

导模法生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中的小角晶界王 佩¹, 穆文祥¹, 侯 童¹, 贾志泰^{1,2}, 陶绪堂¹

(1. 山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 新一代半导体材料研究院, 晶体材料研究院, 济南 250100;

2. 山东省工业技术研究院, 济南 250100)

摘 要: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 作为最具发展潜力的超宽禁带半导体材料, 其晶体缺陷方面还缺乏深入且全面的研究。面缺陷小角晶界主要存在于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (100) 晶面, 会破坏晶体结构完整性, 降低晶体质量。采用化学刻蚀法和透射电子显微镜技术对导模法生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中的小角晶界进行宏观分析和微观结构表征。研究表明: 小角晶界两侧的刻蚀坑形状和朝向相同, 晶界两侧的晶粒取向差约为 3° , 除此之外, 小角晶界会使摇摆曲线出现肩峰及展宽, 通过对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中小角晶界缺陷的微观结构进行表征, 填补了小角晶界缺陷的研究空白。

关键词: 导模法; β -氧化镓; 小角晶界; 摇摆曲线

中图分类号: O77 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1406-06

网络出版时间: 2023-05-16

Low Angle Grain Boundaries in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Crystal Grown by EFG MethodWANG Pei¹, MU Wenxiang¹, HOU Tong¹, JIA Zhitai^{1,2}, TAO Xutang¹

(1. State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Novel Semiconductors, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Shandong Research Institute of Industrial Technology, Jinan 250100, China)

Abstract: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is one of the most promising ultrawide band-gap semiconductor materials, but its crystal defects are not investigated comprehensively. The low angle grain boundaries of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal mainly exists in (100) plane. The existence of low angle boundary can destroy the integrity of the crystal structure and reduce the quality of crystal. The macroscopic analysis and microstructure characterization of the low angle grain boundaries in the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal grown by edge-defined film-fed growth method were carried out by chemical etching analysis and transmission electron microscopy. The results show that the shape and orientation of the etch pits on both sides of the low angle grain boundary are consistent, and the misorientation angle of the low angle grain boundary is 3° . In addition, the low angle grain boundary can cause the double peaks and broadening in the X-ray rocking curve. The gap in the study of low angle grain boundary is filled based on the characterization of the microstructure of low angle grain boundary in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystals.

Keywords: edge-defined film-fed growth method; β -gallium oxide; low angle grain boundaries; rocking curve

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 作为超宽禁带半导体材料之一, 禁带宽度为 4.8 eV, 具有超高击穿场强, 超大巴利加优值和短的紫外截止边。此外, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 可通过掺杂剂在大范围内调控 n 型导电性^[1], 因此在深紫外光电探测器^[2-3]和高功率器件^[4-5]方面具有较好的应用前景。近年来, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 作为一种新型材料得到了迅猛

的发展^[6-8], 尺寸不断增大, 器件性能也在不断突破, 但是关于氧化镓晶体缺陷以及缺陷对器件性能影响仍缺乏深入研究。为了更进一步提高器件性能, 有必要对氧化镓晶体缺陷展开研究。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 空间群为 $C2/m$ ^[9], 属于单斜晶系, 对称性低, 晶体生长中容易产生多种缺陷: 点缺陷方

收稿日期: 2022-11-11。 修订日期: 2022-12-02。

基金项目: 广东省重点领域研发计划(2020B010174002); 国家自然科学基金(51932004, 52002219)。

第一作者: 王 佩(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 穆文祥(1989—), 男, 博士, 副教授。

贾志泰(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-11-11. Revised date: 2022-12-02.

First author: WANG Pei (1994—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 18419166867@163.com

Correspondent author: MU Wenxiang (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

JIA Zhitai (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mw@x@sdu.edu.cn; z.jia@sdu.edu.cn

