

Структура и рекомбинационные свойства двойниковых границ в κ -фазе оксида галлия

© О.Ф. Вывенко¹, А.С. Бондаренко¹, Е.В. Убийвовк¹, С.В. Шапенков^{1,2},
А.И. Печников², В.И. Николаев², С.И. Степанов²

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия.

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия.
E-mail: vyvenko@gmail.com

Поступила в Редакцию 18 мая 2023 г.

В окончательной редакции 7 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Последние исследования структуры метастабильной гексагональной ϵ -фазы оксида галлия установили, что она состоит из ориентированных нанодоменов орторомбической κ -фазы. В данной работе продемонстрировано, что при получении κ -фазы оксида галлия эпитаксиальным ростом на нитриде галлия образуются гексагонально-призматические микрокристаллы, состоящие из поворотных доменов со встроенными протяженными антифазными границами. Обнаружено, что доменные и антифазные границы характеризуются пониженной интенсивностью люминесценции.

Ключевые слова: оксид галлия, κ -Ga₂O₃, домены, рекомбинация, ПЭМ.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56758.5241k

1. Введение

В последние годы оксид галлия приобрел стремительно возрастающий интерес в связи с перспективами его широких применений в силовой и высоковольтной электронике, а также в оптоэлектронике, в частности, для создания фотоприемников „слепых“ для солнечного излучения [1]. Он может кристаллизоваться в 5 полиморфных модификациях. Большинство исследований по оксиду галлия выполнено на моноклинном β -Ga₂O₃ вследствие его термической стабильности и возможности получения больших монокристаллов. Однако низкая симметрия моноклинной решетки бета-фазы трудно совместима с промышленно доступными подложками, а склонность к растрескиванию по плоскостям спайности сдерживает ее использование в приложениях.

С другой стороны, метастабильная $\kappa(\epsilon)$ -фаза хорошо сопрягается с тринитридами и карбидом кремния, а ее важным отличительным свойством является рекордно высокая спонтанная поляризация, открывающая возможность создания квантовых ям с высокой двумерной плотностью электронов [2]. Согласно последним данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [3] κ -фаза является орторомбической ($Pna2_1$), а получаемые ее слои состоят из совокупности поворотных доменов, которые формируют псевдогексагональную структуру (ϵ -Ga₂O₃). Атомная структура границ доменов и других дефектов кристаллического строения, как и характер и степень их влияния на электронные свойства материала остаются малоизученными. В этой статье будут представлены первые результаты изучения структуры и люминесценции отдельных микрокристаллитов κ -Ga₂O₃.

2. Методы исследования

В работе исследовались сросшиеся или отдельные микрокристаллиты κ -Ga₂O₃, имеющие форму гексагональных призм толщиной не более 0.8 μ m. Они были получены методом хлорид-гидридной газовой фазной эпитаксии (HVPE) на гексагональном нитриде галлия (2h-GaN) базисной ориентации (0001). Детальное описание метода их выращивания, данные рентгеноструктурного анализа и исследования люминесцентных свойств на макроуровне можно найти в работе [4].

Люминесцентные свойства микрокристаллитов κ -Ga₂O₃ были исследованы в сканирующем электронном микроскопе (SEM) Zeiss Supra 40 VP в режиме катодолюминесценции (CL) при ускоряющем напряжении 10 kV и при комнатной температуре. Для более детального исследования структуры микрокристаллитов и пространственного распределения интенсивности люминесценции с помощью сфокусированного ионного пучка двухлучевой станции Zeiss Auriga были вырезаны ламели планарной ориентации (т.е. (001) для κ -Ga₂O₃ и (0001) для GaN) с минимальной толщиной поддерживающей подложки из нитрида галлия. Структура микрокристаллитов исследовалась методами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) на Zeiss Libra 200FE при ускоряющем напряжении 200 kV при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а сплошной линией с точками показан спектр катодолюминесценции массивной части образца,

