, пристроїв метал/напівпровідник, метал/діелектрик/напівпровідник з металевим керуючим електродом, за умови вибору відносно гладких ділянок на поверхні ПНМ.

Ключові слова: Високотемпературний твердофазовий синтез, X-променева фотоелектронна спектроскопія, Елементно-фазовий склад, Топографія, Атомна силова мікроскопія поверхонь.

DOI: 10.21272/jnep.10(5).05039

PACS numbers: 68.47.Fg; 68.37.Ps; 82.80.Pv

1. ВСТУП

Кристалічний оксид галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ належить до прозорих в ультрафіолетовій та видимій ділянці спектру широкозонних напівпровідників з шириною зони заборонених енергій, що залежить від ступеня легування і її мінімальні значення сягають 4,12 еВ [1]. Він є перспективним напівпровідниковим матеріалом для використання в оптоелектронних пристроях, що працюють у далекій ультрафіолетовій ділянці спектра [2] та для високовольтних і потужних дискретних електронних пристроїв – діодів, транзисторів високострумової електроніки [2-5].

Експериментальні й технологічні дослідження оксиду галію особливо активізувались в останні роки. Отримано високоякісні монокристали з контрольованою високою та низькою електропровідністю, що досягається легуванням, і виготовлено на їх основі потужні силові транзистори та фотодіоди [6], у яких інтерфейси метал/напівпровідник та метал/оксид/напівпровідник відіграють важливу роль. На основі оксиду галію виготовлено електронні багатошарові системи, потік носіїв заряду у яких керується електричним полем – польові транзистори метал/напівпровідник (МН) [3], метал/оксид/напівпровідник (МОН) [4] та діоди МН на бар'єрі Шоткі [5].

Нелеговані кристали $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ є напівпровідниками *n*-типу провідності. У роботі [7] висока електропровідність $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ пов'язувалася з неглибокими донорними енергетичними рівнями, утвореними кисневими вакансіями. Тоді, як ряд авторів пояснюють високу електронну провідність нелегованого $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ присутністю неконтрольованих технологічних домішок Si, Sn, H або Cl [8].

Для виготовлення електронних приладів на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ необхідні також і високоомні монокристалічні підкладки [6]. З метою отримання високоомного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ проводиться легування оксиду галію акцепторними домішками. Однією з ефективних акцепторних домішок є іони Mg^{2+} [1,9]. Крім того, розпочались багатосторонні дослідження напівпровідникових плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на широкозонних діелектричних підкладках MgO різних орієнтацій (110), (111) [1], де ширина зони заборонених енергій плівок змінювалась у діапазоні 4,12-4,80 еВ, а сумарне пропускання світла у видимій ділянці спектра такої системи становило до 87 %.

Успішному використанню $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ у якості матеріалу для приладів силової електроніки, оптоелектроніки та інших застосувань будуть сприяти дослідження як ролі донорних і акцепторних домішок так і власних дефектів структури, як об'єму так і поверхні, у створенні локальних енергетичних рівнів, що відіграють визначальну роль у процесах перенесення та можливого захоплення носіїв заряду в інтерфейсних системах МН та МОН.

Застосування оксиду галію у напівпровідниковій електроніці встановлює високі вимоги до якості та чистоти матеріалу щодо технологічних неконтрольованих домішок, а також до гомогенності, стехіометрії та шорсткості поверхні $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. З'явилися перспективи застосування не тільки монокристалічного, але й полікристалічного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ у електронних приладах, що й розширило область його досліджень [10].

Зокрема, зважаючи на успішне створення приладів на основі контакту метал/напівпровідник та метал/оксид, надзвичайно актуальними є дослідження елементно-фазового складу поверхні полікристалічних сполук на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ їх гомогенності, стехіометрії, шорстко-

* galiy@electronics.lnu.edu.ua

сті, адсорбційної активності та ін.

Метою даної роботи якраз і стало дослідження елементно-фазового складу, особливостей структури, топографії та морфології поверхні полікристалічних сполук системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ методами: дифракції повільних електронів (ДПЕ), X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС), атомно-силової мікроскопії (АСМ).

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для отримання полікристалічних систем на основі сполук $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ використовувався метод високо температурного твердофазного синтезу. Багаточисельні експерименти показали, що ефективність процесу синтезу у системі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ суттєво залежить від способу отримання вихідних сполук. Було встановлено, що густина зразків, отриманих з вихідних оксидів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та SnO_2 є нижчою, ніж у синтезованих із суміші азотнокислих солей, що й зумовило подальшу роботу тільки з такою сумішшю. Крім того, на якість твердофазної реакції сильний вплив має розмір частинок реагентів, ступінь гомогенізації при змішуванні та ступінь контактування окремих зерен. Як результат, для синтезу на основі Ga та Sn використано спільне осадження і наступну дисоціацію компонентів хімічної реакції, що дає вихідну сировину кращої дисперсності.