面, 有本征点缺陷氧空位(V_O)和镓空位(V_{Ga})^[10]; 线缺陷方面, 可观察到 Burgers 矢量 $\mathbf{b}=\langle 010 \rangle$ 的螺型位错^[11]和刃型位错^[12]以及(001)面上的弯曲位错^[13]; 面缺陷方面, 有小角晶界、孪晶^[14]和堆垛层错^[15-16]; 体缺陷方面有沿[010]方向延伸的空洞^[11]。小角晶界作为一种面缺陷, 是由一系列位错构成。目前只有 Ueda 等^[12]对(201) β -Ga₂O₃ 晶片进行化学刻蚀后, 发现代表刃型位错的蚀坑沿着[010]方向排成一行, 认为以上由刃型位错排列而成的缺陷结构为小角晶界, 但作者并没有对小角晶界结构做更进一步分析和确认。除此之外, 鲜见其它关于 β -Ga₂O₃ 中小角晶界的文献报道。关于晶体中小角晶界的形成机理, 有观点认为是在晶体凝固或退火过程中, 晶体中的位错会在应力作用下进行滑移, 不同滑移面上的位错由于其应力场的相互作用, 最终会终止于平衡位置, 从而排成一行形成小角晶界^[17-19]。为填补 β -Ga₂O₃ 中小角晶界方面的研究空白, 对导模法生长氧化镓单晶中的小角晶界这一常见缺陷进行了详细研究。

本工作首先对晶体进行了筛选, 选择采用导模法生长的具有小角晶界的(100)面 β -Ga₂O₃ 晶体。然后对晶体进行化学刻蚀, 对刻蚀后的蚀坑形貌进行分析。通过聚焦离子束-透射电子显微镜(FIB-TEM)测试对小角晶界下部的微观结构进行观察和表征, 探究了小角晶界对高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)摇摆曲线的影响。

1 实验

1.1 化学刻蚀

选用导模法生长的 β -Ga₂O₃ 晶体, 在晶体生长及加工过程中发现, 晶体的(100)面非常容易出现晶界。图 1 为含有小角晶界的自然解理(100)面 β -Ga₂O₃ 晶体。由图 1 可见, 晶体自然解理(100)面不平坦, 中间有一条近似沿[010]方向延伸的界线, 其它晶面暂未观察到此现象, 对此类样品使用湿法化学刻蚀法进行处理, 刻蚀溶液为 50% (质量分数)的氢氧化钾溶液, 刻蚀时间为 60 min, 刻蚀温度为 135 °C。刻蚀结束后将样品在无水乙醇和去离子水中各超声 10 min, 用无尘纸擦拭干净后使用光学显微镜观察刻蚀后样品表面的刻蚀坑和晶界。

1.2 样品表征

采用 FEI Scios 型聚焦离子束显微镜(FIB)制备 TEM 测试样品。用 FEI Talos F200 型透射电子显微镜(TEM)观察界线下部区域的低倍和高倍 TEM 像

以及选区电子衍射(SAED)花样, 分辨率为 0.2 nm。使用 Gatan Digital Micrograph 软件对 TEM 数据进行处理分析。采用 D8-DISCOVER 型高分辨 X 射线衍射仪研究了小角晶界与摇摆曲线之间相互关系。

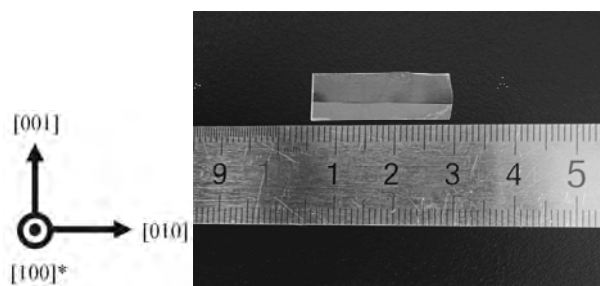


图 1 含有小角晶界的自然解理(100)面 β -Ga₂O₃ 晶体
Fig. 1 Naturally cleaved (100) plane β -Ga₂O₃ crystals with low angle grain boundaries

