

06

## Выращивание кристаллов $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из собственного расплава

© В.Н. Маслов, В.М. Крымов, М.Н. Блашенков, А.А. Головатенко,  
В.И. Николаев

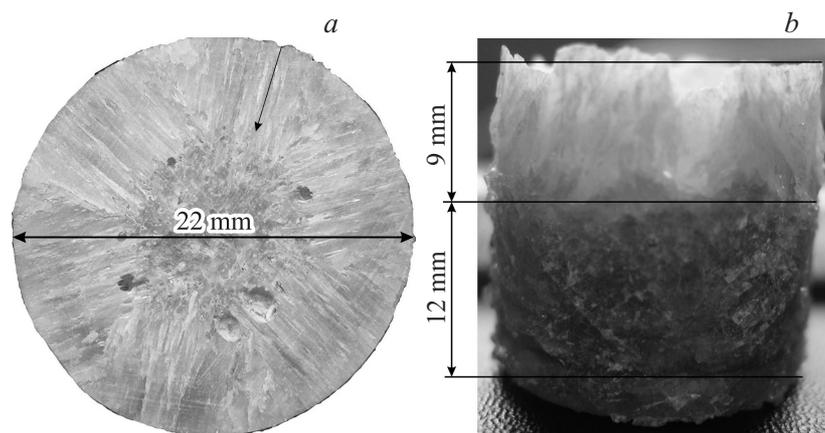
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
ООО „Совершенные кристаллы“  
ООО „Лабтехноком“  
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики  
E-mail: maslov\_vn@hotmail.com

Поступило в Редакцию 24 ноября 2013 г.

Проведены исследования применимости ряда недорогих материалов для роста кристаллов  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом свободной кристаллизации в тигле. Показана возможность выращивания кристаллов  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в тиглях из монокристаллического сапфира. Исследованы основные закономерности роста и свойства полученных кристаллов.

В настоящее время ведущие лаборатории Японии и Германии проявляют повышенный интерес к монокристаллам оксида галлия  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1,2]. Данный материал особо интересен для УФ-приложений, поскольку является широкозонным полупроводником (4.6–4.7 eV) с достаточной проводимостью, чтобы говорить о создании на его основе приборов вертикальной геометрии, способных обеспечить наибольшую энергоэффективность [3]. В 2013 году начат выпуск опытных светодиодов, выращенных на подложках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]. Кроме того  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как проводящий прозрачный материал в перспективе может решить не только задачу проводящей подложки, но и заместить в конструкции светодиода чипа другие оксиды, используемые в качестве прозрачных контактов для эффективного вывода света из светодиодных чипов [5].

Для экспериментов по выращиванию кристаллов оксида галлия в качестве исходного сырья использовался порошок ЧДА. Эксперименты проводились на установке „ГРАНАТ-2М“, оборудованной печью резистивного нагрева. Нагреватель был выполнен из графита, тепловые экраны из молибдена. Наблюдение за расплавлением и кристаллизацией



**Рис. 1.** *a* — кристаллы, полученные путем свободной кристаллизации в сапфировом тигле расплава оксида галлия (стрелкой показано направление роста кристаллов); *b* — образец, освобожденный от тигля. Фотография хорошо демонстрирует шапку кристаллов оксида галлия, выросшего из газовой фазы.

велось через смотровое окно, располагающееся в верхнем фланце камеры. Рост кристаллов проходил в режиме свободной кристаллизации в тигле.

Ростовые эксперименты проводились как в вакууме, так и в атмосфере аргона при различном давлении газа в камере. При выращивании монокристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  проявились следующие трудности:

1. Вещество является тугоплавким — температура плавления по разным сведениям колеблется от 1725 до 1800°C, что требует высокотемпературных материалов тигля [6].

2. Высокая упругость пара — уже при температуре 700–1000°C и нормальном давлении легко диссоциирует на Ga и O<sub>2</sub>, требуется повышенное давление.

3. Реагирует почти со всеми металлами при высоких температурах — в связи с диссоциацией, образующийся кислород окисляет все металлические элементы в зоне.