Наважують металічний галій чистоти 99,99 % та металічне олово марки ЧДА у молярному співвідношенню 2:1, у перерахунку на оксиди $2(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3) : 1(\text{SnO}_2)$. Наважку металічного галію розчиняють у концентрованій азотній кислоті марки ОСЧ до утворення прозорої, безколірної рідини. Наважку металічного олова розчиняють у розбавленій 1:3 азотній кислоті марки ОСЧ до утворення молочнобілої рідини. Отримані розчини з'єднують і ретельно перемішують.

Одержану суміш поміщають у сушильну шафу, де відбувається поступове перемішування і випаровування розчину та повне розкладання азотнокислих солей і утворення оксидів при $300\text{-}500^\circ\text{C}$. З отриманої суміші тонкодисперсних оксидів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і SnO_2 у сталевій прес-формі під тиском 150 kg/cm^2 пресують заготовки у вигляді шайб діаметром 7 мм і товщиною 1-1,5 мм. Пресування сумішей збільшує контакт реагентів і сприяє зростанню ефективності їх взаємодії.

Заготовки поміщають в електропіч і проводять синтез системи при температурі $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ на повітрі упродовж 10 годин. Після синтезу заготовки зменшуються у діаметрі, володіють хорошими механічними властивостями, зокрема, піддаються шліфуванню й поліруванню. X-променевий фазовий і структурний аналіз одержаної системи, проведений на апараті STOE Powder Diffraction System, підтвердив існування у системі $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ двох оксидних фаз – $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та SnO_2 з достатньою кількістю для перекопної реєстрації кристалітів [9].

Для досягнення мінімальної шорсткості поверхонь, вони шліфувались та полірувались. Мінімальні шорсткості є надзвичайно важливими, при напыленні металевих плівок у якості керуючих затворами польових транзисторів МОН, МН та діодів МН на бар'єрі Шоткі, забезпечуючи їх щільність та усува-

ючи їх розриви при мінімальних товщинах. Шорсткість поверхонь, одержаних полікристалічних напівпровідникових матеріалів (ПНМ) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [9], їх топографія та морфологія досліджувались методом АСМ, а гомогенність та елементно-фазовий склад – методом ХФЕС. Результати цих досліджень й наведені у роботі. Спроба знайти на поверхні ПНМ кристаліти з областями когерентного розсіювання $\leq 1\text{-}10\text{ мкм}$ повільних електронів з енергіями до 200 еВ і спостереження їх дифракції й інтерференції на відбивання з появою дифракційних рефлексів (ДПЕ) не дало позитивного результату, що й підтверджує полікристалічність синтезованих напівпровідникових матеріалів.

ХФЕС-спектри отримані на апараті SPECS (Germany), в якому використано джерело монохроматичних X-променів з Mg-антикатодом $\text{Mg } K_\alpha$ ($h\nu = 1253,6\text{ eV}$) з діаметром плями X-променів у площині поверхні зразка на рівні 100 мкм та енергетичною шириною лінії на половині висоти максимуму (ШПВ) рівною 0,2 еВ. ХФЕС-спектри записувались при тиску залишкових газів у камері спектрометра 10⁻⁹ Тор. Збуджені X-променями, емітовані під кутом 90° до поверхні електрони хімічних елементів, попадали в півсферний енергоаналізатор з відносним енергетичним розділення 1,5 %. У випадку кількісного аналізу елементного складу поверхонь $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ амплітуди піків хімічних елементів нормувались на амплітуду піку вуглецю C 1s.

Дані ХФЕС-спектрометра через інтерфейс подавались на ПК. Проведення повторних прецизійних по енергії поелементних сканувань, накопичення даних та їх обробка програмними методами з використанням програмного забезпечення CasaXPS (<http://www.casaxps.com/>) та бази даних (<http://srdata.nist.gov/xps/>), з метою одержання енергії зв'язку елементів призводить до покращення відношення сигнал/шум та досягнення енергетичного розділення в спектрах $\Delta E \approx 0,02\text{-}0,03\text{ eV}$. Це, в цілому, забезпечує поліпшення якості ХФЕС-спектрів, проведення їх фонові корекції програмними методами та більш точне визначення енергії зв'язку "піків" та площі піків для спостережуваних хім елементів.

Площа піків хімічних елементів використана для кількісного визначення відносного елементного складу поверхонь ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, та можливого формування на них, при відпалі на повітрі, інтерфейсних шарів з участю основних хімічних елементів Ga, Sn, O та сильнов'язаних адсорбованих газів атмосфери – N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , CH_x та ін.

Експерименти з АСМ проводились на установці Omicron NanoTechnology STM/AFM System (Germany) в умовах надвисокого вакууму (НВВ) 2×10^{-10} Тор при 295 К. АСМ-топограми одержані скануванням пірамідального кремнієвого коромисла (cantilever Nanosensors Pointprobe PPP-CONT Pt), з радіусом заокруглення Si-піраміди менше 7 нм та силовою константою коромисла 0,2 Н/м, у режимі постійної контактної сили взаємодії (контактна мода АСМ). При цьому сила взаємодії коромисла (зонд) – поверхня становила 2-4 нН. Для обробки даних АСМ-досліджень використано спеціальне програмне

заезпечення WSxM v.4.0 розроблене Nanotec Electronica, Іспанія (<http://www.nanotec.es>).