2 结果与讨论

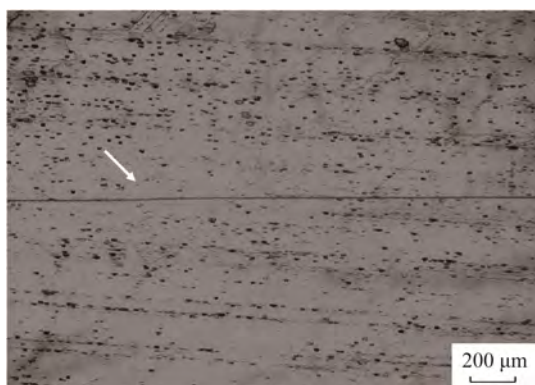
2.1 化学刻蚀分析

图 2 为化学刻蚀后样品表面的光学显微镜照片。图 2a 为界线周围的刻蚀情况, 箭头标记的地方为界线。由图 1 可见, 界线表面处并不平坦, 因此, 图 2b 界线放大图中间清晰但四周模糊。由图 2c~图 2d 可以看出, 界线上、下两侧区域中的刻蚀坑形状不只有 1 种, 有的刻蚀坑具有核心, 有的则无核心, 说明 β -Ga₂O₃ 晶体在(100)面具有不同种类的缺陷, 具有核心的蚀坑可能源于线缺陷位错^[20]。除此之外, 界线上、下 2 个区域的刻蚀坑形状相同并且朝向也相同, 可以排除此界线为孪晶界, 因为孪晶界两侧刻蚀坑呈现对称排列。

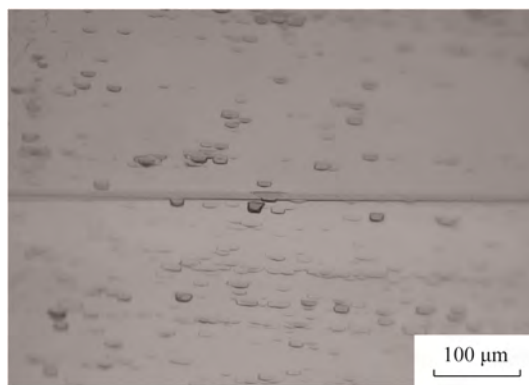
2.2 TEM 分析

图 3 为 FIB 制备横截面的 TEM 样品。由图 3a 可见, 箭头标记的地方沉积 Pt 保护层, 用于保护制备的横截面 TEM 样品, 方向垂直于[010]晶向。图 3b 为 FIB 经过离子束切割和减薄后用于横截面 TEM 测试的样品, 可见中间有 1 条以界面最低点为起始点向晶体内部延伸的曲线。

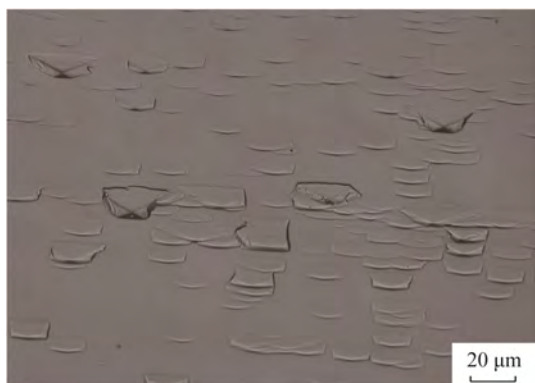
图 4 为小角晶界的横截面 TEM 照片。由图 4a 可以看出, 有 1 条由许多短的位错线排列而成的折线, 此折线从界线处向晶体内部延伸。由图 4b 可以看出, 中间部位的晶格发生错排, 并且界线下部左右两侧(200)晶格面发生偏转, 偏转角度约为 3°。采用 DM 软件对图 4b 中方框区域进行反 Fourier 变换, 可得到相对应的一维条纹像, 如图 4c 所示。由图 4c 可以看出, 此区域存在许多刃位错。由图 4d 可以看出, 所有衍射斑点并不完全重合, 表明界线两侧的



(a) Topography around the boundary after chemical etching



(b) Enlarged image of the boundary



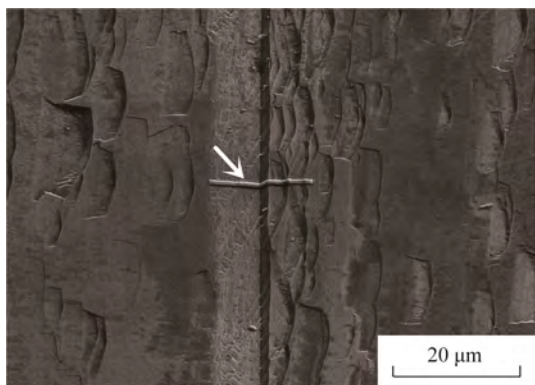
(c) Upper region of the boundary



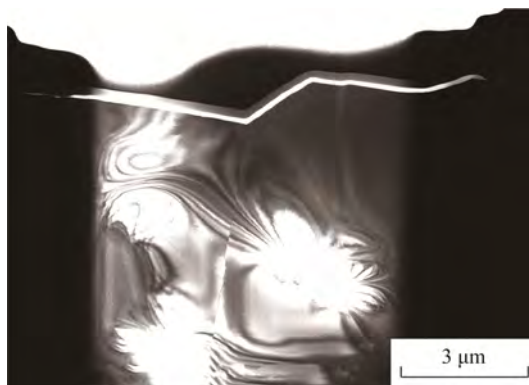
(d) Lower region of the boundary

图 2 化学刻蚀后样品表面的光学显微镜照片

Fig. 2 Optical microscope image of the sample surface after chemical etching

Viewing from approximate $[100]^*$ direction.