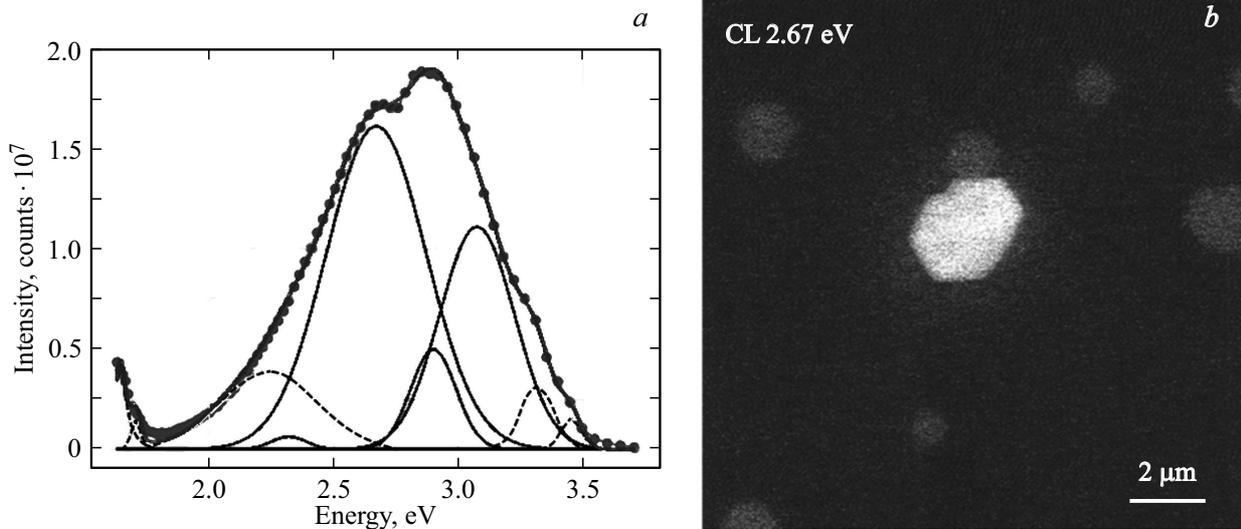


Рис. 1. (a) — разложение спектра катодолуминесценции слоя κ -Ga₂O₃ на компоненты; (b) — монохроматическая карта катодолуминесценции на энергии фотонов 2.67 eV серии микрокристаллитов κ -Ga₂O₃ на GaN.

в которой микрокристаллиты оксида галлия сростаются в единый слой. В этом случае возбуждение электронно-дырочных пар преимущественно происходит в слое κ -Ga₂O₃, а вклад люминесценции подложки GaN в регистрируемый сигнал подавлен. Это хорошо видно из разложения представленного на рис. 1, a спектра на компоненты, где положение и форма спектральных полос, показанных штриховыми линиями, были получены от чистой подложки GaN и соответствуют межзонному переходу GaN (~ 3.47 eV), люминесценции его протяженных дефектов ($\sim 3.1 - 3.35$ eV) [5] и желтой люминесценции GaN (~ 2.18 eV) [6].

Компоненты спектра люминесценции κ -Ga₂O₃ выделены на рис. 1, a сплошными линиями. Спектральное положение их максимумов хорошо согласуется с сообщенными ранее в работе [7] данными для $\kappa(\epsilon)$ -фазы Ga₂O₃: ~ 2.32 eV, ~ 2.67 eV, ~ 2.93 eV и ~ 3.10 eV. В недавней работе Hidouri et al. [8] спектральные полосы люминесценции в $\kappa(\epsilon)$ -фазе оксиде галлия в интервале энергий 1.5–3.4 eV были приписаны ансамблям точечных дефектов, предположительно, вакансий галлия, примесей водорода и их комплексов. Согласно сделанному предположению, такие ансамбли имеют разные размеры и неравномерно распределены в эпитаксиальном слое, а пространственная неравномерность их распределения может быть связана с преимущественным образованием ансамблей точечных дефектов вблизи границ доменов, составляющих псевдоморфную структуру $\kappa(\epsilon)$ -фазы.

