

УДК 621.315.592

О.О. Балицький

Кристалізація оксиду галію в процесі окислення Ga_2Se_3

*Львівський Національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет.
79005 м. Львів, вул. Драгоманова 50, E-mail: balitskii@wups.lviv.ua*

Проведено аналіз процесів окислення кристалів Ga_2Se_3 . Встановлено, що процес формування власного оксиду стає відчутним при температурах, вищих за 600°C . Продуктом окислення при температурах $600-800^\circ\text{C}$ є аморфний Ga_2O_3 . Кристалізація півтораоксиду галію з утворенням моноклінної β -модифікації відбувається в температурному інтервалі $800-850^\circ\text{C}$. Проведено порівняння процесу кристалізації оксиду галію для інших галієвмісних напівпровідників.

Ключові слова: Ga_2Se_3 , Ga_2O_3 , кристалізація, фазові перетворення.

Стаття поступила до редакції 20.12.2000; прийнята до друку 25.03.2001

I. Вступ

Останнім часом півтораселенід галію привертає увагу дослідників завдяки своїм унікальним властивостям. По-перше, висока кореляція параметрів ґратки α -модифікації Ga_2Se_3 і кубічного кремнію ($\Delta a/a=0.02\%$) стимулює розробки по створення гетероструктур для сонячної енергетики $\text{c-Si-Ga}_2\text{Se}_3$ [1,2]. По-друге утворення півтораселеніду галію супроводжує численні процеси, а саме, пасивацію поверхні арсеніду галію для зменшення густини поверхневих рівнів селеном [3,4], епітаксійне створення гетероструктур GaAs-ZnSe [5] (Ga_2Se_3 утворюється на границі розділу), термічну обробку GaSe в вакуумі [6], на повітрі [7,8] та в парах йоду [9]. Це пов'язується з тим, що півтораселенід галію має унікальні термодинамічні властивості: нормована на моль атомів вільна енергія Гіббса для цієї сполуки: $\Delta G_{300}^0 = -92.5 \text{ кДж} \cdot (\text{моль атомів})^{-1}$ [10] є, як мінімум, в два рази більша ніж для будь-якої бінарної сполуки систем $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ чи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [5]. У зв'язку з цим викликають

певний інтерес процеси формування власного оксиду Ga_2Se_3 , які можуть застосовуватись для створення гетероструктур $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [11]. В той же час дослідження фазоутворень в системі Ga-Se-O сконцентровані в основному на аналізі взаємодії з киснем GaSe [7,8]. В єдиній роботі, в якій досліджуються процеси окислення Ga_2Se_3 [11] в основному приділена увага визначенню формули утвореного оксиду галію без уточнення його структури та умов кристалізації. Отже, метою даної роботи є дослідження процесів термічного окислення кристалів півтораселеніду галію та визначення умов кристалізації Ga_2O_3 протягом процесу окислення.

II. Методика досліджень

Для досліджень використовували полікристалічні зразки Ga_2Se_3 , синтезованого методом прямого синтезу.

Рентгенофазовим аналізом (РФА) показано, що дані зразки кристалізувались у кубічній α -модифікації з параметром ґратки $a=0.5415$ нм, що цілком корелює з індивідуальними кристалографічними даними [12]. Окислення проводилось при температурах 400-900°C у відкритому кварцовому або платиновому контейнерах, які розміщувались у нагрітій до відповідної температури електропечі. Для встановлення закономірностей у процесах фазових перетворень при окисленні Ga_2Se_3 проводили катодолюмінесцентні (КЛ) та РФА дослідження, а, також, мікрозважування (МЗ) вихідних та окислених зразків. КЛ дослідження проводились у високовакуумній системі з електронною гарматою, яка забезпечувала енергію електронного пучка 10 кеВ. Рентгенограми знімались в діапазоні $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ з кроком $0,05^\circ$ на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М з мідним антикатодом.

III. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені спектри КЛ окисленого кристала Ga_2Se_3 . Спектр люмінесценції Ga_2Se_3 , окисленого протягом 1 год. при 550°C (рис. 1, крива 1), як і окислених при нижчих температурах практично не відрізняється від спектру чистого Ga_2Se_3 [8]. Цей спектр є суперпозицією двох смуг при 1.45 та 1.75 еВ з відношенням інтенсивностей $I_{1.75\text{eV}}/I_{1.45\text{eV}} \approx 0,2$. Смуга при 1.45 еВ пов'язується з рекомбінацією на рівні, зумовленому стехіометричними вакансіями, тоді як смуга при 1.75 еВ відповідає зона-зонним переходам в Ga_2Se_3 [13]. Вигляд цього спектру свідчить про високу температурну стійкість півтораселеніду галію. В спектрі КЛ кристалу, окисленого при 650°C (рис. 1, крива 2) інтенсивність лінії при 1.45 еВ (відповідальної за центрове свічення власних дефектів в Ga_2Se_3) зменшується більш ніж на порядок, а в спектрі зразка, обробленого при 750°C (рис. 1, крива 3) практично зникає, що дає

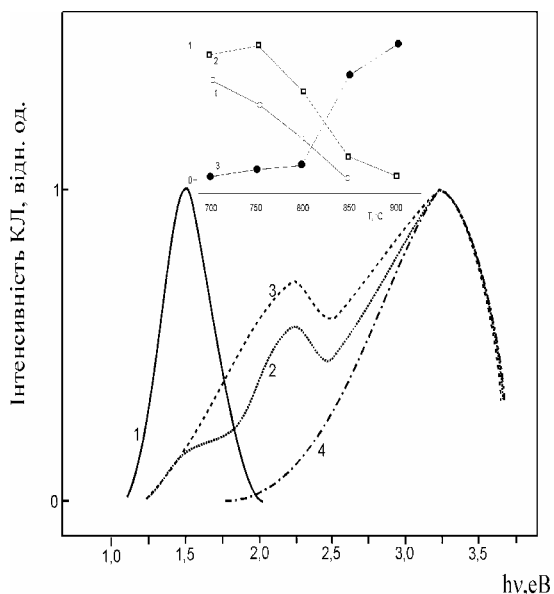


Рис. 1. КЛ спектри $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$, окисленого протягом 1 год. в кварцовому реакторі при температурах 550°C (1), 650°C (2), 750°C (3) та 850°C (4). Вставка: температурна залежність інтенсивності смуг КЛ при 1,45 еВ (1), 2,19 еВ (2) та 3,39 еВ(3).

підставу стверджувати про практично повне окислення півтораселеніду галію. У спектрах КЛ зразків, окислених при 650 та 750°C спостерігаються також дві інтенсивні смуги (при 2,19 та 3,25 еВ). Щодо останньої, то вона присутня, як в спектрах аморфного, так і кристалічного оксиду галію, сформованого термічним окисленням GaSe [7-8], GaN [14], а також у спектрах монокристалічного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, вирощеного оптичним зонним плавленням [15]. Смуга при 2,19 еВ, що спостерігалась при окисленні GaSe , в роботі [7] була пов'язана з структурними дефектами (домішковими атомами селену) в кристалічному оксиді галію, хоча смуга люмінесценції активованого селеном $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ була дещо спектрально суміщена (її положення – 2.05 еВ). Дані РФА показано на рис. 2. Як видно з цього рисунка єдиною кристалічною фазою в зразку, окисленому в кварцовому реакторі при 750°C (рис. 2, крива 1) являється моноклінний $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (результат фазового переходу $\alpha\text{-}\beta$, який, згідно [16] відбувається при 730°C), хоча лінії $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ є лише слідами неокисленого селеніду галію, кількість якого за результатами МЗ

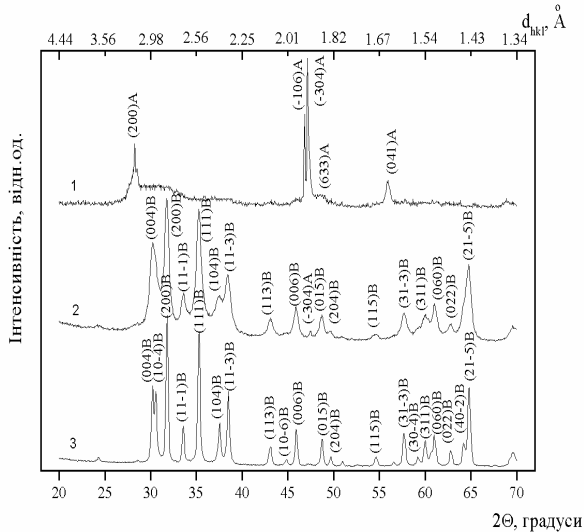


Рис. 2. Рентгенограми α - Ga_2Se_3 , окисленого протягом 1,5 год. при 750°C в кварцовому реакторі (1), при 750°C в платиновому реакторі (2), та 850°C в кварцовому реакторі (3): Лінії А і В належать β - Ga_2Se_3 та β - Ga_2O_3 відповідно.