(a) Position of cross-sectional TEM sample in crystal

Viewing from $[010]$ direction.

(b) SEM image of cross-sectional TEM sample

图 3 FIB 制备横截面 TEM 样品

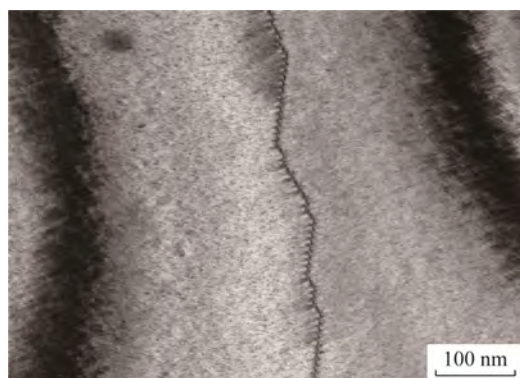
Fig. 3 FIB preparation of cross-sectional TEM sample

晶粒存在取向差。用 2 条直线将中心透射斑点与周围分裂的斑点连起来, 得出 2 条直线之间的夹角约为 3° 。以上分析结果表明, 该界线为小角晶界, 偏转角度约为 3° 。因此在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中采用 TEM 方法发现了面缺陷小角晶界, 并得到该小角晶界相邻

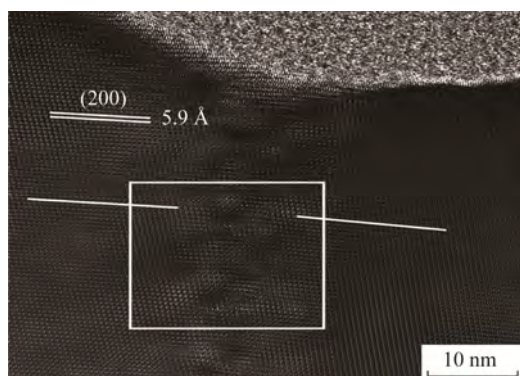
晶粒的取向差约为 3° 。

2.3 小角晶界与摇摆曲线

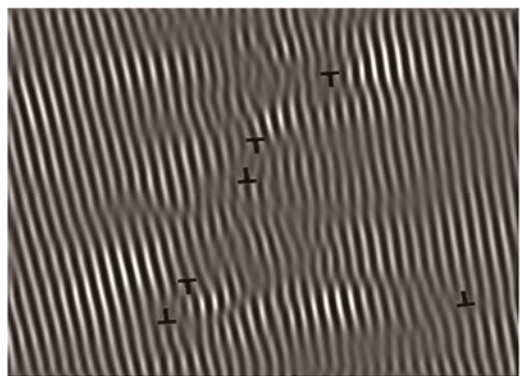
X 射线摇摆曲线是表征晶体质量的一种重要手段, 摇摆曲线半高宽越小, 说明晶体质量越高, 而晶体缺陷的存在会影响晶体结构完整性进而使摇摆



