

05

## Определение остаточных примесей в монокристаллах сапфира методами электронного парамагнитного резонанса и ядерно-активационного анализа

© Д.И. Блецкан, В.Я. Братусь, А.Р. Лукьянчук,  
В.Т. Маслюк, О.А. Парлаг

Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина  
ЗАО „Технокристалл“, Ужгород, Украина  
Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
Киев, Украина  
Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина  
E-mail: crystal\_lab457@yahoo.com

Поступило в Редакцию 20 ноября 2007 г.

Исследованы спектры ЭПР и активированные тормозным излучением (12 MeV)  $\gamma$ -спектры кристаллов сапфира ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), выращенных методами Вернейля и Киропулоса. Показано, что при выращивании кристаллов сапфира из расплава методом Киропулоса в молибденово-вольфрамовых тиглях поставщиком неконтролируемых примесей в кристаллы кроме исходного сырья является материал теплового узла и тигля — молибден.

PACS: 76.30.-v, 61.72.J-

Традиционное использование сапфира ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в микроэлектронике при производстве КНС (кремний-на-сапфире)-структур в последние годы дополнилось его применением в качестве подложек при изготовлении светоизлучающих эпитаксиальных полупроводниковых нитридных гетероструктур [1]. Масштабы мирового производства высокоэффективных цветных и белых светодиодов на основе таких гетероструктур с квантовыми ямами расширяются очень быстрыми темпами. Совершенно очевидно, что качество сапфировых подложек является при этом одним из немаловажных факторов, определяющих рабочие характеристики и долговечность светодиодов.

Ввиду высокой температуры плавления сапфира ( $T_m = 2323$  K) выращивание его кристаллов из расплава в большинстве случаев осуще-

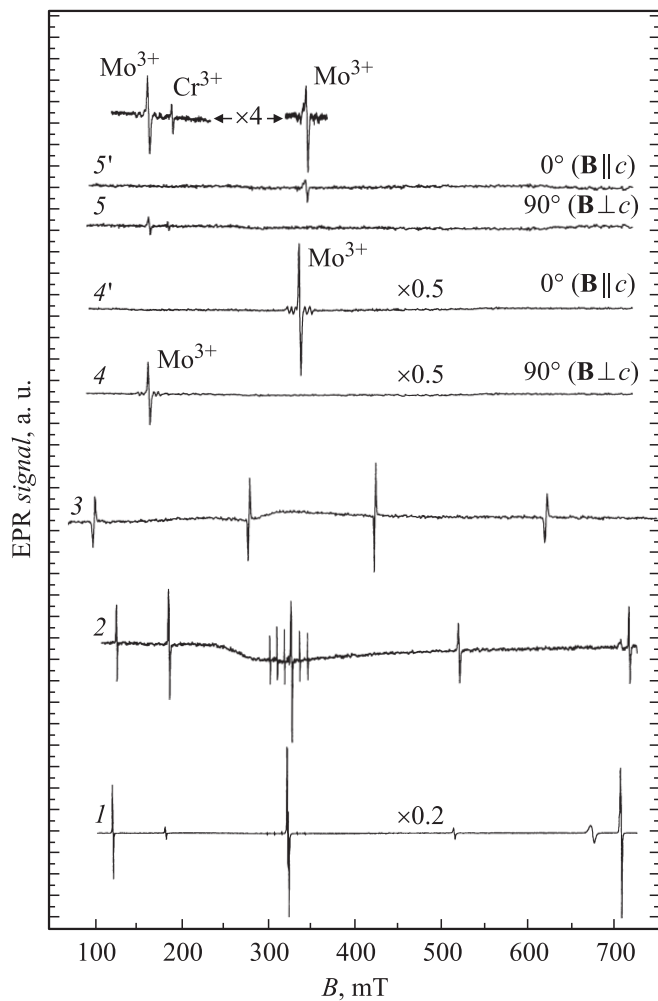
ствляется в молибденово-вольфрамовых или вольфрамовых тиглях с использованием теплового узла, изготовленного из листового молибдена. По этой причине указанные металлы являются весьма вероятными примесями в изготавливаемых в дальнейшем сапфировых подложках. Кроме того, неконтролируемые примеси могут попадать в кристалл из исходного сырья.

