

МОНОКРИСТАЛЛЫ β -Ga₂O₃, ВЫРАЩЕННЫЕ ИЗ РАСПЛАВА ОКСИДОВ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ

В.Н. Маслов^{1,2*}, В.М. Крымов^{1,2}, Е.В. Калашников^{1,4}, В.И. Николаев^{1,2,3}

¹ИТМО, Кронверкский просп., 49, лит. А., Санкт-Петербург, 197101

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021

³ООО «Совершенные кристаллы», Политехническая ул., Санкт-Петербург, 194064

⁴МГОУ, Радио ул., 10, лит. А, Москва, 105005

*e-mail: maslov_vn@hotmail.com

Аннотация. Методом свободной кристаллизации из расплава Ga₂O₃-Al₂O₃ получены пластинчатые монокристаллы β -Ga₂O₃. Исследованы основные закономерности роста и свойства полученных кристаллов, выявлены особенности их кристаллооптических свойств и дефектной структуры.

1. Введение

Кристаллы β -Ga₂O₃ перспективны для приложений в оптоэлектронике (ширина запрещенной зоны $E_g=4.6-4.7$ eV (27 °C) и силовой полупроводниковой технике. Прозрачные вплоть до диапазона УФ-С, они при специальном легировании обладают достаточной электропроводностью [1, 2], что делает их уникальными среди других кристаллов, используемых в качестве подложек для эпитаксии широкозонных полупроводников. Недавно на подложках β -Ga₂O₃ выпущена опытная партия новых энергоэффективных светодиодов [2], кроме того, показана возможность создания высоковольтных транзисторов [3].

Основным способом получения монокристаллов β -Ga₂O₃ является кристаллизация из расплава оксида галлия [2, 4, 5]. Кристаллы относительно больших размеров были выращены методом Степанова (EFG) [2] в форме пластин шириной до 50 mm и толщиной 3 mm и методом Чохральского [4] диаметром до 22 mm и длиной до 65 mm. В обоих методах использовалась иридиевая оснастка в тепловом узле. Без нее кристаллы β -Ga₂O₃ были выращены методом плавающей зоны на установке со световым нагревом [5]. Проведено сравнение кристаллов β -Ga₂O₃, выращенных в различных газовых атмосферах: CO₂, Ar, Ar + O₂, Ar + CO₂, [4]. Наиболее хорошие кристаллы получились в окислительной атмосфере, т.е. в среде кислорода и углекислого газа, при давлении, превышающем атмосферное. Ранее [6], нами была исследована возможность получения кристаллов β -Ga₂O₃ в неметаллических тиглях, и показано, что для этой цели наиболее подходящим является тигель из сапфира, Al₂O₃, ($T_{mel Al_2O_3}=2050$ °C). В этом случае, при высоких температурах (выше 1810 °C= $T_{melt Ga_2O_3}$) в контакте расплава с поверхностью тигля нет активного химического взаимодействия, но, тем не менее, наблюдается растворение стенок тигля. В процессе кристаллизации, в слитке оказывается кроме оксида галлия и оксид алюминия (Al₂O₃). Последующая кристаллизация происходит из раствора в расплаве.

Цель настоящей работы: выявить особенности выращивания кристаллов в системе Ga₂O₃-Al₂O₃ и изучить свойства выращенных кристаллов.

2. Эксперимент

Эксперименты проводились на установке «ГРАНАТ-2М», оборудованной графитовой печью резистивного нагрева. В качестве исходного сырья использовался порошок оксида галлия (ЧДА), помещенный в сапфировый тигель. Тигель представляет собой запаянную с одного конца трубку диаметром 25 mm с толщиной стенки примерно 3 mm, выращенную способом Степанова (EFG). Полученный расплав доводился до температуры ~ 1850 °C и при этой температуре для гомогенизации выдерживался в течение 30-60 min. В камере создавалось избыточное давление аргона 0.5 atm. Масса порошка оксида галлия и тигля из сапфира контролировалась до и после процесса кристаллизации. Потери массы составляют не более 5 % от общей массы тигля с загрузкой – оседают в виде налета на стенках камеры и элементах тепловой зоны. Рост кристаллов проходил в режиме свободной кристаллизации. Расплав охлаждался в течение 5 часов до комнатной температуры.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Кристаллизация. Путем измерения глубины растворения стенки тигля было выявлено, что расплавление оксида галлия привело к потере объема стенок сапфирового тигля примерно на 5-7 %. В результате эксперимента получен поликристаллический агрегат серого оттенка, в котором по данным микросондового анализа содержится до 10 % Al₂O₃. Кристаллизация протекает с учётом, соотношений химических соединений этих оксидов и их агрегатных состояний [7] и описывается фазовой диаграммой Al₂O₃-Ga₂O₃ [8], представленной на Рис. 1. На диаграмме отмечены условия нашего эксперимента, который проводился при температуре ~ 1850 °C (точка T_{exp}), что несколько выше температуры плавления β -Ga₂O₃ (T_{melt}). В этих условиях исходный расплав чистого Ga₂O₃ реагирует с Al₂O₃, и в результате при выбранной и контролируемой температуре T_{exp} , меняет свой состав и переходит в новое состояние (точка 1). Вследствие этого перехода процесс кристаллизации протекает в соответствии с низкотемпературной частью диаграммы.

