

08.2;06.5

Выращивание монокристаллов β -Ga₂O₃ раствор-расплавным методом

© А.А. Кицай, Ю.Г. Носов, А.В. Чикиряка, В.И. Николаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: chikiryaka@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2023 г.

Принято к публикации 16 мая 2023 г.

Исследованы режимы выращивания кристаллов Ga₂O₃ из раствора оксида галлия в расплаве MoO₃ в процессе выпаривания MoO₃ при температуре 1050°С. Показано, что при этой температуре кристаллическая фаза Ga₂O₃ находится в равновесии с расплавом MoO₃. В результате экспериментов получены монокристаллы β -Ga₂O₃ размером до 1.5 mm в поперечном сечении. Состав и структура кристаллов изучены методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

Ключевые слова: оксид галлия, рост кристаллов, широкозонный полупроводник.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.14.55819.19589

В настоящее время оксид галлия — ультраширокозонный полупроводник — интенсивно исследуется для применения в приборах высоковольтной и силовой электроники, химических датчиках, катализаторах и солнечно-слепых фотоприемниках [1,2]. Объемные кристаллы β -Ga₂O₃ больших размеров успешно получают из собственного расплава [3–5]. Вместе с тем следует заметить, что стоимость их остается крайне высокой из-за технологических проблем роста кристаллов при температуре 1800°С и дорогой оснастки (которая теряет вес в процессе роста), что обусловлено заметной диссоциацией оксида галлия при его нагреве и выделением кислорода, особенно при температурах выше 1200°С [6]. Не прекращаются попытки получения данного кристалла более экономичным способом, поскольку для создания приборов пригодны даже небольшие фрагменты кристалла, полученные их отслаиванием по плоскостям спайности [7]. В настоящей работе исследован процесс кристаллизации оксида галлия раствор-расплавным методом при температуре 1000–1150°С. Ранее предпринимались попытки таким путем снизить температуру кристаллизации оксида галлия. В литературе сообщается о выращивании кристаллов оксида галлия из растворов в расплавах PbF₂ [8,9], PbO–PbF₂ [10]. В работе [11] сообщалось об успешном получении монокристаллов оксида галлия из расплава Ga₂O₃–Li₂O–PbO–B₂O₃ путем медленного охлаждения от 1250 до 500°С в течение 150 h.

В нашем исследовании кристаллизация β -Ga₂O₃ осуществлялась не в процессе охлаждения расплава, а в процессе испарения растворителя (MoO₃), и весь процесс занимал около 14 h. Для загрузки в тигель смесь порошков Ga₂O₃ и MoO₃ готовили путем совместного перетирания в фарфоровой ступке. Платиновый тигель помещали в охранный корундовый тигель и накрывали крышкой (корундовым тиглем), избегая контакта корун-

да с реакционным порошком. Всю шихту помещали в кварцевую защитную пробирку, которую устанавливали в силитовую печь. Кварцевая пробирка защищала пространство печи от попадания в него паров MoO₃. Сверху кварцевую пробирку закупоривали термостойкой корундовой ватой. Корундовая крышка и вата регулировали скорость удаления паров MoO₃ из платинового тигля. Испарившийся MoO₃ кристаллизовался в виде желтых игол на поверхности кварцевой пробирки. Пары MoO₃, по-видимому, взаимодействуют с корундом и корундовой ватой. Подъем температуры до 1050°С происходил в течение 2 h. Выдержка при этой температуре составляла 12 h, затем печь выключали. В результате этого процесса в платиновом тигле получали слиток, в верхней части которого видны иглообразные кристаллы остаточного, не полностью испарившегося MoO₃. Кристаллы Ga₂O₃ находились в нижней части слитка. Для того чтобы выделить кристаллы MoO₃ слиток растворяли в 25% водном растворе аммиака. Растворение MoO₃ происходило в течение нескольких дней и могло быть ускорено подогревом. Оставшийся после такой обработки крупнодисперсный порошок состоял из двух хорошо различимых фракций. Первая — мелкие кристаллы. Вторая фракция была хлопьевидной и легко отделялась от кристаллов в результате взбалтывания в воде и декантации. Полученные кристаллы исследовались при помощи оптического микроскопа Carl Zeiss Jena Amplival. Максимальные размеры выращенных кристаллов были 1.2–1.5 mm. По форме огранки данные кристаллы были разделены на две группы. Первая группа — кристаллы (часто вытянутой формы) с гранями с прямыми углами (рис. 1, *a, b*). Вторая группа кристаллов — кристаллы-двойники, плоскость двойникования которых (101) делит кристалл на две зеркально равные части (рис. 1, *c, d*). Линия пересечения плоскости (010) плоскостью двойникования показана линией АВ (рис. 1, *d*). По фотографиям