В настоящей работе показано, что задача идентификации и количественного определения остаточных примесей (Mo, Fe, Cr, Ti) в исходном сырье и кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  может успешно решаться с использованием методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерно-активационного анализа.

Исследовались специально не легированные кристаллы сапфира от производителей из Армении (обозначаемые в дальнейшем Arm), Китая (Chn) и Чехии (Cz), полученные по методу Вернейля и использовавшиеся нами в качестве исходного сырья для промышленного выращивания крупногабаритных монокристаллов из расплава видоизмененным методом Киропулоса. Рост проводился в установках типа „Омега“ в вакууме  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Pa в молибденово-вольфрамовых и вольфрамовых тиглях в модернизированных тепловых узлах [2].

Измерения ЭПР выполнялись в X-диапазоне на спектрометре с модуляцией магнитного поля на частоте 100 kHz при 300 и 77 K и на супергетеродинном спектрометре с низкочастотной модуляцией магнитного поля при 4.2 K. Определение концентрации парамагнитных ионов проводилось методом сравнения с эталонным образцом, который помещался в резонатор радиоспектрометра вместе с исследуемым, путем двойного интегрирования сигнала производной линии поглощения ЭПР.

На рис. 1 (кривые 1–3) приведены типичные спектры ЭПР, характерные для исходного сырья, — кристаллов, выращенных по методу Вернейля. Сопоставление параметров спин-гамильтониана, полученных из исследования угловых зависимостей спектров, с известными в литературе [3–5] дало возможность идентифицировать примесные центры. Было установлено, что исходное сырье содержит в основном примеси железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ), концентрация которого колеблется от  $4 \div 20$  ppm, и хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ), концентрация которого может достигать 50 ppm и более. Как оказалось, содержание этих примесей в вернейлевских кристаллах из Китая более чем на порядок превышает их концентрацию в кристаллах, поставляемых из Чехии и Армении. Измерения при гелиевой температуре выявили в образцах Cz примесь титана ( $\text{Ti}^{3+}$ ), концентрация которого сравнима с концентрацией примеси хрома ( $4 \div 10$  ppm).

