

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕРЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ГАЛЛИЯ

А.А. Никольская¹⁾, Д.С. Королев¹⁾, К.С. Матюнина¹⁾, В.Н. Трушин¹⁾, М.Н. Дроздов²⁾,
П.А. Юнин^{1), 2)}, А.А. Ревин¹⁾, А.А. Конаков¹⁾, А.В. Степанов¹⁾, Д.И. Тетельбаум¹⁾

¹⁾Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород 603022, Россия

²⁾Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, 603950 Нижний Новгород, Россия
nikolskaya@nifti.unn.ru, dmkorolev@phys.unn.ru, matyunina.ks@gmail.com,
trushin@phys.unn.ru, drm@ipm.sci-nnov.ru, yunin@ipmras.ru, revinalexandre@yandex.ru,
konakov_anton@mail.ru, for.antonstep@gmail.com, tetelbaum@phys.unn.ru

Оксид галлия - это сверхширокозонный полупроводник перспективный для электроники больших мощностей, а также для оптических приборов, работающих в УФ диапазоне. Однако, физические и физико-химические основы ионной имплантации еще мало разработаны для этого "нового" материала. В работе рассмотрены свойства монокристаллов оксида галлия, подвергнутых имплантации ионов серы с разной дозой до и после постимплантационного высокотемпературного отжига. Под воздействием имплантации серы в облученном слое обнаружен фазовый переход из термодинамически стабильной бета-фазы в метастабильную гамма-фазу, которая не обнаруживается при повышении дозы ионов и высокотемпературном отжиге. В облученном слое наблюдается перераспределение примеси серы - ее "подтягивание" в область максимума дефектов даже в отсутствие отжига, а после него наблюдается раздвоение профиля распределения атомов серы. Теоретические расчеты, проведенные для ячейки оксида галлия с атомом серы, показали перспективность использования легирования серой для преодоления фундаментальной причины отсутствия *p*-типа проводимости в оксиде галлия.

Ключевые слова: оксид галлия; ионная имплантация; перераспределение примеси; фазовые превращения; *p*-тип проводимости; первопринципные расчеты.

EFFECT OF SULFUR ION IMPLANTATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF GALLIUM OXIDE MONOCRYSTALS

A.A. Nikolskaya¹⁾, D.S. Korolev¹⁾, K.S. Matyunina¹⁾, V.N. Trushin¹⁾, M.N. Drozdov²⁾,
P.A. Yunin^{1), 2)}, A.A. Revina¹⁾, A.A. Konakov¹⁾, A.V. Stepanov¹⁾, D.I. Tetelbaum¹⁾

¹⁾Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
23/3 Gagarina Ave., 603022 Nizhny Novgorod, Russia

²⁾Institute for Physics of Microstructures RAS, GSP-105, 603950 Nizhny Novgorod, Russia
nikolskaya@nifti.unn.ru, dmkorolev@phys.unn.ru, matyunina.ks@gmail.com,
trushin@phys.unn.ru, drm@ipm.sci-nnov.ru, yunin@ipmras.ru, revinalexandre@yandex.ru,
konakov_anton@mail.ru, for.antonstep@gmail.com, tetelbaum@phys.unn.ru

Gallium oxide is an ultra-wide-bandgap semiconductor promising for high-power electronics and optical devices operating in the UV range. However, the physical and physicochemical foundation of ion implantation have not yet been studied for this "new" material. The paper considers the properties of gallium oxide single crystals subjected to sulfur ion implantation with different fluences before and after post-implantation high-temperature annealing. Under the influence of sulfur implantation, a phase transition from the thermodynamically stable beta phase to the metastable gamma phase was detected in the irradiated layer, which is not detected with an increase in the ion fluence and high-temperature annealing. Redistribution of sulfur impurity is observed in the irradiated layer - its "pulling" into the region of maximum defects even in the absence of annealing, and after it, a bi-modal distribution profile of the sulfur atom is observed. Theoretical calculations performed for a gallium oxide cell with a sulfur atom have shown the potential of using sulfur doping to overcome the fundamental reason for the absence of *p*-type conductivity in gallium oxide.

Keywords: gallium oxide; ion implantation; impurity redistribution; phase transformations; *p*-type conductivity; first-principles calculations.

Введение

Сверхширокозонный полупроводник оксид галлия (Ga_2O_3) завоевал внимание научного сообщества в сфере полупроводниковой электроники благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокое поле пробоя, радиационная и химическая стойкость, а также способность к высокой степени интеграции благодаря отработанной технологии выращивания слитков большого диаметра [1]. Одним из ограничений промышленного производства приборов на основе оксида галлия является фундаментальная проблема получения p -типа проводимости. В литературе приводятся теоретические работы, показывающие, что изменение зонной структуры оксида галлия путем легирования некоторыми примесями позволит обойти это ограничение. Одной из таких примесей является сера [2].

Методика эксперимента

В качестве исходных образцов использовались пластины $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с ориентацией (-201) , легированные Fe (Tamura corp.). Легирование Fe позволяет компенсировать образующуюся при росте проводимость n -типа и получить полуизолирующие слои. Имплантация ионов серы проводилась с энергией 40 кэВ с различными дозами – $3 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При выбранных режимах имплантации средний проецированный пробег ионов серы составлял 28 нм, а значения DPA (displacements per atom) составляли 5, 16 и 48, для разных доз соответственно.