(табл. 1) не перевищує 10 %.

Жодної лінії, що відповідає моноклінному β - Ga_2O_3 виявлено не було.

платини, яка виступає каталізатором. В роботі [14] поява кристалічного оксиду з'являються при 900°C , а повну кристалізацію β - Ga_2O_3 автори спостерігали при $T > 1000^\circ\text{C}$. При окисненні арсеніду галію в роботі [17] теж було зафіксовано появу аморфної сполуки, яка за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії була ідентифікована як аморфний півтораоксид галію. Слід зазначити, що продуктом фотоіндукованого окислення Ga_2Se_3 [11], за даними Оже електронної спектроскопії теж є півтораоксид галію, але автори не проводили додаткових експериментів для з'ясування його структури та кристалічної впорядкованості.

В нашому випадку одночасно із зникненням аморфного плато і появою ще декількох ліній моноклінного оксиду галію на дифрактограмі зразка, окисленого при 850°C (рис. 2, крива 3), зникає смуга КЛ при 2,19 eV (рис. 1, криві та 2). Динаміку інтенсивностей смуг КЛ показано на вставці

Табл. 1.

Дані МЗ початкових і окислених при 750°C протягом 1,5 год. зразків.

Реактор	Маса Ga_2Se_3 , г	Маса власного оксиду Ga_2Se_3 , г	Масове співвідношення компонент
SiO_2 (кварц)	0,5451	0,2995	$\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3=10:90$
Pt	0,5432	0,2785	$\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3=3:97$

Дифрактограма зразка, окисленому в платиновому реакторі при 750°C (рис. 2, крива 2) вказує на присутність кристалічного оксиду галію МЗ даного зразка вказує на практично точну (до 3 %) формулу Ga_2O_3 . Плато аморфної сполуки помітно на кривих 1 та 2 (рис. 2). Воно знаходиться в інтервалі від 2,7 до 3,4 Å. В роботі [7] це плато було зафіксовано при окисненні GaSe при 650°C . Подібне плато спостерігалось і на рентгенограмах термоокисленого нітриду галію [14]. Різка відмінність між рентгенограмами на рис. 2 (крива 1 та криві 2 і 3) може пояснюватись лише кристалізацією оксиду галію, яка має місце в температурному інтервалі 750 - 850°C при окисненні в кварцовому реакторі, або при нижчих температурах в присутності

рис. 1. Як видно з цього рисунку різкий стрибок інтенсивності високоенергетичної КЛ (вставка рис.1, крива 3) відбувається в інтервалі температур 800 - 850°C . До і після цього інтервалу поведінка інтенсивності високоенергетичної смуги КЛ має монотонно зростаючий характер. Слід зазначити, що аналогічну поведінку ця смуга має і при окисненні GaSe [8]. В інтервалі температур 580 - 690°C її інтенсивність зростає більш, ніж на два порядки, після чого на відповідних дифрактограмах з'являються піки β - Ga_2O_3 [7]. Інтенсивність смуги, що відповідає за свічення Ga_2Se_3 (вставка рис 1, крива 1), практично лінійно спадає з температурою, що свідчить про поступове окислення Ga_2Se_3 . Згідно цього, за умов утворення

кристалічного оксиду галію, інтенсивність відповідної смуги (при 3,39 еВ) мала би мати монотонно зростаючий характер. Реальна ж її поведінка (вставка на рис.1, крива 3) свідчить про утворення аморфного оксиду галію, і лише в інтервалі температур 800-850°C утворення моноклінного β -Ga₂O₃. Смуга при 2,19 еВ має максимум інтенсивності при 750°C (вставка рис. 1, крива 2), після чого її інтенсивність різко падає, одночасно із зникненням плато аморфної сполуки на відповідних рентгенограмах. Тому можна стверджувати, що в інтервалі температур 800-850°C проходить кристалізація оксиду галію, а смуга при 2,19 еВ пов'язана зі свіченням

аморфного оксиду галію, що добре узгоджується з даними РФА.

IV. Висновки

Термічна стійкість півтораселеніду галію на повітрі досягає 600°C. Реакція окислення Ga₂Se₃ приводить до утворення аморфного оксиду галію при температурах 600-750°C, який кристалізується в температурному інтервалі 800-850°C або при нижчій температурі в присутності платини. Аморфний Ga₂O₃ характеризується достатньо інтенсивною люмінесценцією при 2,19 еВ.