Зауважимо, що метод АСМ є найбільш придатним для дослідження з атомним розділенням не/та слабо провідних поверхонь та таких, що не містять частинок, які слабо зв'язані з поверхнею. Поверхні ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ досліджувались контактною АСМ, як уже вказувалось, в режимі малої ≤ 2 нН постійної сили взаємодії, щоб запобігти їх пошкодженню. Одержані АСМ-топограми поверхонь без фільтрування та з Фур'є фільтруванням (FFT – Fast Fourier Transform) зображень, подані нижче. Особливістю Фур'є фільтрування (FFT), яке працює за принципом інтерференційних фільтрів, є відтворення періодичностей, якщо такі присутні на поверхні, не даючи реальних порівняльних висот цих періодичностей.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Елементно-фазові дослідження полікристалічних поверхонь сполук системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

Сканування енергоаналізатора з метою визначення кінетичних енергій емітованих електронів і, таким чином, з'ясування енергій зв'язку хімічних

елементів та їх ідентифікації, проводилось в діапазоні 5-1200 еВ з кроком 0,1-1 еВ (широке енергетичне вікно панорамного сканування). Енергоаналізатор працював також у вузьких енергетичних вікнах з кроком зміни енергії 25-100 меВ прецизійного сканування і визначення енергій зв'язку основних реперних піків хімічних елементів (Ga 2p_{1/2}, Ga 2p_{3/2}, Sn 3d_{3/2}, Sn 3d_{5/2}, O 1s, C 1s, N 1s) та форми (структури) піків для виявлення хімічних зсувів з метою фазового аналізу з появою нових електронних взаємодій на поверхні системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

На панорамних ХФЕС-спектрах, наведених на рис. 1, що одержані для поверхні ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ зафіксовані реперні піки галію – Ga 2p_{1/2}, Ga 2p_{3/2}; кисню – O 1s, та олова – Sn 3d_{3/2} та Sn 3d_{5/2}, останні відсутні на панорамних спектрах, що отримані з поверхонь чистого кристалу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, як еталонного зразка.

Найбільш інтенсивні ХФЕС-піки Ga 2p_{3/2}, Ga 2p_{1/2}; O 1s; Sn 3d_{3/2}, Sn 3d_{5/2} та C 1s, які, як і всі інші, ідентифікувалися з використанням бази даних [11], та записувалися в “прецизійній” шкалі енергій зв'язку для того, щоб оцінювати прояв нових хімічних взаємодій з міжатомним переносом електронно-го заряду.

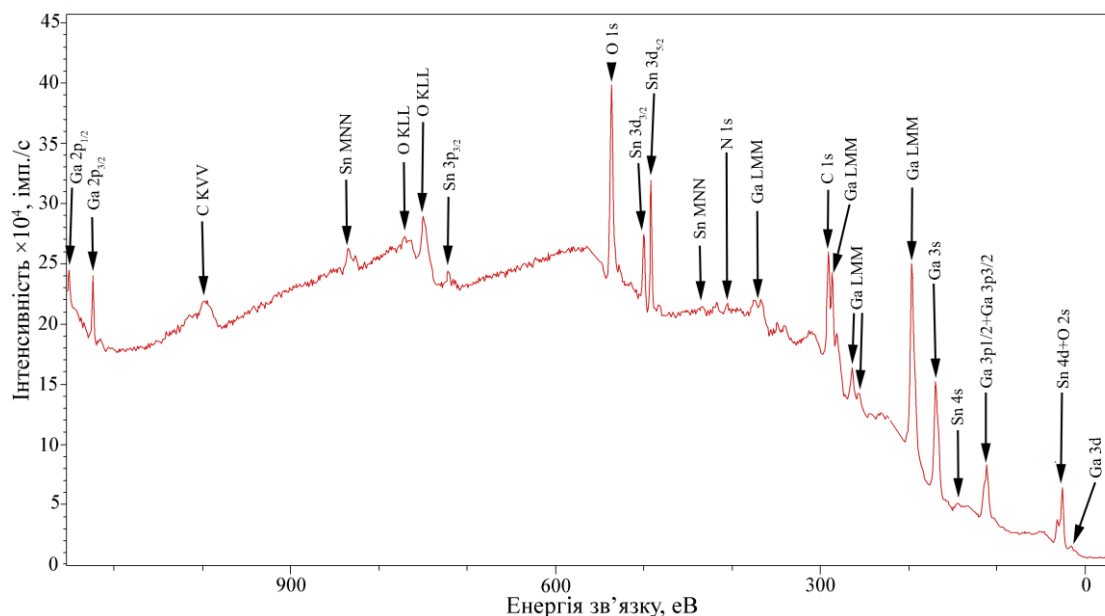


Рис. 1 – Панорамний спектр поверхні ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ у діапазоні енергій 5-1100 еВ, записаний з розділенням 0,1 еВ та без фонові корекції інтенсивності піків хімічних елементів