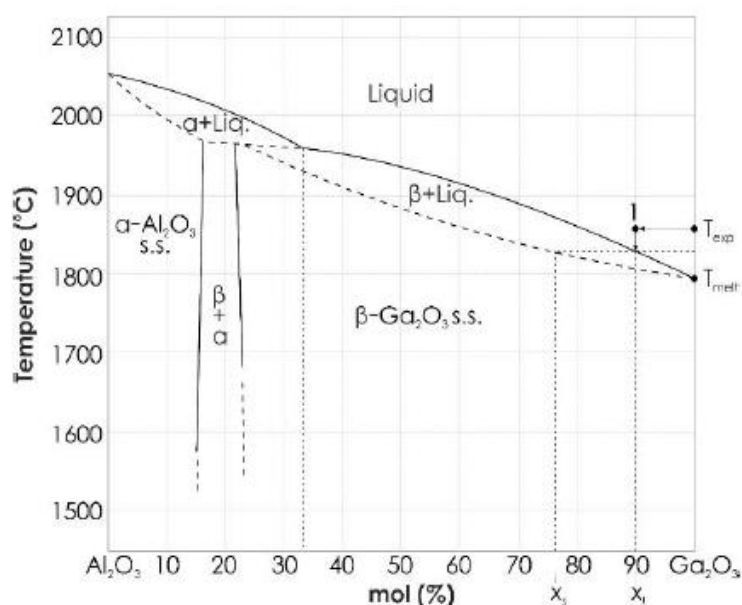


Рис. 1. Фазовая диаграмма Ga₂O₃-Al₂O₃ по данным [8].

При понижении температуры жидкий раствор Al_2O_3 в Ga_2O_3 состава x_l , соответствующей линии ликвидуса, оказывается в равновесии с твердым раствором Al_2O_3 в Ga_2O_3 состава x_s . По-видимому, можно говорить, именно, о растворе Al_2O_3 в Ga_2O_3 (или о $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ – фазе твердого раствора), т.к. никаких промежуточных структурных композиций типа $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{O}_3$ не было обнаружено.

Структура и свойства кристаллов. В результате экспериментов получены поликристаллические агрегатные сростки, состоящие из монокристаллов имеющих таблитчатую изометричную форму. Отдельные кристаллы достигают в поперечнике размера до 10 мм, но в связи с большой хрупкостью кристаллов по плоскостям спайности отделить большие пластины крайне сложно. Максимальный размер извлеченной пластины составил около 8 мм в поперечнике. Отдельные кристаллы (Рис. 2), хорошего оптического качества, бесцветны и прозрачны. Был измерен их спектр пропускания на спектрофотометре Specord UV-VIS. Показано, что край спектра пропускания по длине волны ~ 260 нм. Спектр рентгеновской дифракции подтверждает, что получены монокристаллы являются $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ хорошего структурного качества, кривая качания в ω -scan (001) имеет полуширину на полувысоте ~ 70 arcsec.

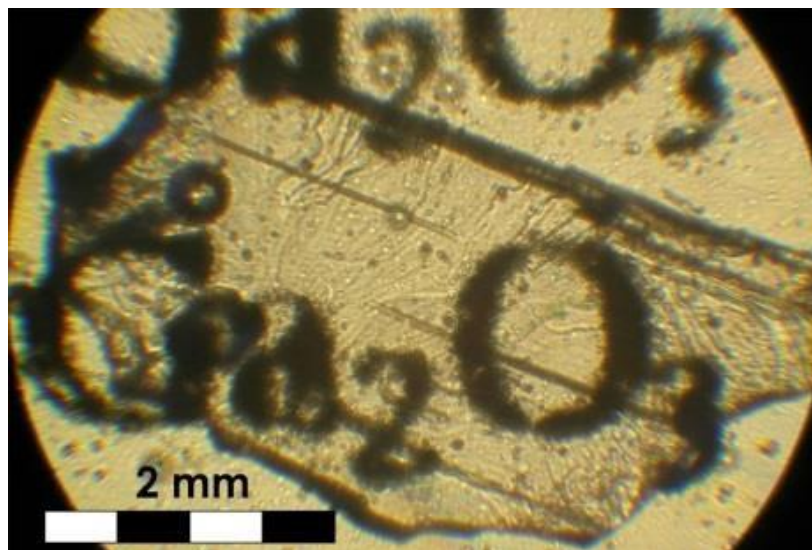


Рис. 2. Монокристалл $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенный из расплава Ga_2O_3 - Al_2O_3

