

06.5;07.2

Элементное и структурное картирование объемных кристаллов $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$, полученных методом Чохральского

© Д.А. Бауман¹, Л.А. Пьянкова², А.В. Кремлева¹, В.А. Спиридонов¹, Д.Ю. Панов¹, Д.А. Закгейм¹, А.С. Бахвалов², М.А. Одноблюдов¹, А.Е. Романов¹, В.Е. Бугров¹

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² АО „Научные приборы“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dabauman@itmo.ru

Поступило в Редакцию 12 октября 2020 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2020 г.

Принято к публикации 21 ноября 2020 г.

С помощью рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного картирования, а также растровой электронной микроскопии проведено исследование распределения алюминия в приповерхностном слое кристалла $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$, полученного методом Чохральского с использованием сапфировой затравки. Показано, что распределение алюминия коррелирует с изменением физического уширения дифракционных максимумов системы плоскостей $(h00)$ кристалла и связано с удаленностью от зоны затравления.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентное и рентгеноструктурное картирование, метод Чохральского, широкозонные полупроводники.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.05.50671.18580

В последнее время оксид галлия (Ga_2O_3) привлекает повышенное внимание исследователей по причине его уникальных свойств [1,2]. Он обладает большой шириной запрещенной зоны (около 4.85 eV для стабильной β -фазы Ga_2O_3 [1,2]), высоким напряжением пробоя (8 MV/cm [1]), высокой химической и термостабильностью, достаточно высокой твердостью [3]. Из доступных сегодня широкозонных полупроводников по указанным параметрам он уступает только алмазу. Еще одно преимущество оксида галлия состоит в возможности получения объемных кристаллов сравнительно дешевым методом вытягивания из расплава: методом Чохральского [4,5] или Степанова [6]. Эти качества делают оксид галлия чрезвычайно перспективным материалом для применения в силовой электронике для изготовления, например, МОП-транзисторов (МОП — металл–оксид–полупроводник) с рекордно высокими напряжениями пробоя, а также для изготовления солнечно-слепых фотодетекторов для ультрафиолетового спектра.

Однако существуют приложения, требующие больших значений запрещенной зоны, чем в Ga_2O_3 . Одним из способов увеличения ширины запрещенной зоны является добавление алюминия в состав β - Ga_2O_3 и формирование тройного соединения $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$, т.е. твердого раствора Al_2O_3 и Ga_2O_3 . Ширина запрещенной зоны для Al_2O_3 составляет 8.8 eV [7]; таким образом, изменяя содержание алюминия в кристалле, можно увеличивать ширину запрещенной зоны $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$. Введение алюминия в состав β - Ga_2O_3 позволяет улучшать и другие характеристики материала. В работе [8] было показано, что для слоев $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ удалось получить подвижность носителей на порядок выше, чем в нелеги-

рованном β - Ga_2O_3 . В солнечно-слепых фотодетекторах на основе оксида галлия введение в состав 12 at.% алюминия привело к десятикратному увеличению фототока (по сравнению с чистым оксидом галлия) [9]. Все отмеченное выше делает важными изучение методов изготовления твердого раствора $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ и исследование механизмов встраивания и распределения алюминия в растущий кристалл.

В настоящей работе проведено исследование распределения Al в кристаллах β - Ga_2O_3 , выращенных из расплава методом Чохральского [4,5] на затравке из Al_2O_3 , а также структурных свойств этих кристаллов. Для исследований были использованы методы рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенодифракционного анализа и метод растровой электронной микроскопии. Применение такого комплексного подхода при исследовании захвата алюминия растущим кристаллом может дать информацию о различных аспектах встраивания компонента, выявить его поверхностное и объемное распределение в кристалле и установить связь распределения Al с особенностями дефектной структуры кристалла.

Получение кристаллов $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ из расплава проводилось методом Чохральского в ростовом реакторе НИКА-3 (производство ФГУП ЭЗАН, Черноголовка, Россия) с индукционным нагревом под управлением программного комплекса „Aura“. В качестве исходного материала для роста использовался порошкообразный Ga_2O_3 (чистота 99.999%). Для расплавления шихты применялся тигель из иридия цилиндрической формы.