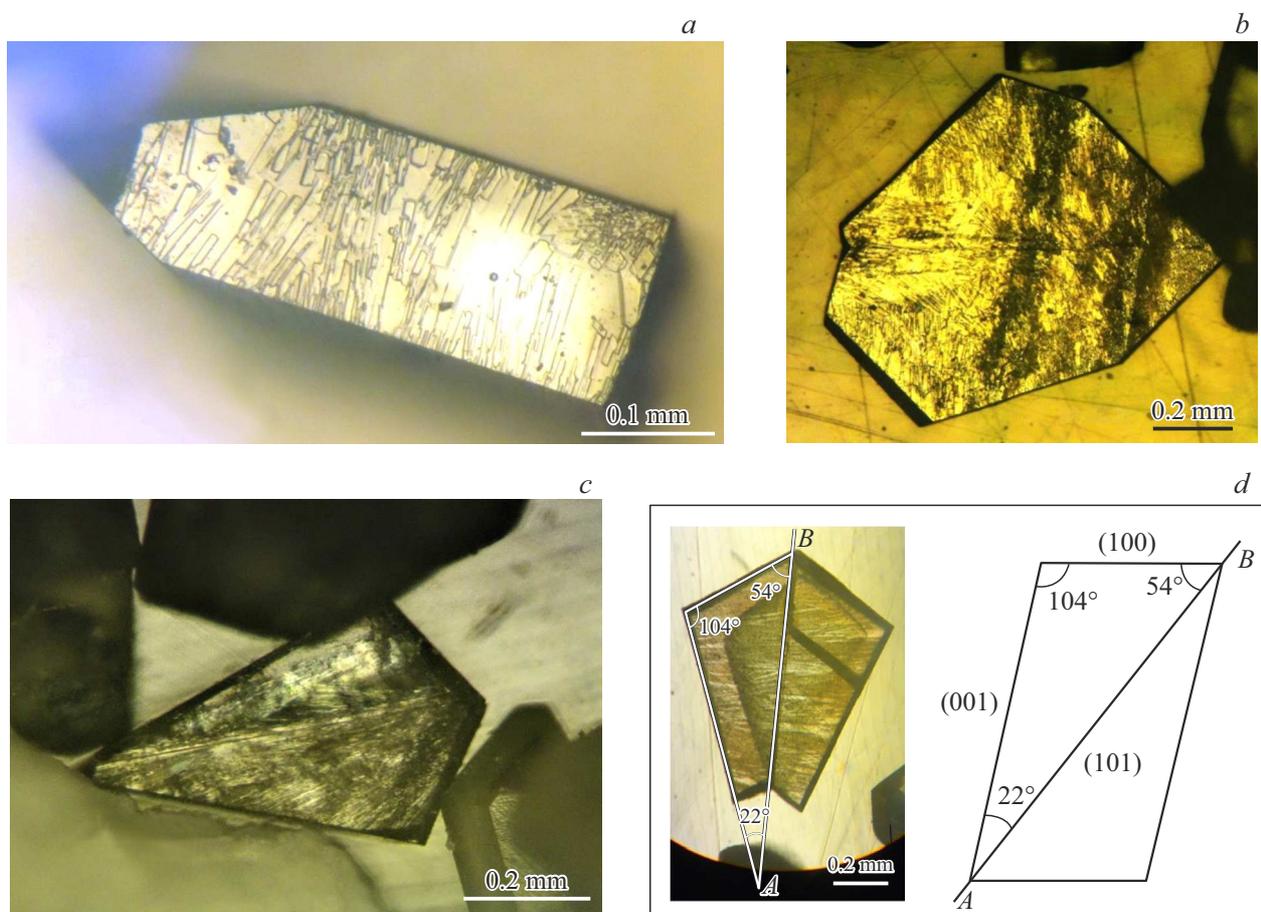


Рис. 1. Изображение кристаллов в оптическом микроскопе. *a, b* — вытянутые кристаллы и грани с прямыми углами; *c, d* — кристаллы-двойники и элементарная ячейка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