Полученные кристаллы были изучены под оптическим поляризационным микроскопом ПОЛАМ Р-111. При помощи кварцевого клина определено двупреломление света, которое составило $\approx 0,030$ nm.

В ходе микроскопического исследования кристаллов было выявлено, что помимо основной плоскости совершенной спайности, по которой кристаллы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ хорошо расщепляются (параллельно плоскости пинакоида {001}), имеется еще три плоскости спайности, одна ярко выраженная совершенной спайности и две более слабых, несовершенной. На рисунке 3 они отмечены пунктирными линиями, а также показаны углы между плоскостями спайности. Плоскости совершенной спайности проявляются повсеместно, а несовершенной достаточно редко и, судя по всему, они соответствуют плоскостям ромбической призмы.

Кристаллы демонстрируют оптическую одноосность, проявляющуюся в виде креста на коноскопической фигуре, псевддвуосность не наблюдалась несмотря даже на наличие блочности.

В исследуемых образцах часто отмечались закономерные полосы параллельные

плоскости несовершенной спайности (Рис. 4). Это хорошо видно по появляющейся полоске Бекке, возникающей на границе фаз за счет разности показателей преломления двух сред. Данной обстоятельство могло бы навести на мысли о присутствии в кристаллах второй фазы, например, Al₂O₃, но внутри полос значение двупреломления, такое же, что и у основного тела кристалла, т.е. ≈ 0.030 nm, в то время, как для Al₂O₃ двупреломление ≈ 0.007 nm. Исходя из чего, мы делаем предположение о сдвойникованности образцов и анизотропии по показателю преломления.

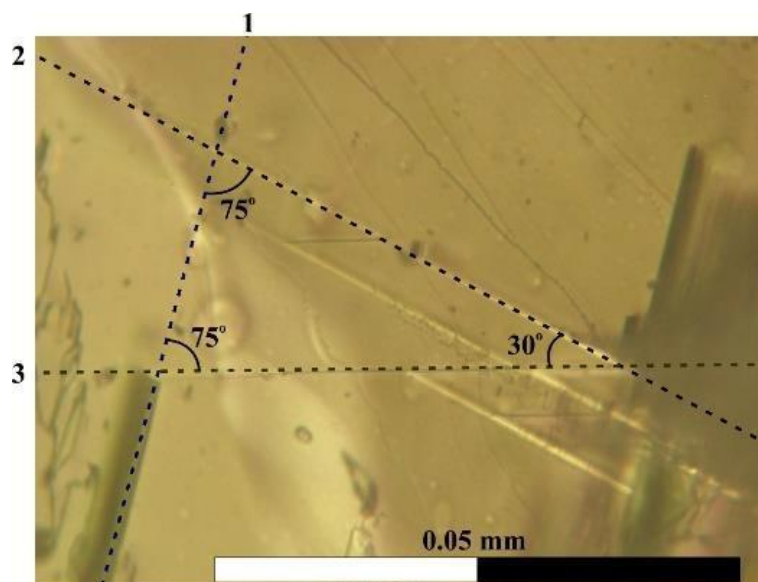


Рис. 3. Трещины по плоскостям спайности в монокристалле β -Ga₂O₃: 1 – совершенная спайность; 2,3 – несовершенная спайность (по ромбической призме).