- [1] M. Husain, Z. H. Khan and P. K. Bhatnagar. Ga₄₀Se₆₀: A material for photovoltaic applications // *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **55**, pp. 11-14 (1998).
- [2] P. K. Bhatnagar and M. Bhatnagar. MS'S - An alternative structure for MOS type solar cells // *Phys. Stat. Solidi (a)*, **158**, pp. K9-K12 (1996).
- [3] K. Ueno, M. Kawayama, Z. R. Dai, A. Koma and F. S. Ohuchi, Growth and characterization of Ga₂Se₃/GaAs(100) epitaxial thin films // *J. Cryst. Growth*, **207**, pp. 69-76 (1999).
- [4] Б. Л. Агапов, И. Н. Арсентьев, Н. Н. Безрядин, Г. И. Котов и М. П. Сувец. Реконструкция и электронные состояния гетерограницы Ga₂Se₃-GaAs // *ФТП*, **33(6)**, сс. 712-715 (1999).
- [5] A. Krost, W. Richter, D. R. T. Zahn and O. Brafman. Compound formation and large microstrains at the interface of II-VI/III-V semiconductor, detected by Raman spectroscopy // *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, pp. A109-A114 (1991).
- [6] R. Vishwanathan and J. G. Edwards. Condensed-phase transitions during effusion of gallium selenide // *J. Phys. Chem. B.*, **102**, pp. 2419-2426 (1998).
- [7] N. N. Berchenko, O. A. Balitskii, R. V. Lutsiv, V. P. Savchyn and V. I. Vasylytsiv. Characteristics of phase formation during GaSe oxidation // *Mater. Chem. Phys.*, **51**, pp. 125-129 (1997).
- [8] В. Савчин і Й. Стахіра. Формування окисного шару термічним окисленням поверхні сколу шаруватого кристалу моноселеніду галію // *Журн. Фіз. Дослід.*, **1996(1)**, сс. 101-105 (1996).
- [9] А. Ю. Завражнов, Д. Н. Турчен. Е. Г. Гончаров и М. К. Шаров, Состав газовой фазы и фазовые равновесия в системе Ga-Se-I // *Журн. Неорг. Химии.*, **43(8)**, сс. 1376-1380 (1998).
- [10] J. F. Guillemoles. Stability of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: a thermodynamic approach // *Thin Solid Films*, **361-362**, pp. 338-345 (2000).
- [11] N. Kojima, A. Yamada, K. Takahashi, T. Okamoto, M. Konagai and K. Saito. Photoinduced oxidation of epitaxial Ga₂Se₃ grown by molecular beam epitaxy // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, pp. L887-L889 (1993).
- [12] JCPDS-ICDD, *Powder diffraction files CD-ROM*, cards No 5-0724, 44-931, 11-370 (1995).
- [13] M. Abdal-Rahman, H. A. El Shaikh. Photoelectric properties of Ga₂Se₃ single crystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, pp. 889-892 (1996).
- [14] P. Chen, R. Zhang, X. F. Xu, Y. G. Zhou, Z. Z. Chen, S. Y. Xie, W. P. Li and Y. D. Zheng. The oxidation of gallium nitride epilayers in dry oxygen // *Appl. Phys. A.*, **71**, pp. 191-194 (2000).
- [15] Я. М. Захарко, В. І. Васильців і Я. І. Рим. Власна люмінесценція твердих розчинів (Ga_{1-x}In_x)₂O₃ // *Укр. Фіз. Журн.*, **36(8)**, сс. 1171-1173 (1991).
- [16] R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet et J. Flahaut. La système Ga-Se et les séléniures de gallium // *J. Solid State Chem.*, **33**, pp. 49-61 (1980).
- [17] C. D. Thurmond, G. P. Shwartz, G. W. Kammlott and B. Shwartz. GaAs oxidation and the Ga-As-O equilibrium phase diagram // *J. Electrochem. Soc.*, **127**, pp 1366-1372 (1980).

O.A. Balitskii

Gallium Oxide Crystallisation During the Ga₂Se₃ Oxidation

*Lviv Ivan Franko National University, Physical Department Drahomanov str., 50,
Lviv, 79005, Ukraine, E-mail: balitskii@wups.lviv.ua*

The analysis of the Ga₂Se₃ oxidation have been performed. It was established, that the processes of own oxide formation take place at the temperatures, higher than 600°C. The non - crystalline gallium oxide is formed as the product of the oxidation in the temperature range 600-850°C. The crystallization of the gallium oxide with the formation of the crystalline β-modification takes place in the temperature range 800-850°C. This process has been compared with crystallisation of Ga₂O₃ during the oxidation of another's gallium- containing semiconductors.