На ХФЕС-спектрі (рис. 1) присутні основні реперні піки компонент ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Ga 2p_{3/2}, Sn 3d_{5/2}, O 1s), також присутні піки вуглецю C 1s, азоту N 1s. Останнє є наслідком адсорбції компонент атмосфери на поверхні матеріалу, крім того присутні піки Оже-електронів, що зумовлені оже-релаксаціями в електронній підсистемі – C (KVV-переходи), Sn (MNN), Ga (LMM), O (KLL) зумовлені вибиванням електронів Х-квантами.

На рис. 2 наведені основні реперні піки компонент ПНМ – галію, кисню та олова, зареєстровані прецизійно з кроком по енергії 25 меВ. Розклад пре-

цизійних піків галію, кисню та олова (рис. 2) на елементарні гаусіани, виконаний із використанням програмного забезпечення CasaXPS, з метою отримання точних значень енергій зв'язку для аналізу електронних взаємодій хімічних елементів на поверхні полікристалічної системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Аналіз взаємодій, проведений із використанням бази даних [11] та даних роботи [1], щодо електронних взаємодій олова.

Наведені на рис. 2 розклади піків показали, що присутні максимуми із енергіями зв'язку, властиві взаємодіям як олова з киснем (Sn-O) – сполуки SnO₂,

так і взаємодія станум-станум Sn-Sn – квазіметалічна фаза стануму, наявність якої пояснюється відновленням олова (диспропорціонуванням) під час спікання ПНМ; а також галію з киснем Ga-O – Ga₂O₃, що наведені у табл. 1.

Кількість металічної фази стануму (електронні

взаємодії Sn-Sn) на поверхні системи 2β-Ga₂O₃-SnO₂ становить 4,08%; окисненої фази (взаємодія Sn-O, сполука SnO₂) – 95,92 %. Результати кількісного елементного аналізу поверхонь 2β-Ga₂O₃-SnO₂ без/з** продуктами адсорбції при їх експозиції в атмосфері, проведені методом чистих стандартів за отриманими експериментальними спектрами ХФЕС, наведені у табл. 2.

Таблиця 1 – Результати аналізу реперних піків ХФЕС-спектрів поверхні полікристалічної системи 2β-Ga₂O₃-SnO₂

Реперний пік	Електронні взаємодії (сполука)	Енергія зв'язку за базою даних [11], eV	Енергія зв'язку за результатами ХФЕС, eV
Ga 2p _{3/2}	Ga-O (Ga ₂ O ₃)	1119,00	1118,44
O 1s	Ga-O (Ga ₂ O ₃)	531,10	531,01
	Sn-O (SnO ₂)	532,00	532,35
Sn 3d _{5/2}	Sn-O (SnO ₂)	486,50	486,49
	Sn-Sn	484,30	484,28