Ростовые процессы проводились в атмосфере Ar при давлении 1.1–1.3 bar и температуре в диапазоне от 1850 до 1865°C. Более подробное описание технологии выра-

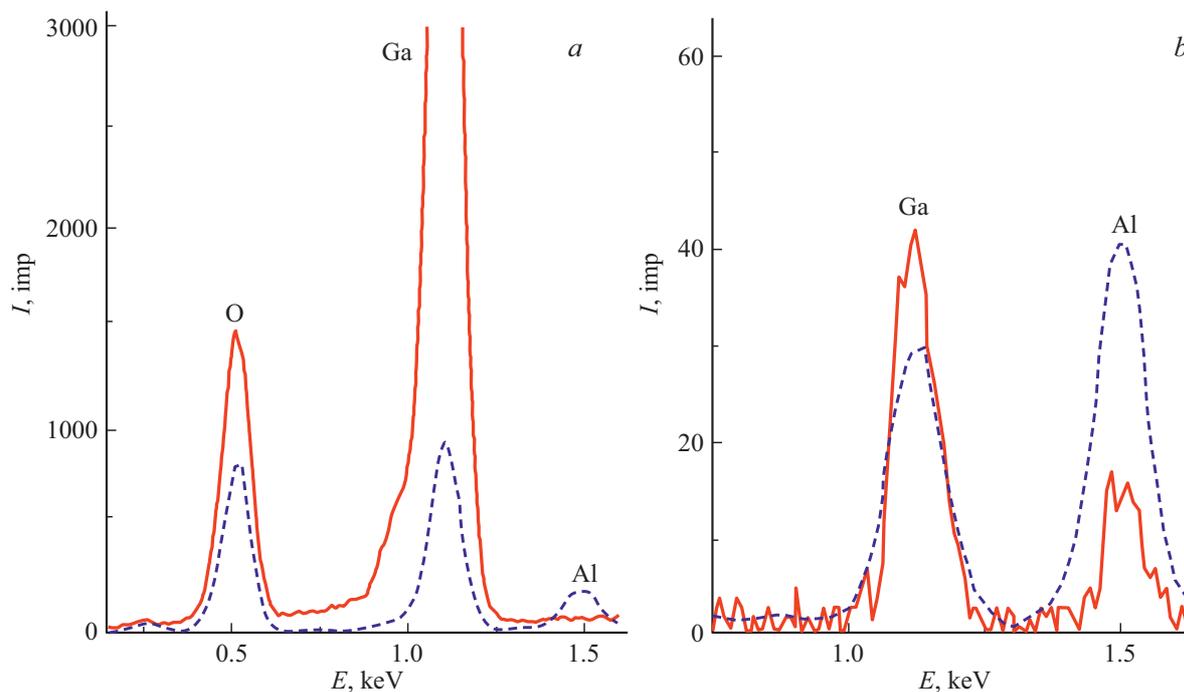


Рис. 1. Элементный анализ образцов. *a* — анализ методом EDS на растровом электронном микроскопе, *b* — спектры флуоресценции кристалла $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$. Штриховая кривая — центральная (внутренняя) часть образца (около точки затравления), сплошная кривая — внешний (наружный) край образца.