Отжиги проводились в трубчатой печи при 800 и 950°C, 30 мин в атмосфере азота.

Структура облученных слоев исследовалась методом рентгеновской дифракции (РД), профили распределения серы снимались методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

С целью прогнозирования влияния различных факторов, характеризующих физические и физико-химические процессы при ионной имплантации, выполнены первопринципные расчеты по моделированию

электронной структуры $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с примесью серы. При расчетах модельная суперячейка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ состояла из 160 атомов (в элементарной ячейке). Расчеты проводились методом DFT+U с помощью кода VASP.

Результаты и обсуждение

Методом РД было установлено, что при облучении с дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в облученном слое наблюдается образование γ -фазы Ga_2O_3 . Данная фаза является метастабильной и часто наблюдается при облучении монокристаллов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ различными ионами при уровне DPA > 1 [3]. Однако при увеличении дозы ионов S^+ данная фаза не наблюдается на дифрактограммах, что может свидетельствовать об частичной аморфизации облученного слоя. В литературе было показано, что γ -фаза является устойчивой к облучению, что не согласуется с полученными нами результатами. Вероятно, радиационная стойкость γ -фазы сильно зависит от природы внедряемых ионов.

Результаты исследования методом ВИМС профиля имплантированной серы, показали (рис. 1), что уже в отсутствие отжига максимум распределения серы смещен относительно расчетного (по SRIM) и расположен на глубине, где расположен максимум профиля вакансий для всех используемых доз.

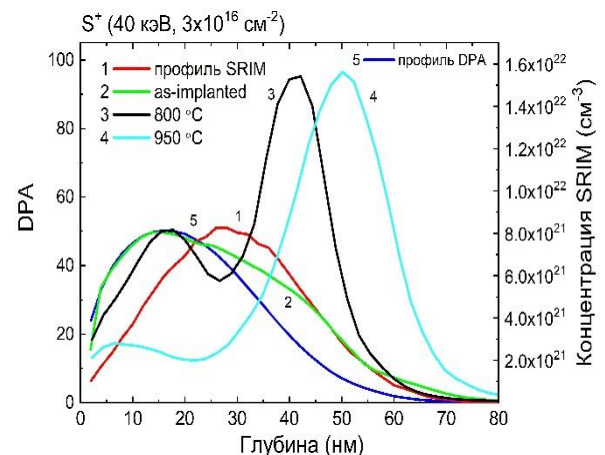


Рис. 1. Спектры ВИМС образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, облученных ионами серы до (2) и после отжига (3, 4) в сравнении с рассчитанными в программе SRIM (1, 5)

Термодинамическая причина приближительного совпадения положения максимума концентрации серы с положением максимума вакансий заключается в том, что энергия системы понижается, когда атомы серы попадают в зону, где структура сильно разупорядочена (число возможных конфигураций взаимного расположения атомов примесь–дефект возрастает, следовательно, увеличивается энтропия (S)). (Свободная энергия $F = U - TS$, где T – температура, U – потенциальная энергия).

После отжига образца, имплантированного с наибольшей дозой серы, наблюдается дополнительное перераспределение атомов серы, которое проявляется в виде раздвоения профиля (рис. 1). Подобный эффект ранее наблюдался при облучении монокристаллов β -Ga₂O₃ ионами бора и связывался с тем, что при отжиге в процессе движения фронта рекристаллизации происходит (энергетически выгодная) миграция той части атомов бора, которые оказались внутри разупорядоченного слоя, в сторону поверхности [4].

Первопринципные расчеты распределения плотности состояний β -Ga₂O₃ с примесью серы (концентрации 0.6 – 10 ат.%) показали, что легирование серой с атомной концентрацией более 5% приводит к существенному снижению эффективной массы дырок, локализованных в точке максимума валентной зоны m_h – со значений, составляющих согласно расчету $\sim 10m_e$ до ~ 0.3 – $0.2 m_e$. Данный результат показывает перспективность имплантации ионов серы в β -

Ga₂O₃ для создания проводящих слоев p -типа.

Заключение

Проведено комплексное исследование структуры и свойств монокристаллов оксида галлия подвергнутых облучению ионами серы. Выявлены необычные эффекты, наблюдающиеся в облученном слое. В частности, рассмотрены фазовые превращения и перераспределение внедренной примеси. Кроме того, проведены теоретические расчеты, демонстрирующие преимущества легирования серой.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00052, <https://rscf.ru/project/23-79-00052/>.

Библиографические ссылки

1. Sun S., Wang C., Alghamdi S., Zhou H., Hao Y., Zhang J. Recent advanced ultra-wide bandgap β -Ga₂O₃ material and device technologies. *Adv. Electron. Mater.* 2024; 2300844.
2. Jaquez M., Specht P., Yu K., Walukiewicz W., Dubon O. Amorphous gallium oxide sulfide: A highly mismatched alloy. *J. Appl. Phys.* 2019; 126: 105708.
3. Azarov A., Fernández J.G., Zhao J., Djurabekova F., He H., He R., et al. Universal radiation tolerant semiconductor. *Nat Commun* 2023; 14: 4855.
4. Nikolskaya A., Korolev D., Yunin P., Tatarskiy D., Trushin V., Matyunina K., et al. Structure and properties of boron-implanted β -Ga₂O₃ monocrystals. *Vacuum* 2025; 235: 114129.