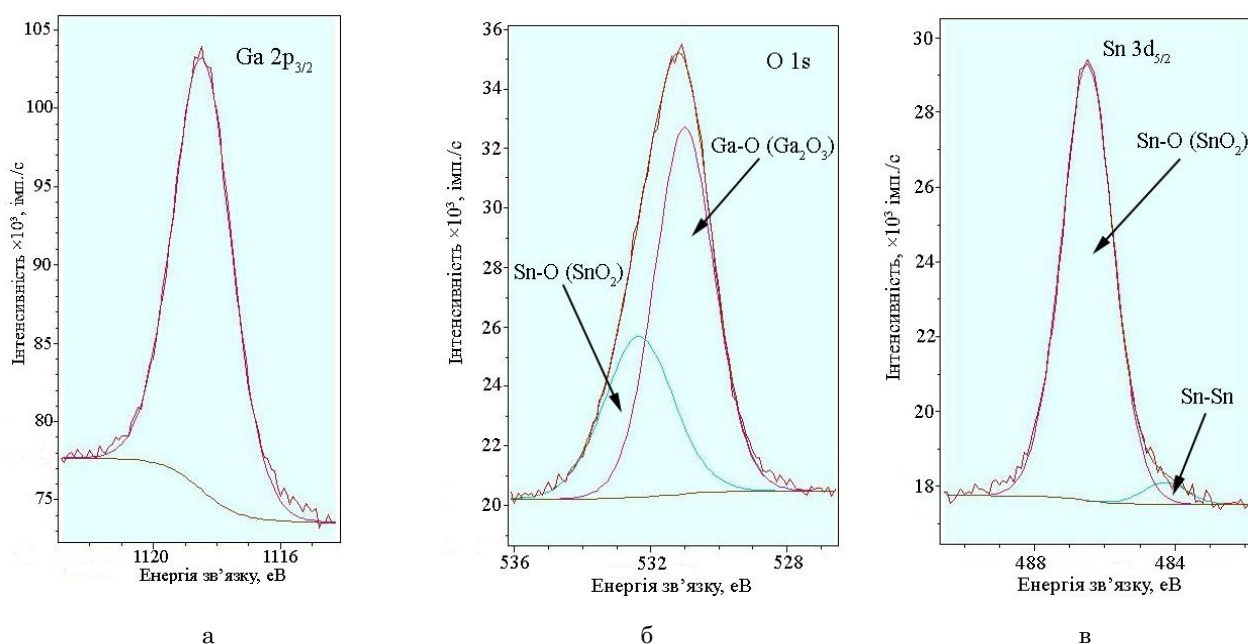


Рис. 2 – Електронні взаємодії в системі ПНМ 2β-Ga₂O₃-SnO₂: розклади реперних прецизійних піків на елементарні гаусіани: а) Ga 2p_{3/2}; б) O 1s, в) Sn 3d_{5/2}

Щодо результатів наведених у табл. 1, то енергетичне положення піків основних хімічних елементів сполуки ПНМ (галію Ga 2p_{3/2}; кисню O 1s, олова Sn 3d_{5/2}) добре узгоджуються з результатами наведеними у базах даних [11], та працях [1, 12] для деяких з цих елементів, зокрема, для олова та його окислів.

Кількісний аналіз з одержанням концентрації хімічних елементів на поверхні ПНМ проведено за методом чистих стандартів, який описаний у [13], виходячи з експериментальних ХФЕС результатів не менше як у 10-ти точках поверхні ПНМ. Концентрації хімічних елементів на поверхні ПНМ 2β-Ga₂O₃-SnO₂, після їх статистичної обробки наведено у табл. 2. Враховуючи те, що для деяких точок відхилення концентрації хімічних елементів становило не більше 2%, то можна вважати, що реалізованою технологією одержуються гомогенні ПНМ.

Як видно з табл. 2, на поверхнях ПНМ 2β-Ga₂O₃-SnO₂ наявна доволі висока концентрація кисню у 75,92 %. Така величина є у задовільній відповідності

із атомною стехіометрією складу, отримуваної системи 2β-Ga₂O₃-SnO₂, яка зумовлена як наявністю ґраткового кисню так і адсорбцією молекул газів атмосфери (CO, OH⁻ і т.д.) на поверхню ПНМ 2β-Ga₂O₃-SnO₂, що також пояснює суттєву концентрацію адсорбованого вуглецю.

На основі одержаних методами ДПЕ та ХФЕС-результатів можна зробити деякий короткий проміжний висновок щодо технології одержання та елементно-фазового складу поверхні ПНМ 2β-Ga₂O₃-SnO₂, а саме: вказана та описана вище технологія високотемпературного твердофазного синтезу дозволяє одержувати достатньо гомогенні, однорідні полікристалічні поверхні напівпровідникових матеріалів.

3.2 Структурні дослідження полікристалічних поверхонь сполук системи 2β-Ga₂O₃-SnO₂.

Результати щодо шорсткості та полікристалічності поверхонь ПНМ одержані методом АСМ, описаним

Таблиця 2 – Кількісний аналіз поверхонь ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ без та з** врахуванням адсорбованого вуглецю.

	Хімічний елемент	Енергія зв'язку, eV	Ширина піку на піввисоті (ШПВ), eV	Площа піку, Σ_i , імп/сxeV	Фактор елемент. чутлив. S_i , в.о.	Атомні концентрац. C_i , %
ПНМ	Sn 3d _{5/2}	486,60	1,38633	19012	14,6	6,98
	O 1s	531,60	2,23088	40364	2,85	75,92
	Ga 2p _{3/2}	1118,60	1,91393	65420	20,5	17,10
ПНМ**	Sn 3d _{5/2}	486,60	1,38633	19012	14,6	2,42
	O 1s	531,60	2,23088	40364	2,85	26,35
	Ga 2p _{3/2}	1118,60	1,91393	65420	20,5	5,94
	C 1s	284,10	3,84686	35090	1	65,29

вище, порівнюються з монокристалічними поверхнями сколювання $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Зауважимо, що, загальний висновок щодо якості досліджуваних поверхонь можна отримати порівнюючи типові АСМ-зображення відносно великих ділянок їх поверхонь, що наведені на рис. 3. Для обох випадків ділянок поверхонь (монокристалічна/ПНМ) спостерігається деяка неоднорідність топографії, хоча у випадку монокристалу (рис. 3 а) можна спостерігати більші за розмірами області, які відносяться до гладких ділянок.

Необхідно відмітити, що просте порівняння розподілів за висотою для масиву пікселів експериментально отриманих АСМ зображень поверхонь монокристалу і ПНМ, отриманих при співмірних розмірах сканованої області, дозволяє зробити висновок щодо суттєво більшого розкиду амплітуд по осі висот для останніх, і, як правило, у 2-2,5 рази.