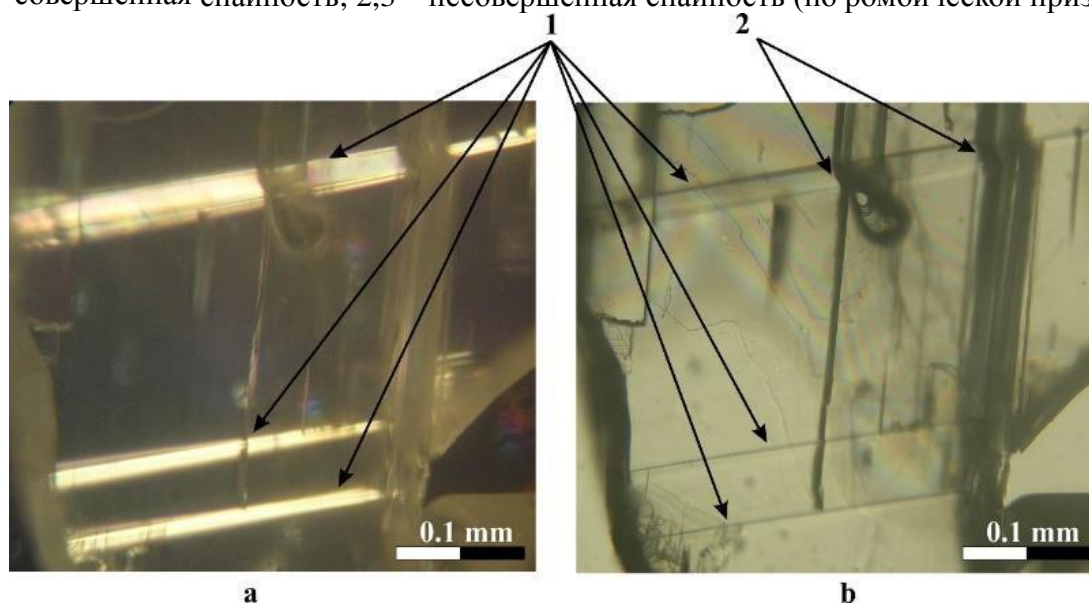


Рис. 4. Двойники в кристаллах β -Ga₂O₃: 1 – двойниковые срастания; 2 – искажения в кристалле, проявляющиеся на трещинах спайности (часто сопровождающие двойникование). а – фотография при введенном анализаторе; б – фотография при выведенном анализаторе.

Дефекты. В ряде образцов наблюдались поры, по морфологии и диаметру можно выделить три вида (Рис. 5):

1. Крупные поры с неровными стенками (0.1-0.07 mm);

2. Крупные поры с гладкими стенками (0.1-0.05 mm);
3. Мелкие оgranенные поры (0.01 mm).

Пористость могла составлять до 10 % от общего объема образца. Такое большое содержание пор может быть связано с исходным сырьем, которое представляет собой мелкодисперсный порошок, загрузка не успевает обезгаживаться до расплавления.

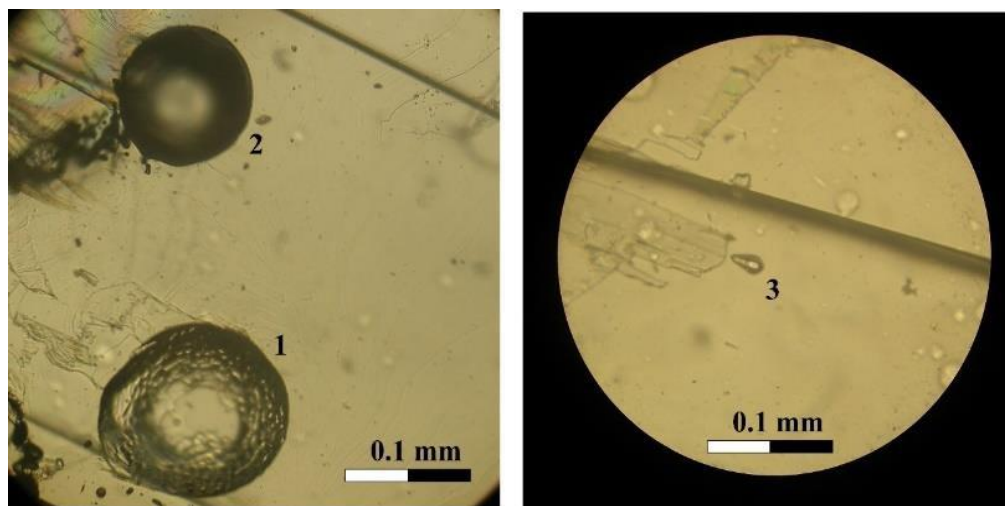


Рис. 5. – Поры в кристаллах β -Ga₂O₃: 1 – большая пора с неровными стенками; 2 – большая пора с ровными стенками; 3 – маленькая оgranенная пора.

4. Выводы

Установлено, что кристаллизация расплава оксида галлия с 10-ю весовыми процентами оксида алюминия позволяет получить качественные пластинчатые монокристаллы β -Ga₂O₃, оgranенные плоскостями спайности. Выявлены основные структурные дефекты этих кристаллов.

