

Кристаллизация β -Ga₂O₃ из раствора-расплава и исследование полученных кристаллов методом катодолюминесценции

© Ю.Г. Носов¹, С.В. Шапенков^{1,2}, О.Ф. Вывенко², А.А. Кицай¹, В.И. Николаев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Yu.Nosov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 27 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Представлены результаты исследований кристаллографических, кристаллооптических и люминесцентных свойств кристаллов β -Ga₂O₃, впервые полученных из раствора в расплаве MoO₃.

Ключевые слова: оксид галлия, рост кристаллов, катодолюминесценция.

DOI: 10.61011/FTP.2024.10.59378.6552A

Оксид галлия — ультраширокозонный полупроводник (4.6–5.3 эВ), перспективный для создания приборов силовой и оптоэлектронной техники нового поколения [1]. Подложки для эпитаксии структур на основе β -Ga₂O₃ получают из крупных монокристаллов, которые выращивают из расплава при температуре $\sim 1850^\circ\text{C}$ (плавление оксида галлия). Рост производится в основном с использованием дорогой иридиевой оснастки и термоустойчивой циркониевой керамики. К сожалению, пары и продукты диссоциации оксида галлия отличает высокая химическая активность, которая приводит к тому, что в течение длительных процессов происходит постепенное растворение тигля и элементов оснастки из иридия, т.е. он практически становится расходным материалом [2]. Указанная особенность и ряд еще нерешенных технологических проблем делают кристаллы дорогостоящими. Поэтому альтернативные, более низкотемпературные способы получения монокристаллов оксида галлия представляют немалый интерес.

Одним из таких подходов является рост из раствора-расплава, часто применяемый для выращивания монокристаллов тугоплавких материалов с целью изучения их физических свойств [3,4]. В основе этого процесса то, что в некотором температурном интервале растворитель и кристаллизующее вещество (в нашем случае оксид галлия) не образует каких-либо промежуточных соединений. Для кристаллизации целевого компонента возможны два варианта: охлаждение раствора или выпаривание растворителя. Наиболее важной частью такого эксперимента является подбор растворителя, который определяет не только температурный интервал роста, но и способ его выведения из установки. В случае β -Ga₂O₃ в качестве растворителя ранее использовались токсичные фторид (PbF₂) и оксид (PbO) свинца [5,6] с диапазоном температур процесса 500–1200°C. Заметим, что подбор растворителя и условий кристаллизации поз-

воляет получить не только термостабильный полиморф β -Ga₂O₃, но и метастабильный α -Ga₂O₃ [7].

В данной работе исследованы кристаллы Ga₂O₃, полученные методом выпаривания растворителя при использовании в качестве растворителя оксида молибдена MoO₃. Он имеет температуру плавления 801°C и температуру кипения 1155°C, удобные с технической точки зрения для проведения эксперимента. В платиновый тигель для кристаллизации загружали 4.5 г оксида галлия 4N (99.99) и 45 г оксида молибдена ЧДА (ГОСТ 3760-79). Подъем температуры до 1000–1150°C происходил в течение 2 ч, выдержка при постоянной выбранной температуре составляла 12–14 ч, затем печь выключали. Кристаллы оксида галлия после отмывали от остаточного оксида молибдена водным 25% раствором аммиака марки ЧДА (ГОСТ 3760-79). Более детально процесс получения описан нами в работе [8]. В результате были получены пластинчатые кристаллы толщиной несколько десятков микрон с максимальными линейными размерами большой грани до 2.5 мм. Методом рентгеновской дифракции было подтверждено, что кристаллы соответствуют β -Ga₂O₃ с моноклинной структурой [8].