На рис. 4 а, б представлені типові АСМ зображення ділянок поверхонь, відповідно, монокристалу і ПНМ, отримані у результаті сканування відносно гладких ділянок, причому, невеликого розміру $53 \times 53 \text{ nm}^2$. У цьому випадку спостерігається подібна тенденція до характеру розподілу висот пікселів АСМ зображення, як і для рис. 3. Однак, рис. 4 в демонструє кращу однорідність і меншу шорсткість поверхні ПНМ для локально вибраних ділянок на поверхні полікристалічного напівпровідникового матеріалу значно меншого розміру – $15 \times 15 \text{ nm}^2$. Кількісний аналіз якості отриманих поверхонь для монокристалу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ проводили з використанням інструментів Roughness Analysis (аналіз шорсткості поверхонь) програми WSxM v.4.0. Результати порівняльного аналізу з використанням стандартних параметрів для статистичного аналізу топографії поверхонь монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ для АСМ-зображень, а саме: середньо квадратичної шорсткості (Root Mean Square (RMS) of roughness), асиметрії (skewness) і ексцесу (kurtosis) наведено у табл. 3.

Враховуючи те, що АСМ зображення отримували для масивів ділянок поверхонь різних планарних розмірів, тому у табл. 3 наведено усереднені значення параметрів для набору ділянок розміром $52 \times 52 \text{ nm}^2$, які насправді можуть характеризувати досліджувані поверхні у наномасштабі, та, відповідно, ділянок розміром $1 \times 1 \text{ мкм}^2$, дані яких характеризують поверхню у мікромасштабі.

Порівнюючи дані, наведені у табл. 3, можна зробити висновок, що середньо квадратична шорсткість однозначно вказує на більшу неоднорідність поверхні ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, порівняно з поверхнею сколювання монокристалу $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Для вибраних масивів даних, які досліджувалися, значення величини RMS відрізняється в 1,6-3 рази. Причому, велика різниця величини параметру спостерігається саме у мікромасштабі, тоді як для невеликих ділянок збільшення лише в 1,6 рази. Це підтверджує думку про те, що поверхня синтезованої системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, є цілком придатною, як підкладка, для виготовлення напівпровідникових керованих електричним полем пристроїв з металевим керуючим електродом МН, МДН, окрім перелічених вище, за умови вибору відносно гладких ділянок на поверхні.

Величина параметра асиметрії свідчить про майже симетричний розподіл висот пікселів зображення топографії поверхні відносно усередненої площини (симетричний розподіл має місце при величині параметра рівному нулю) для поверхонь монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, принаймні у мікромасштабі, а також про наявність "суттєвих дір" у поверхні (від'ємна величина параметра асиметрії, яка за модулем більша за 1) для ПНМ у наномасштабі [14].

Ексцес (гострота поверхні або піковість) для Гаусівських розподілів висот наближається до величини 3,0, що є, насправді, характерним для поверхонь монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ у наномасштабі. Більші значення для монокристалу у мікромасштабі та синтезованих ПНМ системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, у будь-якому випадку, вказують на більш вузькі розподіли по висоті пікселів АСМ зображення і більш відносно гладкі поверхні.

Зрозуміло, що зменшення шорсткості поверхонь синтезованого ПНМ системи $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ можна досягати вдосконалюючи технологію їх шліфування й полірування.

4. ВИСНОВКИ

1. Методом високотемпературного твердофазного синтезу одержані полікристалічні напівпровідникові матеріали (ПНМ) $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Х-променевиї фазовий і структурний аналіз одержаної системи, підтвердив існування у системі $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ двох оксидних фаз – $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та SnO_2 .

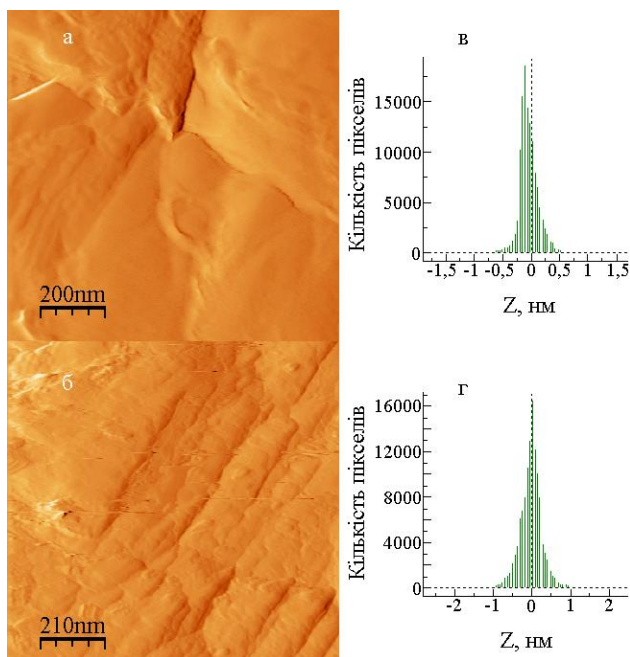


Рис. 3 – АСМ зображення ділянок поверхні розміром 1x1 мкм²: а) монокристала $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, б) синтезованого ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ та в, г) відповідні розподіли пікселів зображення поверхонь по висоті – їх шорсткість