Испытывался ряд металлических и неметаллических материалов для тиглей для подбора альтернативы известному, но дорогостоящему ва-

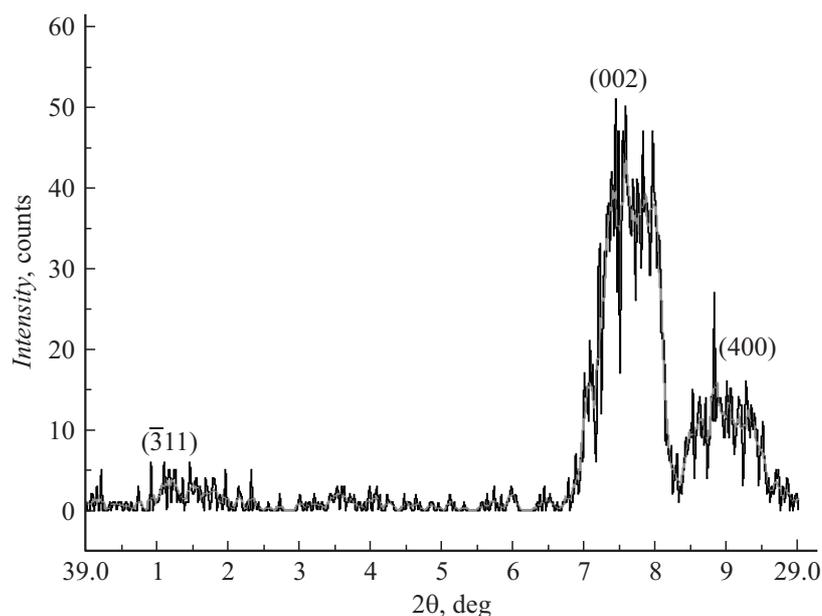


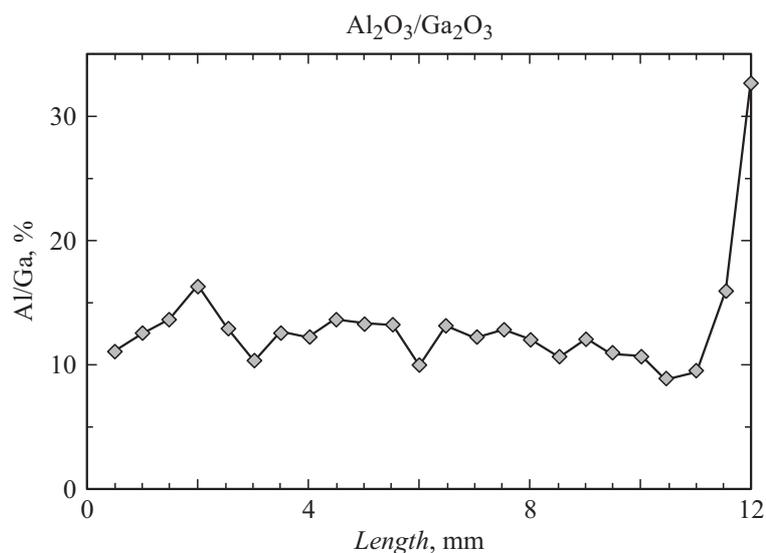
Рис. 2. Спектр рентгеновской дифракции порошка в режиме  $\theta-2\theta$ .

рианту с использованием иридия в конструкции тигля [1]. В результате проведенных экспериментов были исключены:

- 1) молибден и вольфрам (из-за сильного взаимодействия с продуктами разложения оксида галлия и реакции переноса и осаждения материала тигля в камере роста);
- 2) графит, как сильный восстановитель;
- 3) керамика на основе BN, как химически не устойчивая.

В результате в качестве материала тигля для экспериментов был выбран монокристаллический сапфир.

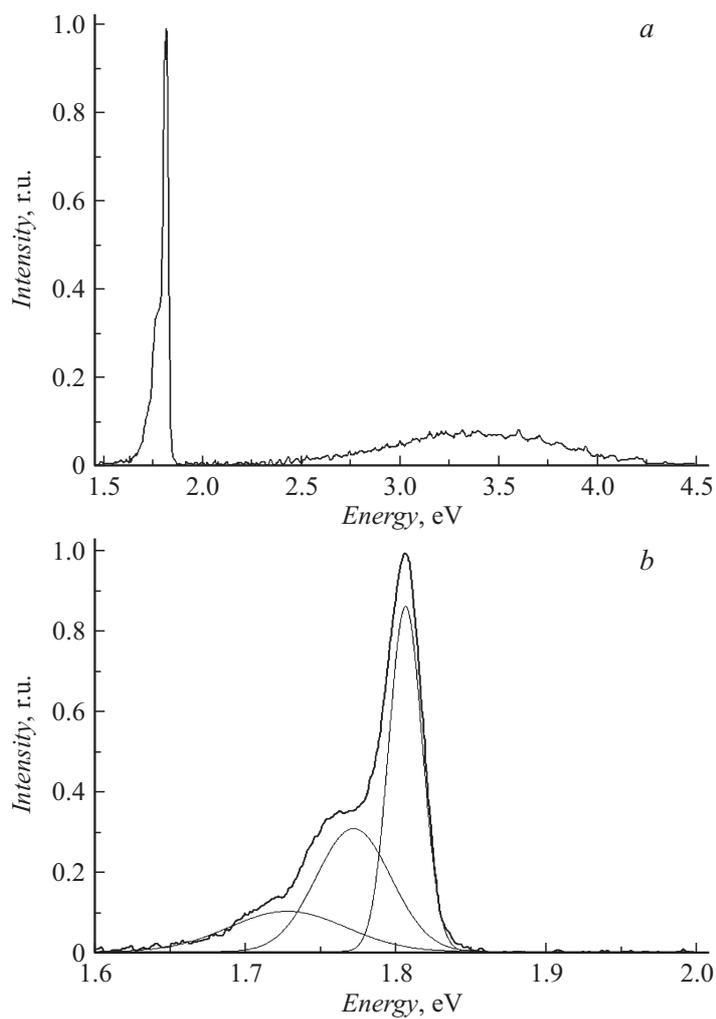
Тигли из монокристаллического сапфира диаметром 26 mm и высотой 50 mm были выращены из расплава способом Степанова (EFG) [7]. Тигель получался при выращивании трубки путем затравления на пластину, которая и являлась дном тигля. В качестве затравки использовалась также предварительно выращенная пластина толщиной 4 mm, нулевой ориентации. Таким образом рост трубки осуществлялся в