Габитус кристаллов исследован в оптическом микроскопе Carl Zeiss Jena Amplival. Примеры полученных кристаллов оксида галлия представлены на рис. 1. По форме огранки их можно разделить на две группы: монокристаллы и сдвойникованные кристаллы. Монокристаллы обычно имели вид вытянутых прямоугольных пластин и соответствовали тем, что получены в работе [5]. Такой кристалл показан на рис. 1, а, и, исходя из соотношения длин его боковых сторон, мы считаем, что он лежит на плоскости (100), которая является плоскостью спайности в β -Ga₂O₃. Кроме того, нами впервые обнаружен рост из раствора-расплава сдвойникованных кристаллов β -Ga₂O₃, и были отмечены двойники двух видов. Первые — с плоскостью двойникования (101)

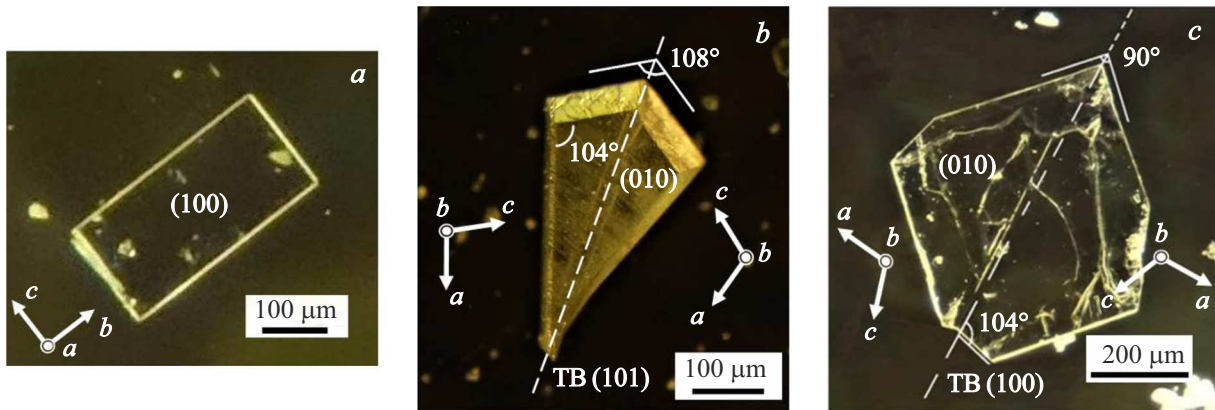


Рис. 1. Кристаллы оксида галлия, выращенные из раствора-расплава MoO_3 ; *a* — монокристалл с гранью (100); *b* — сдвойникованный кристалл по плоскости (101); *c* — сдвойникованный кристалл по плоскости (100), белые стрелки показывают направление кристаллографических осей, ТВ — twin boundary — граница двойникования.

(см. рис. 1, *b*), ранее не наблюдавшиеся в кристаллах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, полученных другими методами. Вторые — с плоскостью двойникования (100) (см. рис. 1, *c*), хорошо известной для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (например, см. работу [9]). В данной работе впервые имеем ограниченный кристалл-двойник, т.е. видим грани, участвующие в процессе роста. По фотографиям большого количества кристаллов с двойниками были измерены углы между боковыми гранями. Для них повторяется набор углов 104, 54 и 22°, что совпадает с углами между плоскостями в элементарной ячейке $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($C2/m$) [6].

Для подтверждения двойниковой структуры кристаллы были исследованы в поляризационном микроскопе ПЛМ-2 в скрещенных николях. Было оценено изменение прохождения плоскополяризованного света через кристалл при вращении на столике между поляризатором и анализатором [10]. Исследование сдвойникового по плоскости (101) (см. рис. 1, *b*) кристалла показало, что погасание монокристаллов в составе двойника происходит асинхронно. Вращение такого кристалла на 360° дает 8 картин погасания, в которых чередуются погасания обеих частей двойника. При этом углы поворота кристалла из положения погасания одного монокристалла в положение погасания другого составили 18 или 72° в зависимости от направления отсчета. Большой угол в 72° коррелирует с углом между направлениями осей *a* [100] в монокристаллах двойника, что подтверждает наличие плоскости двойникования. У кристалла, сдвойникового по плоскости (100) (рис. 1, *c*) погасания обеих частей двойника происходили одновременно, т.е. при вращении на 360° он дает 4 погасания через 90° (как в монокристалле). Это связано с тем, что ось *a* перпендикулярна плоскости двойникования и при зеркальном отражении кристаллографические оси *a* и *c* монокристаллов коллинеарны, но противоположно направлены [10].