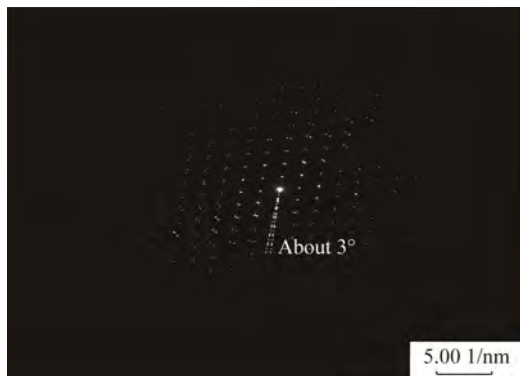
(a) Low-resolution TEM



(b) High-resolution TEM



(c) One-dimensional fringe image



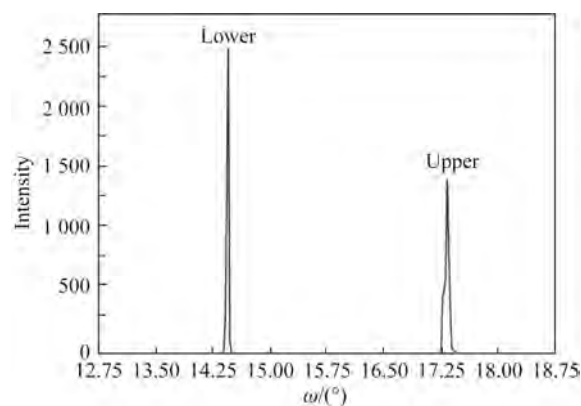
(d) SAED pattern

图 4 小角晶界的横截面 TEM 照片

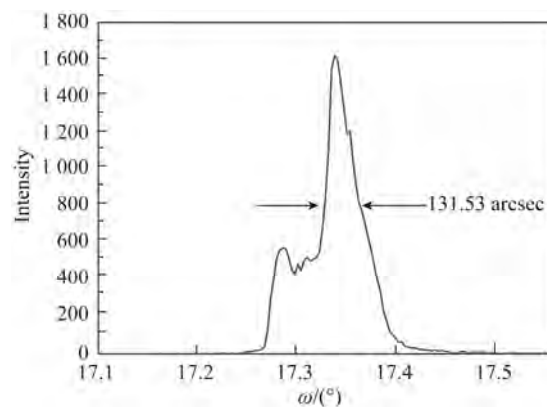
Fig. 4 Cross-sectional TEM images of a low angle grain boundary

曲线产生宽化以及多峰现象。为了研究小角晶界对摇摆曲线的影响, 对上述带有小角晶界的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体进行高分辨 XRD 测试。

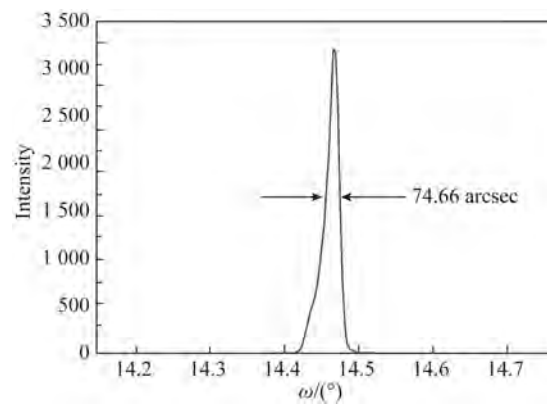
图 5 为带有小角晶界 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的(400)面 X 射线摇摆曲线。首先, 对靠近小角晶界的上下两侧区域分别进行(400)面 X 射线衍射粗扫。由图 5a 可见, 上下 2 个区域的摇摆曲线峰位分别为 17.34° 和 14.46° , 相差 2.88° , 这与 TEM 测试结果近似一致。



(a) Peak position difference between the upper and lower sides



(b) Fine scanning X-ray rocking curve of upper region

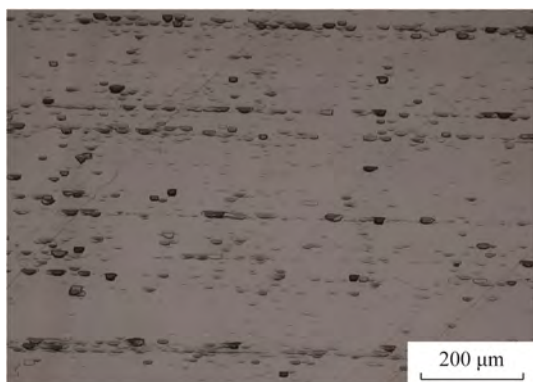


(c) Fine scanning X-ray rocking curve of lower region

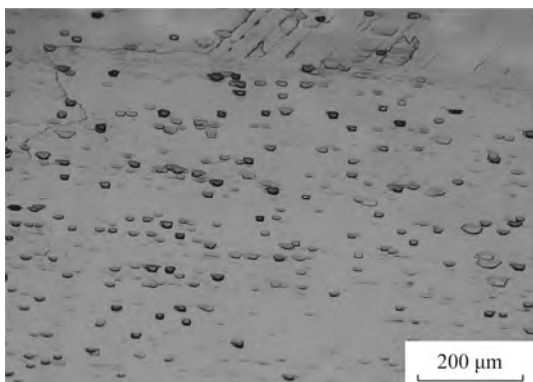
图 5 带有小角晶界 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的(400)面 X 射线摇摆曲线
Fig. 5 X-ray rocking curve of (400) plane of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal with low angle grain boundaries