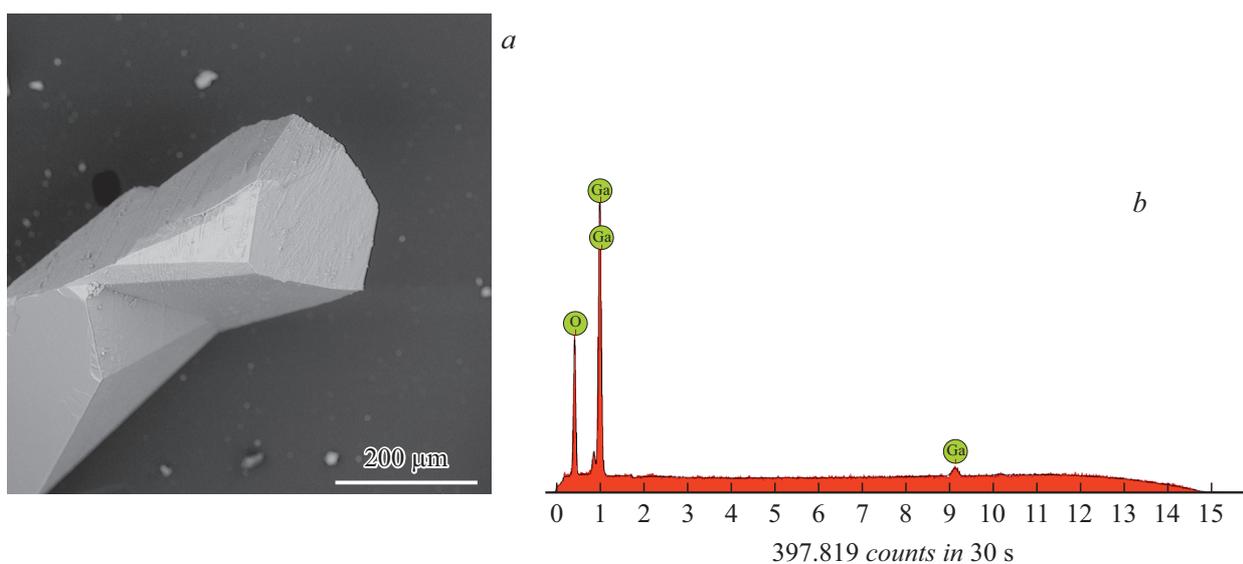


Рис. 2. *a* — изображение кристаллов в электронном сканирующем микроскопе; *b* — элементный анализ.

группы кристаллов с двойниками были измерены углы между наблюдаемыми гранями. Установлено, что для всех сдвойникованных кристаллов повторяется набор углов 104, 54 и 22°, что совпадает с углами между соответствующими плоскостями в элементарной ячейке β -Ga₂O₃ (*C2/m*). Наряду с рассмотренными выше, в работе часто встречались двойники с плоскостью двойникования (001) и углом при вершине 90 градусов. Наблюдаемая геометрия двойников характерна для кристаллов моноклинной сингонии (например, монокристаллов гипса и MoO₂ [12,13]), к которым относится β -Ga₂O₃.

Элементный анализ с использованием электронного сканирующего микроскопа Phenom Pro X с энергодисперсионной приставкой показал, что как кристаллы, так и хлопьевидная фракция содержат только два элемента — галлий и кислород приблизительно в атомарном соотношении 40:60 (рис. 2). Рентгеноструктурный анализ на дифрактометре ДРОН-8 в режиме сканирования $\theta-2\theta$ в диапазоне углов 10–130° показал, что дифрактограммы как для кристаллической, так и для хлопьевидной фракции полностью совпадают с дифрактограммой, полученной от порошков β -Ga₂O₃ (карточка № 01-074-1776).

Мы полагаем, что данные кристаллы зарождались и росли медленно по мере испарения MoO₃, тогда как хлопьевидная фракция образовалась в результате быстрой кристаллизации оксида галлия, растворенного в остаточном (неиспарившемся) оксиде молибдена при выключении нагрева.

В результате исследования по описанной оригинальной технологии впервые из раствора-расплава получены монокристаллы β -Ga₂O₃ при более высоких скоростях роста, чем ранее сообщалось для данного метода. В процессе роста сформировались две группы кристаллов: без двойников и сдвойникованные.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, J. Yang, P. Cary, F. Ren, J. Kim, M. Tadjer, M. Mastro, *Appl. Phys. Rev.*, **5** (1), 011301 (2018). DOI: 10.1063/1.5006941
- [2] M. Zhang, Z. Liu, L. Yang, J. Yao, J. Chen, J. Zhang, W. Wei, Y. Guo, W. Tang, *Crystals*, **12** (3), 406 (2022). DOI: 10.3390/cryst12030406
- [3] Z. Galazka, *J. Appl. Phys.*, **131** (3), 031103 (2022). DOI: 10.1063/5.0076962
- [4] S. Zhang, X. Lian, Y. Ma, W. Liu, Y. Zhang, Y. Xu, H. Cheng, *J. Semicond.*, **39** (8), 083003 (2018). DOI: 10.1088/1674-4926/39/8/083003
- [5] K. Hoshikawa, T. Kobayashi, Y. Matsuki, E. Ohba, T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth*, **545**, 125724 (2020). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125724
- [6] В.Н. Маслов, В.И. Николаев, В.М. Крымов, В.Е. Бугров, А.Е. Романов, *ФТТ*, **57** (7), 1315 (2015). [V.N. Maslov, V.I. Nikolaev, V.M. Krymov, V.E. Bugrov, A.E. Romanov, *Phys. Solid State*, **57** (7), 1342 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415070215].
- [7] S. Pearton, S. Oh, S. Kim, J. Kim, F. Ren, *Sci. Talks*, **1**, 100001 (2022). DOI: 10.1016/j.sctalk.2022.100001
- [8] G. Katz, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (3), 168 (1966). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb15399.x
- [9] В.А. Тимофеева, *Рост кристаллов*, **6**, 86 (1965).
- [10] M. Schieber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (10), 537 (1964). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb13810.x
- [11] J. Åhman, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Cryst.*, **52** (6), 1336 (1996). DOI: 10.1107/s0108270195016404
- [12] M. Rubbo, M. Bruno, F.R. Massaro, D. Aquilano, *Cryst. Growth Des.*, **12** (1), 264 (2012). DOI: 10.1021/cg201031s
- [13] T. Sekiya, *Mater. Res. Bull.*, **16** (7), 841 (1981). DOI: 10.1016/0025-5408(81)90158-6