Состав и люминесцентные свойства наиболее крупного кристалла (1×2 мм) с плоскостью двойникова-

ния (101) были изучены методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss Auriga с детектором Aztec Oxford Instruments и катодолюминесценции (КЛ) в камере СЭМ Zeiss Supra 40VP с приставкой Gatan MonoCL3+. Поверхность кристалла заряжалась при облучении электронным пучком, что говорит о его низкой электропроводности, и поэтому для заземления его поверхности был напылен тонкий слой углерода.

На рис. 2, *a* показано СЭМ-изображение во вторичных электронах (ВЭ, SE), записанное вблизи границы двойникования кристалла с отмеченной областью накопления сигнала EDS. Контраст в виде неравномерных белых пятен и точек, вероятно, связан с остатками растворителя на поверхности. Элементный анализ показал, что этот кристалл соответствует по составу Ga_2O_3 , в котором были обнаружены примеси: медь (0.52%), никель (0.12%), железо (0.08%) и молибден (0.2%), которые попали в состав кристалла из исходной загрузки порошков Ga_2O_3 и MoO_3 . Наличие молибдена в спектре EDS можно объяснить присутствием остатков растворителя MoO_3 на поверхности кристалла. При изучении при больших увеличениях были обнаружены отдельные микронные частички, которым соответствовало повышенное содержание Mo и O (массовая доля кислорода в MoO_3 выше, чем в Ga_2O_3) на элементных картах и пониженное — Ga (не показаны для краткости).

На панхроматической карте КЛ (CL Pan) кристалла, показанной на рис. 2, *b*, хорошо выражен линейный контраст от двойниковой границы. В самих кристаллах, как продемонстрировано на вставке к рис. 2, *b*, наблюдаются полосчатые контрасты шириной несколько микрон с промежутками $\sim 10\text{--}20$ мкм между ними, при этом направление полосок симметрично относительно плоскости двойникования и параллельно одной из боковых граней домена. Это подобно структуре антифазных границ вблизи плоскости двойникования в отдельных микрокристаллических шестигранных призмах