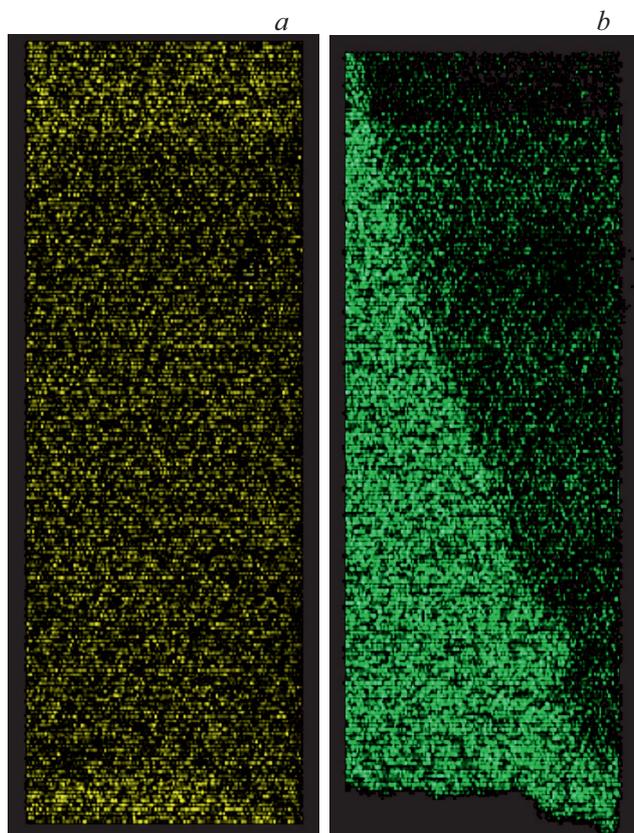


Рис. 2. Распределение Al (*a*) и Ga (*b*) в кристалле $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$. Верхняя часть рисунков — внешний край образца, нижняя часть — центральная (внутренняя) часть образца (место затравления).

щивания было опубликовано ранее [10]. В качестве затравки использовались цилиндрические (полый цилиндр с внешним диаметром 8 mm и внутренним диаметром 3 mm) монокристаллы Al_2O_3 . Затравление производилось в ручном режиме с визуальным контролем начальной стадии роста. После затравления скорость вытягивания кристалла составляла 0.05–0.10 mm/min при скорости вращения 10 rpm.

Введение Al в расплав Ga_2O_3 происходило за счет растворения материала сапфировой затравки в расплаве в процессе затравления.

Плоскопараллельные образцы для анализа были подготовлены методом расщепления или раскалывания их по плоскостям спайности (100) или (001) [11].

Локальный элементный состав приповерхностного слоя кристаллов изучался на растровом электронном микроскопе (JEOL JSM-7001F, Япония) с использованием приставки для энергодисперсной рентгеновской спектроскопии (EDS), позволяющей определять химический состав образца на уровне чувствительности до 0.5 at.%. Диаметр электронного луча при EDS-анализе составил 3.0 nm, используемое ускоряющее напряжение 15 kV, ток зонда 5 nA.

Структурное картирование поверхности кристалла $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ проведено с помощью дифрактометра Дифрей-401к (производство АО „Научные приборы“, Россия) в рентгенооптической схеме Брэгга–Брентано с использованием острофокусной трубки БСВ-33 (напряжение на трубке 25 kV, ток 5 mA, Сг-анод), монокапиллярной оптики, изогнутого позиционно-чувствительного