Монохроматическая карта отдельно стоящего микрокристаллита κ -Ga₂O₃ на подложке GaN для энергии излучения 2.67 eV, как наиболее интенсивной компоненты люминесценции κ -Ga₂O₃, приведена на рис. 1, b. Подложка GaN не люминесцирует с этой энергией и только призмы микрокристаллитов κ -Ga₂O₃ дают светлый контраст на изображении. В центральной призме довольно

слабо, но проявляются девиации распределения интенсивности сигнала катодолуминесценции, которые не связаны с морфологией поверхности. Следует отметить, что даже отдельному призматическому микрокристаллиту свойственно проявление всех интенсивных компонент спектра люминесценции κ -Ga₂O₃, представленных на рис. 1, a (монохроматические карты при других энергиях фотонов не показаны для краткости). Другими словами, дефекты в его кристаллической структуре должны в полной мере характеризовать люминесцентные свойства слоя κ -Ga₂O₃, получаемого гетероэпитаксиально на подложке нитрида галлия.

На приготовленной ламели методом STEM были выявлены особенности доменной структуры отдельного микрокристаллита κ -Ga₂O₃. На рис. 2, a приведено светлоскопическое STEM-изображение (bright-field, BF-STEM), на котором можно различить 6 доменов примерно одинаковых размеров с линейными границами между ними, два из которых видны наиболее отчетливо в силу выбранных дифракционных условий. Таким образом, центр призмы выступает в роли оси симметрии 6 порядка, что проявляется и в симметрии рефлексов при изучении таких кристаллов различными методами рентгеновской дифракции [3,4]. Кроме того, внутри доменов наблюдаются множественные параллельные друг другу линейные контрасты, направления которых соответствует направлениям антифазных границ, обнаруженных в нанокристаллическом κ -Ga₂O₃ [3]. Они вытянуты в направлении от центра к вершине гексагона и образуют углы в 30° с границами каждого из доменов.

В предыдущей работе нашей группы [4] было замечено что центры призм микрокристаллитов преимущественно совпадают с положением выходов прорастающих дислокаций GaN на поверхность. Можно предположить, что рост микрокристаллитов оксида галлия

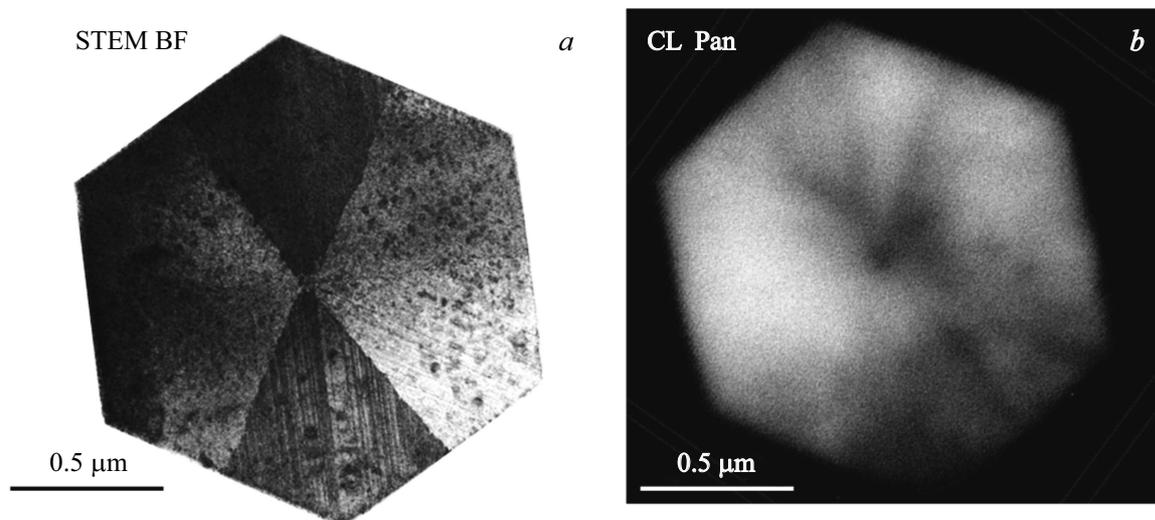


Рис. 2. Микрограмма STEM-BF (*a*) и карта катодолуминесценции в панхроматическом режиме (*b*) для отдельного микрокристаллита κ -Ga₂O₃ (сориентированные одинаково).