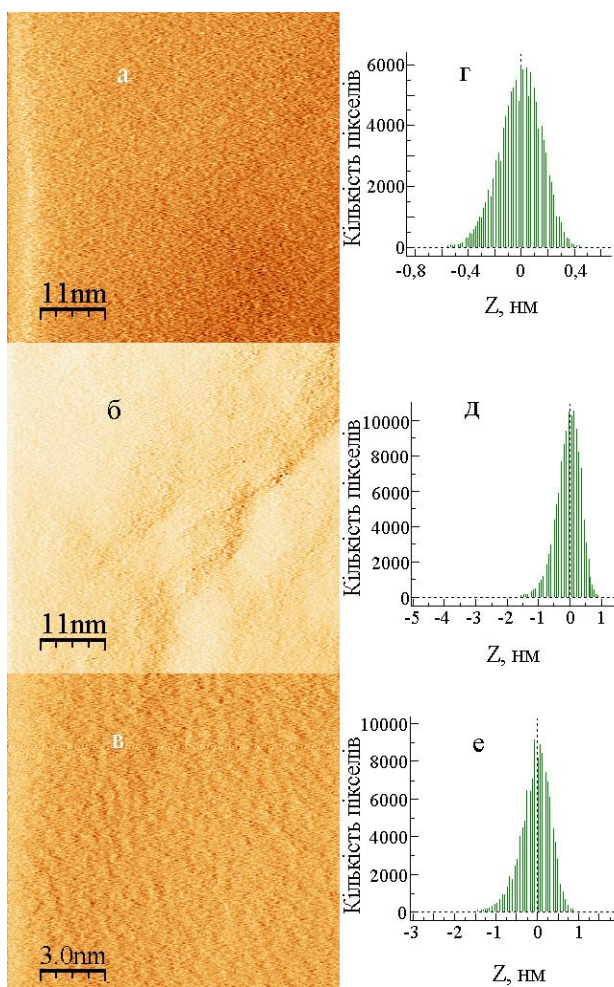


Рис. 4 – АСМ зображення ділянок поверхні у наномасштабі: а) монокристала $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, б, в) синтезованого ПНМ $2\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. г, д, е) відповідні розподіли пікселів зображення поверхонь по висоті – їх шорсткість. Розмір зображень (а, б) 53x53 нм²; (в) 15x15 нм²

Таблиця 3– Порівняльна таблиця параметрів монокристалічних β -Ga₂O₃ поверхонь та поверхонь синтезованого полікристалічного напівпровідникового матеріалу (ПНМ) 2 β -Ga₂O₃-SnO₂.

	Монокристал		Полікристалічний напівпровідниковий матеріал (ПНМ)	
	Наномасштаб	Мікромасштаб	Наномасштаб	Мікромасштаб
Середньоквадратична шорсткість (RMS roughness), нм	0,1691	0,1245	0,2724	0,3484
Асиметрія (skewness)	- 0,2373	- 0,0344	- 1,2131	0,3636
Експес (kurtosis)	2,9362	6,2327	9,4469	7,9572

2. ХФЕС дослідження поверхні ПНМ виявили інтенсивні піки хімічних елементів основних фаз системи 2 β -Ga₂O₃-SnO₂ – піки галію (Ga 2p_{3/2}), кисню (O 1s), олова (Sn 3d_{5/2}), останній відсутній в ХФЕС-спектрах отриманих на поверхнях сколювання монокристалів β -Ga₂O₃. Кількісний елементний аналіз поверхонь ПНМ показав, що у деяких точках відхилення концентрації хімічних елементів становило не більше 2%, а їх величина є у задовільній відповідності із атомною стехіометрією, отриманої системи та присутність у ній двох основних фаз – β -Ga₂O₃ та SnO₂. Тому можна вважати, що реалізованою технологією одержуються гомогенні ПНМ.

3. Аналіз електронних взаємодій на поверхні ПНМ 2 β -Ga₂O₃-SnO₂, проведений шляхом розкладу реперних піків галію (Ga 2p_{3/2}), кисню (O 1s), олова (Sn 3d_{5/2}) на елементарні гаусіани, показав присутність електронних взаємодій Ga-O, сполука – Ga₂O₃; взаємодій стануму з киснем (Sn-O) з утворенням сполук SnO₂; взаємодій станум-станум Sn-Sn – квазіметалічна фаза.

4. Для обох випадків ділянок поверхонь (монокристалічна β -Ga₂O₃/ПНМ 2 β -Ga₂O₃-SnO₂) спостерігається деяка неоднорідність топографії, хоча у випадку монокристалу можна спостерігати більші за розмірами області, які відносяться до гладких ділянок. Просте порівняння розподілів за висотою для масиву пікселів експериментально отриманих АСМ зображень поверхонь

монокристалу і ПНМ, отриманих при співмірних розмірах сканованої області, дозволяє зробити висновок щодо суттєво більшого розкиду амплітуд по висоті для ПНМ, і, як правило, у 2-2,5 рази.