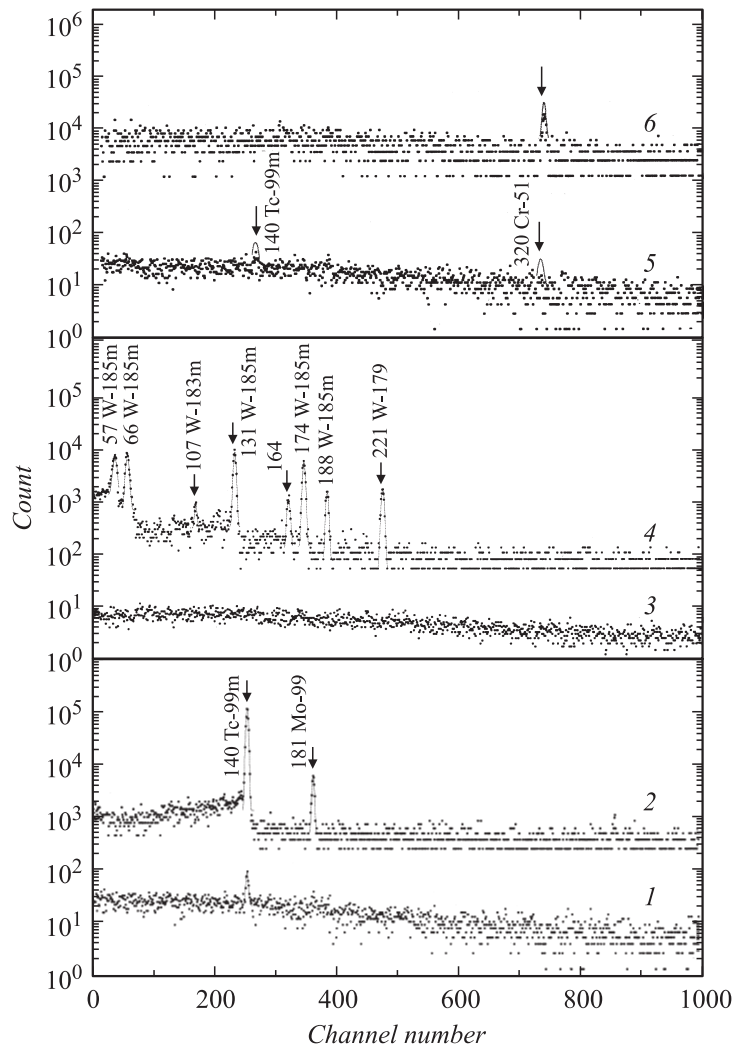


**Рис. 1.** Спектры ЭПР кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выращенных методом Вернейля (1 — Chn, 2 — Cz, 3 — Agm), ориентация магнитного поля близка к направлению  $\mathbf{B} \parallel c$ , и из расплава (4,4' — в молибденово-вольфрамовом тигле, 5, 5' — в вольфрамовом тигле). Шесть линий, центрированных при значении  $B = 330$  мТ (кривые 1 и 2), принадлежат эталонному образцу  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $T = 77$  К,  $\nu_{\text{СВЧ}} \sim 9.270$  GHz.

Спектры ЭПР кристаллов сапфира, выращенных из расплава видоизмененным методом Киропулоса (кривые 4 и 5, рис. 1), существенно отличаются от спектров исходного сырья. Прежде всего, отсутствуют линии, характерные для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Линии  $\text{Cr}^{3+}$  в спектре сохраняются, однако их интенсивность значительно уменьшается, так что в объемных кристаллах она на два порядка меньше, чем в исходном сырье. Таким образом, в процессе плавления, с одной стороны, происходит частичное очищение расплава, а соответственно и кристалла от примесей железа и хрома; с другой стороны, из спектров ЭПР (кривые 4 и 4') следует, что при использовании молибденово-вольфрамовых тиглей происходит процесс „загрязнения“ кристалла материалом ростового контейнера. Вид и угловая зависимость спектра ЭПР хорошо согласуются с ранее изученным спектром кристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , специально легированного молибденом [6]. Ионы  $\text{Mo}^{3+}$  изоморфно замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической координации. Он состоит из интенсивного центрального перехода и шестерки линий сверхтонкого взаимодействия с ядрами  $\text{Mo}^{95}$  и  $\text{Mo}^{97}$ , имеющими ядерный спин  $I = 5/2$  и естественную распространенность 15.78 и 9.60% соответственно. В кристаллах, выращенных в чисто вольфрамовых тиглях с молибденовой оснасткой теплового узла, обсуждаемые линии Mo в спектрах ЭПР оказываются существенно слабее (рис. 1, кривые 5 и 5'). Исходя из этого можно предположить, что при полной замене молибденовых тепловых экранов на вольфрамовые линии Mo в спектре ЭПР вообще не должны проявляться.

Эта же задача по определению содержания примесей Mo, W и Cr в кристаллах сапфира решалась нами методом ядерно-активационного анализа с использованием тормозного  $\gamma$ -излучения микротрона М-30 ИЭФ НАНУ. Параметры активации образцов: энергия ускоренных электронов составляла 12 MeV, ток  $10 \mu\text{A}$ , время облучения — 3 h; время „охлаждения“  $t_c$  и измерения  $t_m$  определялось исходя из ядерно-физических констант исследуемых изотопов и изменялось в пределах —  $1 \text{ min} < t_c < 150 \text{ h}$ ,  $10 \text{ min} < t_m < 1 \text{ h}$ .

Для получения количественных оценок использовалась относительная методика, когда исследуемый образец сапфира и образец-эталон Mo (W, Cr) активировались в одинаковых условиях с последующим сравнением интенсивностей характеристических пиков  $\gamma$ -спектров, измеренных полупроводниковым охлаждаемым Ge(Li)-детектором объемом  $100 \text{ cm}^3$ . Идентификация химических элементов Mo, W и Cr по характеристическим линиям их изотопов проводилась на спектрометрическом комплексе SBS-40.