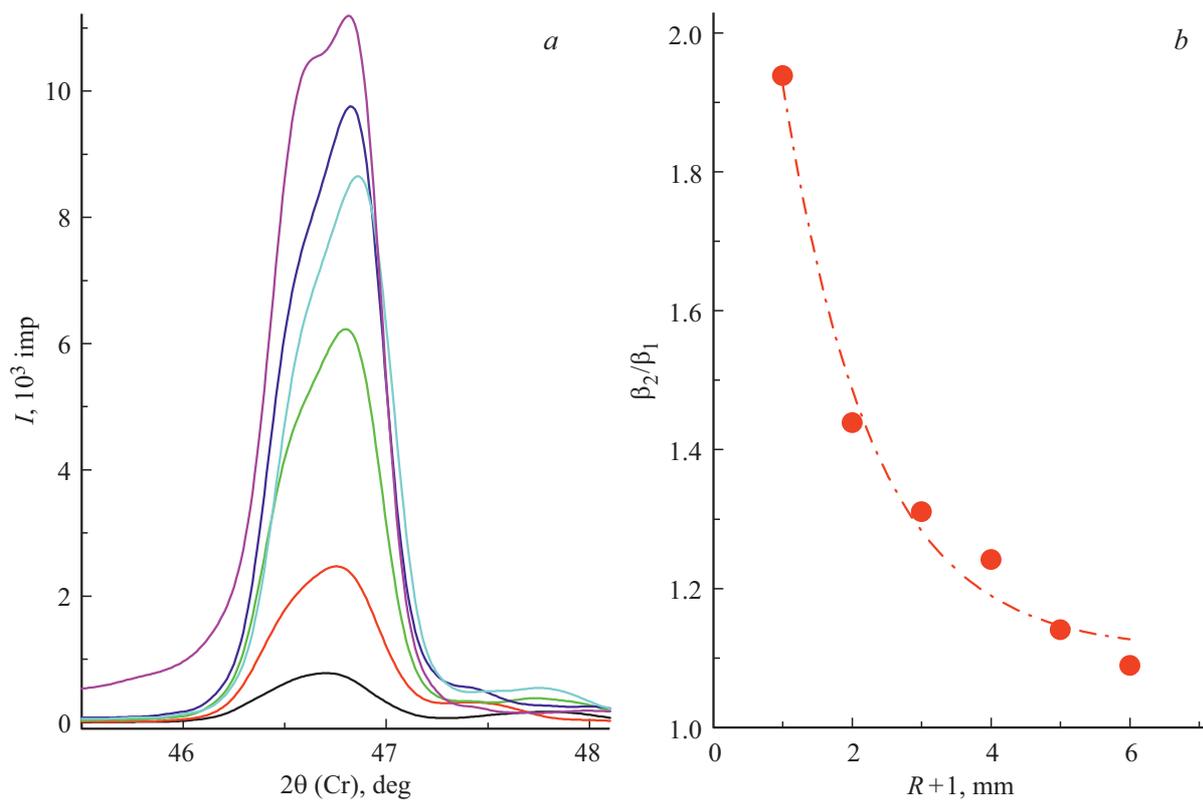


Рис. 3. Результаты структурного картирования. *a* — дифракционные максимумы (400), полученные по мере удаления от места затравления кристалла, минимальный по интенсивности максимум — с места затравления, максимальный — с края кристалла; *b* — изменение отношения физических уширений от положения точки анализа (1 — место затравления, 6 — край кристалла).

детектора (диапазон одновременной регистрации спектра 43°), трехкоординатного столика. В целях структурного картирования поверхности скола монокристаллического $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ было проанализировано шесть областей (диаметром около $500 \mu m$) в пределах одного макроблока от центра к краю кристалла. Длительность измерения одного дифракционного максимума составляла 60 с.

Элементное картирование поверхности кристалла $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском аналитическом микронзонде-микроскопе РАМ-30 μ (производство АО „Научные приборы“, Россия) при следующих условиях измерений: источник рентгеновских лучей — Мо-анод (15 kV/12 000 μA), шаг развертки $50 \mu m$, скорость $50 \mu m/s$, время измерения 3.5 h.

В работе [10] показано, что концентрация алюминия в образцах, выращенных в аналогичных условиях, может варьироваться в диапазоне от 0.51 до 4.68 at.%, а также, что увеличение концентрации Al приводит к уменьшению прозрачности образцов и увеличению блочности. Ранее методом рентгенодифракционного анализа было установлено [7,12], что при аналогичных технологических параметрах роста образуются монокристаллы β - $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ с преимущественной ориентацией блоков вдоль нормали к плоскости (100), (001) или $(\bar{2}01)$.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кристалла $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ высокой степени прозрачности, состоящего из четырех крупных блоков (до 10–15 mm в сечении), имеющих преимущественную ориентацию вдоль нормали к плоскости (100).

Локальный элементный анализ приповерхностной области методом EDS показал наличие в составе Ga, O, Al (рис. 1, *a*). Было обнаружено, что концентрация Al уменьшается от центра образца (места затравления) к краю образца от 2.84 до 0 at.%. Методом рентгенофлуоресценции также было подтверждено наличие в объеме кристалла алюминия (рис. 1, *b*), причем содержание алюминия, измеренное данным способом, в центре образца (место затравления) также больше, чем у края.

Элементное картирование Al и Ga в измеренной области $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ вдоль радиуса кристалла показало неравномерное распределение Al и Ga (рис. 2). Видно, что вблизи затравки и края образца Al больше, чем в центральной части (рис. 2, *a*). Неравномерное распределение Ga (рис. 2, *b*) связано исключительно с геометрией образца и картирует границу блоков. Также по интенсивности цвета в верхней части (рис. 2, *b*) видно, что край кристалла обеднен Ga на ту же величину, что и обогащен Al.

Структурное картирование показало, что при смещении от центра (места затравления) к краю кристалла

наблюдается увеличение интенсивности и полуширины дифракционного максимума (400) (рис. 3, *a*). Для дальних порядков отражений от плоскости (100) (например, плоскости (800)) закономерности повторяются.