5. Результати АСМ демонструють кращу однорідність і меншу шорсткість поверхні ПНМ для локально вибраних ділянок на поверхні полікристалічного напівпровідникового матеріалу меншого розміру 15x15 нм². Гострота поверхні або її піковість для Гаусівських розподілів висот для ПНМ наближається до величин, що є, насправді, характерним для поверхонь монокристалів β -Ga₂O₃ у наномасштабі. Більші значення для монокристалу у мікромасштабі та ПНМ 2 β -Ga₂O₃-SnO₂, у будь-якому випадку, вказують на більш вузькі розподіли по висоті пікселів АСМ зображення і більш відносно гладкі поверхні.

6. Для вибраних масивів даних, які досліджувалися, значення величини RMS відрізняється в 1,6-3 рази. Причому, велика різниця величини параметра спостерігається саме у мікромасштабі, тоді як для невеликих ділянок наномасштабу збільшення лише в 1,6 рази. Це підтверджує думку про те, що поверхня ПНМ є цілком придатною, як підкладка, для виготовлення напівпровідникових керованих електричним полем пристроїв з металевим електродом – МДН, МН, за умови вибору відносно гладких ділянок на поверхні.

Elemental-phase and Structural Investigations of the Polycrystalline Surfaces of β -Ga₂O₃-SnO₂ System Compounds

P.V. Galiy¹, V.I. Vasil'tsiv¹, A.P. Luchechko¹, P. Mazur², T.M. Nenchuk¹, O.V. Tsvetkova¹, I.R. Yarovets¹

¹ Ivan Franko Lviv National University, 50, Drahomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine

² Institute of Experimental Physics, University of Wrocław, 9, pl. Maxa Borna, 50-204 Wrocław, Poland

The polycrystalline semiconductor materials (PSM) of 2 β -Ga₂O₃-SnO₂ system were obtained by the method of high-temperature solid-phase synthesis. Experiments have shown that the efficiency of the synthesis process in the 2 β -Ga₂O₃-SnO₂ system essentially depends on the method of the initial compound-obtaining. The studies of the obtained PSM's surfaces for their possible application in electronic field devices and ones on Schottky barriers, for which the metal/semiconductor, metal/insulator/semiconductor interphase boundaries and their characteristics play a decisive role were conducted. Particularly elemental-phase composition and roughness of PSM's surfaces, which were investigated by an appropriate set of experimental methods – low-energy electron diffraction (LEED), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The results obtained for the PSM 2 β -Ga₂O₃-SnO₂ system's surfaces are compared with the results from the surfaces of β -Ga₂O₃ single-crystal cleavages and indicate that the PSM surface is quite suitable for the manufacturing of semiconductor electric field controlled devices, such as metal/semiconductor, metal/insulator/semiconductor, with a metal control electrode, when one select the relatively smooth areas on the surface of PSM.

Keywords: 2 β -Ga₂O₃-SnO₂ system, X-ray photoelectron spectroscopy, Elemental-phase study, Topography, Atomic force microscopy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wei Mi, Xuejian Du, Caina Luan, Hongdi Xiao, Jin Ma, *RSC Adv.* **4**, 58, 30579 (2014).
2. Shinji Nakagomi, Toshihiro Momo, Syuhei Takahashi, and Yoshihiro Kokubun, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 072105 (2013).
3. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *phys. status solidi (a)* **211**, 21 (2014).
4. C-T. Lee, H-W. Che, H-Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4304 (2003).
5. K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, *IEEE Electron Dev. Lett.* **34**, 493 (2013).
6. M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, *Semicond. Sci. Technol.* **31** No 3, 034001 (2016).
7. Naoyuki Ueda, Hideo Hosono, Ryuta Waseda, Hiroshi Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3561 (1997).
8. J.B. Varley, J.R. Weber, A. Janotti, C.G. Vande Walle, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142106 (2010).
9. A. Luchechko, V.Vasylytsiy, L. Kostyk, O. Tsvetkova, *Acta Physica Polonica A* **133** No 4, 811 (2018).
10. S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.* **5** No 1, 011301 (2018).
11. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Ver. 4.1, Distributed by the Measurement Services Division of the National Inst. of Stand. and Techn. (NIST), <http://srdata.nist.gov/xps/>
12. L. Kover, Zs. Kovacs, R. Sanjines, G. Moretti, I. Cserny, G. Mar garitondo, J. Palinkas, H. Adachi, *Surf. Interf. Analysis* **23** No 7-8, 461 (1995).
13. P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, I.R. Yarovets, *J. Nano-Electron. Phys.* **8** No 1, 01012-1 (2016).
14. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, *Rev. Sci. Instruments*, **78** No 1, 013705 (2007).