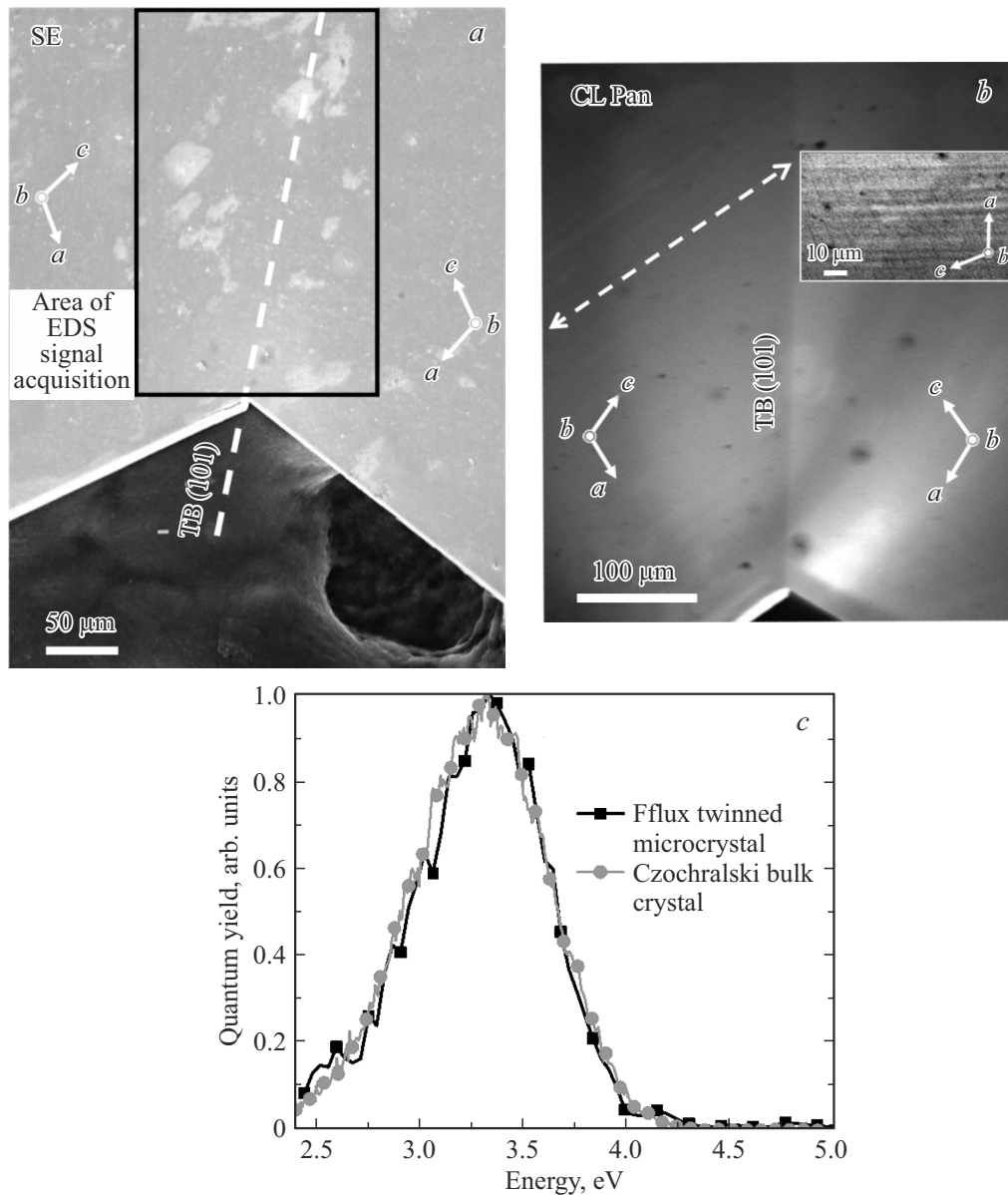


Рис. 2. Результаты исследования сдвойникового по (101) кристалла методами СЭМ: *a* — микрограмма СЭМ ВЭ (SE) вблизи границы двойникования (TB — twin boundary — белая пунктирная линия), черным прямоугольником показана область сбора сигнала EDS; *b* — панхроматическая карта катодолуминесценции (CL Pan) вблизи границы двойникования (TB); штриховая белая линия со стрелками показывает направления линейных КЛ контрастов в левом монокристалле, видимых при большем увеличении на вставке; белые сплошные стрелки (*a*, *b*) показывают направление кристаллографических осей; *c* — нормированный спектр КЛ в синем-УФ диапазоне кристалла двойника (сплошная черная линия с квадратами); для сравнения серым графиком с кругами показан спектр, записанный от массивного кристалла, полученного методом Чохральского из того же порошка Ga_2O_3 , что использовался для роста из раствора-расплава [11].

$\varepsilon(\kappa)$ – Ga_2O_3 [12] и может говорить о некогерентной и криволинейной реальной структуре двойниковой границы на атомном уровне. Левый (на рис. 2, *b*) монокристалл, составляющий двойник, проявил заметно меньшую интенсивность КЛ, что выражается в его темносером контрасте относительно правого монокристалла. Тем не менее спектры КЛ, снятые с обоих монокристаллов, составляющих двойник, и в области шва сходные, имеют вид, показанный на рис. 2, *c*. Спектр КЛ пред-

ставляет собой широкую полосу в синем-УФ диапазоне с выраженным основным пиком в ~ 3.3 эВ и со вторым порядком этой полосы в ИК-красном диапазоне 1.5–2.0 эВ (не показан для краткости). Такой спектр КЛ характерен для эпитаксиальной β -фазы Ga_2O_3 [1,13], а также соответствует спектру, записанному с массивного кристалла β - Ga_2O_3 , полученного нами методом Чохральского из того же исходного порошка оксида галлия [11]. Обнаруженные линейные контрасты в КЛ,