**Рис. 2.**  $\gamma$ -спектры облученного кристалла сапфира (1, 3, 5), выращенного в молибденово-вольфрамовом тигле, и образцов-эталонов: 2 — молибден, 4 — вольфрам, 6 — хром.

На рис. 2 приведены соответствующие  $\gamma$ -спектры активированных тормозным излучением микротрона М-30 эталонных образцов и образцов сапфира. Идентификация и определение содержания Мо в монокристаллах сапфира проводились по аналитической линии изотопа Тс-99m с энергией 140 keV (кривая 1, рис. 2), с периодом полураспада  $T_{1/2} = 6.01$  h, который образовался в результате 100-% ядерной трансмутации Мо-99  $\rightarrow$  Тс-99m, а химического элемента W — по аналитическим линиям 131, 174 и 188 keV изотопа W-185m. В случае примеси Сг такая идентификация проводилась по аналитической линии 320.0 keV изотопа Сг-51 с периодом полураспада  $\sim 29$  суток.

Количественное содержание примесей Мо, W и Сг в кристаллах определялось путем сравнения наведенной активности сапфира  $q_x$  и эталонного образца  $q_{ref}$  по формуле  $M_x = (M_{ref}q_x)/q_{ref}$ , где  $M_x$  и  $M_{ref}$  — массы образца и эталона. Обработка апертурных спектров (рис. 2) дала следующие значения содержания примесей в кристаллах сапфира, выращенных в молибденово-вольфрамовых тиглях: Мо —  $7.7 \div 9.2$  ppm и Сг —  $1.6 \div 3.3$  ppm. Что касается примеси вольфрама, то нам не удалось зафиксировать в  $\gamma$ -спектре линий, характерных для этой примеси (сравни кривые 3 и 4, рис. 2).

Таким образом, двумя независимыми методами: ЭПР и ядерно-активационного анализа показано, что при выращивании кристаллов сапфира из расплава в молибденово-вольфрамовых тиглях и тепловых узлах, изготовленных из листового молибдена, имеет место загрязнение кристаллов ионами Мо<sup>3+</sup>. Основной причиной попадания Мо является наличие в ростовой камере водорода (на присутствие последнего в верхней левой кристаллах указывает полоса поглощения при  $3340 \text{ cm}^{-1}$  в ИК-спектрах [7]), поступающего из исходной шихты в процессе ее плавления, и кислорода, образующегося при диссоциации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Они способствуют возникновению так называемого водяного цикла, приводящего к окислению материала тигля и тепловых экранов [8]. С целью устранения источника загрязнения кристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> молибденом нами была произведена замена всех деталей теплового узла, включая и тигель, на детали, изготовленные из более высокотемпературного материала вольфрама. Кристаллы сапфира, выращенные в вольфрамовом тепловом узле, получаются более чистыми, а концентрация примеси W в них не превышает порога чувствительности ядерно-активационного метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины (грант ДЗ/328-2007).

## Список литературы

- [1] *Nakamura S.* Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes. London: Taylor Francis, 2000.
- [2] *Блецкан Д.И., Блецкан А.Д., Лукьянчук А.Р.* и др. // Научный вестник Ужгородского университета. Сер. физ. 2000. № 6. С. 221–239.
- [3] *Корниенко Л.С., Прохоров А.М.* // ЖЭТФ. 1961. Т. 40. № 6. С. 1594–1601.
- [4] *Сиулина Г.А., Феценко Г.А.* // Радиотехника и электроника. 1961. № 5. С. 806–814.
- [5] *Маненков А.А., Прохоров А.М.* // ЖЭТФ. 1955. Т. 28. № 6. С. 762.
- [6] *Sharoyan E.G., Torosyan O.S., Markosyan E.A.* et al. // Phys. Status Solidi (b). 1974. V. 65. N 2. P. 773–778.
- [7] *Лукьянчук А.Р.* // Научный вестник Ужгородского университета. Сер. физ. 2003. № 13. С. 90–93.
- [8] *Лаптева Г.А., Цеглеев А.А., Терентьев В.И.* и др. // Синтез минералов и методы их исследования. Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья. Труды ВНИИСИМС. 1997. Т. 14. С. 412–416.