**Рис. 3.** Отношение оксида алюминия к оксиду галлия в образце, представленном на рис. 1, от края до центра образца.

направлении оптической оси (0001). В ходе работы было проведено 8 плавов. Эксперименты проходили в атмосфере аргона при давлении 1.5–1.7 atm. В результате, способом свободной кристаллизации в тигле, были получены таблитчатые (плоские) и игольчатые кристаллы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  серого с голубоватым оттенком цвета размером: по удлинению (от стенки к центру) до 8 mm, поперек удлинения до 1 mm в агрегате секреторного типа (рис. 1, *a*). На рисунке хорошо видно, что кристаллы, растущие от стенки к центру тигля, имеют шестилучевую направленность, что коррелирует с симметрией монокристаллического сапфирового тигля. Во всех экспериментах наблюдался эффект возгонки оксида галлия, в результате чего на поликристаллических агрегатах образовывалась более прозрачная шапка кристаллов, выросших из газовой фазы (рис. 1, *b*).

Рентгеновский дифракционный анализ порошка, полученного из выращенных образцов, показал характерные для  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  пики ( $\bar{3}11$ ), (002) и (400).



**Рис. 4.** Спектры катодолуминесценции кристаллов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  при 100 К и напряжении 10.5 кВ: *a* — общий вид; *b* — пик красной люминесценции и его аппроксимация тремя гауссовыми линиями.

Был сделан микронзондовый анализ, выяснилось, что выращенные кристаллы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержат примесь Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием от 8 до 13 wt.%, нарастающим от центра кристалла к краю (рис. 2). Все образцы имели низкую электрическую проводимость, что мы связываем с высоким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3).

Было проведено исследование спектра катодолюминесценции выращенных кристаллов (рис. 4). В спектре наблюдалось 2 полосы: широкая УФ-полоса с максимумом в области 3.3–3.4 eV и узкая полоса высокой интенсивности в области 1.7–1.8 eV, которая хорошо описывается тремя гауссовыми пиками с максимумами 1.805, 1.770 и 1.730 eV. Подобный спектр катодолюминесценции ранее наблюдался в наностержнях Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]. Авторы связывают такую структуру красной части спектра с размерным квантованием энергии в одномерных игольчатых структурах [6]. Широкая УФ-полоса связана с собственными переходами в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, более выражена у кристаллов, прошедших высокотемпературный отжиг [7,8].

Таким образом, показана возможность выращивания кристаллов  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в тиглях из монокристаллического сапфира.

## Список литературы

- [1] *Hideo Aida, Kengo Nishiguchi, Hidetoshi Takeda et al.* // Japan. J. Appl. Phys. 2008. V. 47(11). P. 8506.
- [2] *Galazka Z., Uecker R., Irmscher K. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2010. V. 45(12). P. 1229.
- [3] *Shun Ito I, Kenichiro Takeda I* // Japan. J. Appl. Physics. 2012. V. 9(3). P. 519.
- [4] <http://www.supashop.ch/news/artikel/japanese-firms-use-gallium-oxide-produce-improved-white-led/102450/>
- [5] *Nogales E., Méndez B., Piqueras J.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 113 112.
- [6] *Guzmán-Navarro G., Herrera-Zaldívar M., Valenzuela-Benavides J., Maestre D.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 034 315.
- [7] *Антонов П.И., Крымов В.М., Москалев А.В.* // Наука производству. 2005. № 2. С. 36–38.
- [8] *Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В.* // Энциклопедия сапфира. Харьков: Ин-т монокристаллов, 2004. С. 508.