начинается с образования структурно несовершенных зародышей вблизи выходов дислокаций, где кристаллическая структура GaN испытывает наибольшие деформации, а при их последующем латеральном разращивании механические напряжения на интерфейсе с подложкой частично компенсируются образованием антифазных границ.

Панхроматическая карта катодолуминесценции, представленная на рис. 2, *b*, записана на той же ламели, что показана на рис. 2, *a*. На ней видно, что интенсивность люминесценции вблизи доменных и крупных антифазных границ понижена, что свидетельствует об их повышенной рекомбинационной активности. Этот факт соответствует предположению Hidouri et al. [8] о возможной сегрегации рекомбинационных центров вблизи границ доменов в κ -Ga₂O₃. Вместе с тем, как видно из рис. 2, *a*, повышенную рекомбинацию проявляют далеко не все доменные и антифазные границы, что может быть объяснено вариабельностью их собственной атомной и электронной структуры, которые и определяют характер рекомбинационной активности. Как было продемонстрировано, например, в CdS [9], двойниковые границы сами по себе могут являться источниками люминесценции без необходимости участия кластеров точечных дефектов. Поэтому наблюдаемое уменьшение сигнала катодолуминесценции вдоль границ доменов не может служить подтверждением модели Hidouri et al. о природе излучательных переходов в κ -Ga₂O₃.

4. Заключение

Приведены результаты исследования структуры и рекомбинационных свойств микрокристаллитов κ -фазы

оксида галлия, выращенного эпитаксиально на базисной плоскости гексагонального GaN. Микрокристаллиты имеют форму правильной или неправильной гексагональной призмы и состоят из поворотных доменов шести ориентаций, в каждом из которых присутствуют параллельные наборы протяженных и прямолинейных антифазных границ. Обнаружено локальное понижение интенсивности люминесценции вдоль доменных и антифазных границ, что является первой демонстрацией их влияния на рекомбинационные свойства оксида галлия.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-23-00202, <https://rscf.ru/project/23-23-00202>. Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ СПбГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **44**, 63 (2016).
- [2] E.B. Yakimov, A.Y. Polyakov, V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, M.P. Scheglov, E.E. Yakimov, S.J. Pearton. *Nanomater.* **13**, 7, 1214 (2023).
- [3] I. Cora, F. Mezzadri, F. Boschi, M. Bosi, M. Čaplovičová, G. Calestani, I. Dódon, B. Pécz, R. Fornari. *Cryst. Eng. Commun* **19**, 11, 1509 (2017).

- [4] S. Shapenkov, O. Vyvenko, V. Nikolaev, S. Stepanov, A. Pechnikov, M. Scheglov, G. Varygin. Phys. Status Solidi B **259**, 2, 2100331 (2022).
- [5] S. Shapenkov, O. Vyvenko, E. Ubyivovk, V. Mikhailovskii. J. Appl. Phys. **131**, 12, 125707 (2022).
- [6] M.A. Reshchikov H. Morkoç. J. Appl. Phys. **97**, 6, 061301 (2005).
- [7] V. Montedoro, A. Torres, S. Dadgostar, J. Jimenez, M. Bosi, A. Parisini. Mater. Sci. Eng. B **264**, 114918 (2021).
- [8] T. Hidouri, A. Parisini, S. Dadgostar, J. Jimenez, R. Fornari. J. Phys. D **55**, 29, 295103 (2022).
- [9] P.Q. Zhao, S.J. Xiong, X.L. Wu, P.K. Chu. Appl. Phys. Lett. **100**, 17, 171911 (2012).

Редактор К.В. Емцев