Проведенный методом аппроксимаций анализ микродеформаций кристаллической решетки и размеров областей когерентного рассеяния [13] показал, что уширение дифракционных максимумов β_2/β_1 уменьшается от центра к краю кристалла (рис. 3, *b*) и вызвано преимущественно изменением размеров микроблоков (областей когерентного рассеяния), которые увеличиваются от 24 нм для места затравления до 28 нм к середине кристалла и уменьшаются до 26 нм к краевой части кристалла. Полученное распределение размеров микроблоков обратно пропорционально содержанию Al в образце.

Таким образом, в работе установлено, что в кристаллах $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$, выращенных методом Чохральского на затравке из Al_2O_3 в условиях естественной конвекции, присутствует неравномерное распределение Al в объеме кристалла, связанное с градиентом Al в объеме расплава и неравномерным захватом Al при кристаллизации. Неравномерное изменение структурных характеристик кристалла (микродеформации и микроблочность) от центра к краю кристалла, вероятно, связано с радиальным градиентом и гидродинамическими явлениями в расплаве: конвекционными потоками и потоками, связанными с вращением тигля и кристалла. Одним из способов обеспечения однородности распределения концентрации алюминия может быть добавление алюминия непосредственно в расплав и подбор соответствующего состава расплава. Определение конкретных факторов, влияющих на неоднородность распределения и неравномерность захвата Al, будет являться предметом дальнейших исследований.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность сотруднику Лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе А.В. Нащекину за помощь в измерении спектров EDS.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00686).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Zhang, J. Shi, D.-C. Qi, L. Chen, K.H.L. Zhang, *APL Mater.*, **8** (2), 020906 (2020). DOI: 10.1063/1.5142999

- [2] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44** (1), 63 (2016). http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14416/06_14416_stepanov.pdf
- [3] В.И. Николаев, А.В. Чириряка, Л.И. Гузилова, А.И. Печников, *Письма в ЖТФ*, **45** (21), 51 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48476.17991
- [4] Д.А. Закгейм, Д.Ю. Панов, В.А. Спиридонов, А.В. Кремлева, А.М. Смирнов, Д.А. Бауман, А.Е. Романов, М.А. Одноблюдов, В.Е. Бугров, *Письма в ЖТФ*, **46** (22), 43 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.22.50308.18499
- [5] Z. Galazka, K. Irmischer, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, M. Bickermann, *J. Cryst. Growth*, **404**, 184 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.07.021
- [6] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, S. Yamakoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (12), 1202A2 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.1202A2
- [7] R.C.R. Santos, E. Longhinotti, V.N. Freire, R.B. Reimberg, E.W.S. Caetano, *Chem. Phys. Lett.*, **637**, 172 (2015). DOI: 10.1016/j.cplett.2015.08.004
- [8] Y. Zhang, A. Neal, Z. Xia, C. Joishi, J.M. Johnson, Y. Zheng, S. Bajaj, M. Brenner, D. Dorsey, K. Chabak, G. Jessen, J. Hwang, S. Mou, J.P. Heremans, S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.*, **112** (17), 173502 (2018). DOI: 10.1063/1.5025704
- [9] Q. Feng, X. Li, G. Han, L. Huang, F. Li, W. Tang, J. Zhang, Y. Hao, *Opt. Mater. Express*, **7** (4), 1240 (2017). DOI: 10.1364/ome.7.001240
- [10] P.N. Butenko, D.I. Panov, A.V. Kremleva, D.A. Zakgeim, A.V. Nashchekin, I.G. Smirnova, D.A. Bauman, A.E. Romanov, V.E. Bougrov, *Mater. Phys. Mech.*, **42** (6), 802 (2019). DOI: 10.18720/MPM.4262019_12
- [11] W. Mu, Z. Jia, Y. Yin, Q. Hu, J. Zhang, Q. Feng, Y. Haob, X. Tao, *CrystEngComm*, **19** (34), 5122 (2017). DOI: 10.1039/c7ce01076a
- [12] S. Rafique, L. Han, A.T. Neal, S. Mou, M.J. Tadjer, R.H. French, H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, **109** (13), 132103 (2016). DOI: 10.1063/1.4963820
- [13] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (МИСИС, М., 2002).