Авторы благодарят Ю.Г. Носова и С.И. Бахолдина за помощь в работе. Исследования были поддержаны Российским научным фондом (грант РНФ № 14-29-00086) и программой развития Международных научных подразделений Университета ИТМО.

Литература

- [1] Encarnación G. Villora, Kiyoshi Shimamura, Yukio Yoshikawa, Takekazu Ujiie, Kazuo Aoki // *Applied Physics Letters* **92** (2008) 202120.
- [2] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, Y. Yaguchi // *Japanese Journal of Applied Physics* **47(11)** (2008) 8506.
- [3] Wan Sik Hwang, A. Verma, H. Peelaers, V. Protasenko, S. Rouvimov, Huili (Grace) Xing, A. Seabaugh, W. Haensch, C. Van de Walle, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Fornari, D. Jena // *Applied Physics Letters* **104** (2014) 203111.
- [4] Z. Galazka, R Uecker, K Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brutzam, R. Bertram, S. Ganschow, R. Fornari // *Crystal Research and Technology* **45(12)** (2010) 1229.
- [5] Encarnación G. Villora, Kiyoshi Shimamura, Yukio Yoshikawa, Kazuo Aoki, Noboru Ichinose // *Journal of Crystal Growth* **270** (2004) 420.
- [6] В.Н. Маслов, В.М. Крымов, М.Н. Блащенко, А.А. Головатенко, В.И. Николаев // *Письма в ЖТФ* **40(7)** (2014) 56.
- [7] *Phase Diagrams in Metallurgy. Their Development and Application*, ed. by F.N. Rhines (McGraw-Hills Company, INC. N.Y., Toronto, London, 1956).
- [8] M. Mizuno, T. Yamada, Tetsuo Nogchi // *Yogyo-Kyokai-Shi* **83(4)** (1975) 175.

SINGLE CRYSTALS OF β -Ga₂O₃, GROWN FROM THE MELT OF GALLIUM AND ALUMINUM OXIDES

V.N. Maslov^{1,2*}, V.M. Krymov^{1,2}, E.V. Kalashnikov^{1,4}, V.I. Nikolaev^{1,2,3}

¹ITMO, Kronverkskiy pr, 49, St. Petersburg, 197101, Russia

²Ioffe Physical Technical Institute, RAS, Polytechnicheskaya st., 26, St. Petersburg, 194021, Russia

³Perfect Crystals LLC, Polytechnicheskaya st., 28, St. Petersburg, 194064, Russia

⁴MGOU, Radio st., 10, Moscow, 105005, Russia.

* e-mail: maslov_vn@hotmail.com

Abstract. Tabular β -Ga₂O₃ single crystals were grown by method of free crystallization from Ga₂O₃-Al₂O₃ melt. Growth mechanisms and properties of the crystals have been studied; main features of optical behavior and defect structure of the crystals have been revealed.

Acknowledgements

Authors are grateful to Yu.G. Nosov and S.I. Bakholdin for their help. This study was supported by Russian Science Foundation (grant RSF № 14-29-00086) and International Research Laboratory development program at ITMO University.

References

- [1] Encarnación G. Villora, Kiyoshi Shimamura, Yukio Yoshikawa, Takekazu Ujiie, Kazuo Aoki // *Applied Physics Letters* **92** (2008) 202120.
- [2] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, Y. Yaguchi // *Japanese Journal of Applied Physics* **47(11)** (2008) 8506.
- [3] Wan Sik Hwang, A. Verma, H. Peelaers, V. Protasenko, S. Rouvimov, Huili (Grace) Xing, A. Seabaugh, W. Haensch, C. Van de Walle, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Fornari, D. Jena // *Applied Physics Letters* **104** (2014) 203111.
- [4] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brutzam, R. Bertram, S. Ganschow, R. Fornari // *Crystal Research and Technology* **45(12)** (2010) 1229.
- [5] Encarnación G. Villora, Kiyoshi Shimamura, Yukio Yoshikawa, Kazuo Aoki, Noboru Ichinose // *Journal of Crystal Growth* **270** (2004) 420.
- [6] V.N. Maslov, V.M. Krymov, M.N. Blashenkov, A.A. Golovatenko, V.I. Nikolaev // *Technical Physics Letters* **40(4)** (2014) 303.
- [7] *Phase Diagrams in Metallurgy. Their Development and Application*, ed. by F.N. Rhines (McGraw-Hills Company, INC. N.Y., Toronto, London, 1956).
- [8] M. Mizuno, T. Yamada, Tetsuo Nogchi // *Yogyo-Kyokai-Shi* **83(4)** (1975) 175.