предположительно, соответствуют плоским дефектам. Их повышенная рекомбинационная активность — либо свойства самих этих дефектов, либо они являются предпочтительными для сегрегации примесей. В пользу последнего говорит вариативность в величине контраста КЛ между различными полосками. С другой стороны, темные полоски также могут демонстрировать декорированные слои роста, а отличия в интенсивности КЛ монокристаллов, возможно, связаны с неравномерным остыванием кристалла, что проявилось в анизотропном распределении точечных дефектов, участвующих в формировании сигнала КЛ [14]. Кроме того, стоит учитывать также присутствие железа в виде примеси (обнаруженное методом EDS), которое увеличивает интенсивность люминесценции в ИК-красном диапазоне [15] при значительно меньших концентрациях. К сожалению, методом EDS невозможно оценить пространственные вариации концентрации железа при таком уровне его содержания в кристалле.

В работе из раствора-расплава MoO_3 получены тонкие монокристаллы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и кристаллы, сдвойникованные между собой (двух ориентаций). Данные об их структурных, оптических и люминесцентных свойствах показывают близость образцов из опытов по раствор-расплавной кристаллизации к кристаллам, получаемым из собственного расплава оксида галлия. Тонкие кристаллы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенные из раствора-расплава, представляют, в том числе, и практический интерес, так как для приборных приложений плохо теплопроводящий оксид галлия требует утончения или расщепления больших кристаллов [16].

Благодарности

О.Ф. Вывенко и С.В. Шапенков благодарят Российский научный фонд за поддержку исследований оксида галлия, грант № 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] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützam, R. Bertram, S. Ganschow, R. Fornari. *Cryst. Res. Technol.*, **45**, 1229 (2010).
- [3] M. Tachibana. *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth* (Springer Japan, Tokyo, 2017).
- [4] В.А. Тимофеева. *Рост кристаллов из растворов-расплавов* (М., Наука, 1978).
- [5] G. Katz, R. Roy. *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 168 (1966).
- [6] J. Åhman, G. Svensson, J. Albertsson. *Acta Crystallogr. C*, **52**, 1336 (1996).
- [7] J.P. Remeika, M. Marezio. *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 87 (1966).
- [8] А.А. Кицай, Ю.Г. Носов, А.В. Чикиряка, В.И. Николаев. *Письма ЖТФ*, **49** (14), 16 (2023).
- [9] B. Fu, Z. Jia, W. Mu, Y. Yin, J. Zhang, X. Tao. *J. Semicond.*, **40**, 011804 (2019).
- [10] В.Б. Татарский. *Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов* (М., Недра, 1965).
- [11] V.I. Nikolaev, A.Y. Polyakov, V.M. Krymov, S.V. Shapenkov, P.N. Butenko, E.B. Yakimov, A.A. Vasilev, I.V. Schemerov, A.V. Chernykh, N.R. Matros. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **13** (1), 015003 (2024).
- [12] O.F. Vyvenko, S.V. Shapenkov, E.V. Ubyivovk, A.S. Bondarenko, A.I. Pechnikov, V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov. *Materialia*, **32**, 101942 (2023).
- [13] S. Shapenkov, O. Vyvenko, E. Ubyivovk, O. Medvedev, G. Varygin, A. Chikiryaka, A. Pechnikov, M. Scheglov, S. Stepanov, V. Nikolaev. *Phys. Status Solidi A*, **217**, 1900892 (2020).
- [14] T. Hidouri, A. Parisini, S. Dadgostar, J. Jimenez, R. Fornari. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **55**, 295103 (2022).
- [15] R. Sun, Y.K. Ooi, P.T. Dickens, K.G. Lynn, M.A. Scarpulla. *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 052101 (2020).
- [16] J. Kim, S. Oh, M.A. Mastro, J. Kim. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 15760 (2016).

Редактор А.Н. Смирнов

The crystallization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ from a solution-melt and the study of the obtained crystals by cathodoluminescence

Yu.G. Nosov¹, S.V. Shapenkov^{1,2}, O.F. Vyvenko², A.A. Kitsay¹, V.I. Nikolaev¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
² St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of studies of crystallographic, crystal-optical and luminescent properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystals obtained for the first time from a solution in molten MoO_3 are presented.