随后对上下 2 个区域进行了(400)面 X 射线衍射细扫, 结果如图 5b~图 5c 所示。由图 5b~图 5c 可见, 上部细扫后的摇摆曲线有肩峰出现, 主峰半高宽为 $131.53''$, 下部细扫的摇摆曲线为不对称单峰, 半高宽为 $74.66''$ 。

图 6 为靠近小角晶界上下两侧区域的化学刻蚀形貌图。由图 6a 可见, 小角晶界上侧区域有沿[010]方向排列的密集蚀坑, 说明可能有角度更小的小角晶界存在。因此小角晶界的上侧区域细扫摇摆曲线出现肩峰, 是因为存在角度更小的小角晶界使晶面发生倾斜, 从而造成小角晶界两侧区域的取向差, 使得摇摆曲线出现肩峰。而靠近小角晶界的下侧区域存在较多蚀坑, 如图 6b 所示。小角晶界的存在会使周围晶格发生畸变, 容易造成位错等缺陷, 降低晶体质量。同时上下 2 个区域的蚀坑密度约为 $7 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。



(a) Upper region of the low angle grain boundary



(b) Lower region of the low angle grain boundary

图 6 靠近小角晶界上下两侧区域的化学刻蚀形貌照片
Fig. 6 Chemical etching topography of upper and lower regions near low angle grain boundary

表 1 为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶(100)面蚀坑密度对比结果。由表 1 可知, 小角晶界周围蚀坑密度处于较高的量级。由于晶体中小角晶界的存在会严重影响晶体质

量, 破坏摇摆曲线的峰型并增大半高宽, 小角晶界也会影响晶体的物理性能以及器件性能^[21–22], 因此, 在单晶生长过程中应避免小角晶界的产生。

表 1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶(100)面蚀坑密度对比

Table 1 Comparison of etch pit density on (100) surface of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystal

Etch pit density $\times 10^5/\text{cm}^{-2}$	Crystal growth method	Etching solution	Suggested in reference
0.90, 4.00	EFG	KOH	[23]
0.09, 0.30	EFG	H_3PO_4	[24]
About 0.02	VB	KOH	[25]
About 0.01	VB	H_3PO_4	[26]
0.70–1.00	EFG	KOH	This work

EFG is edge-defined film-fed growth method; VB is vertical Bridgman method.

3 结论

1) 小角晶界两侧蚀坑形状和朝向相同, 小角晶界下部有位错存在, TEM 结果表明小角晶界两侧晶粒的取向差约 3° , 高分辨 XRD 测试表明小角晶界两侧区域的峰位差为 2.88° , 与 TEM 测试结果近似一致。因此自然解理(100)面 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中小角晶界偏转角约为 3° 。

2) 晶体中小角晶界的存在会破坏晶体结构完整性, 使 X 射线摇摆曲线出现肩峰及宽化现象。TEM 分析发现了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中的小角晶界并对其微观结构进行表征以及研究了小角晶界与摇摆曲线之间相互关系, 对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体缺陷方面的研究具有重要影响。

参考文献:

- [1] VÍLLORA E G, SHIMAMURA K, YOSHIKAWA Y, et al. Electrical conductivity and carrier concentration control in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by Si doping[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(20): 202120.
- [2] SHEN Hao, YIN Yinong, TIAN Kun, et al. Growth and characterization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. J Alloy Compd, 2018, 766: 601–608.
- [3] CHEN Xianghe, HAN Shun, LU Youming, et al. High signal/noise ratio and high-speed deep UV detector on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin film composed of both (400) and (-201) orientation $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ deposited by the PLD method[J]. J Alloy Compd, 2018, 747: 869–878.
- [4] HIGASHIWAKI M, MURAKAMI H, KUMAGAI Y, et al. Current status of Ga_2O_3 power devices[J]. Jpn J Appl Phys, 2016, 55(12): 1202A1.
- [5] SASAKI K, HIGASHIWAKI M, KURAMATA A, et al. MBE grown Ga_2O_3 and its power device applications[J]. J Cryst Growth, 2013, 378: 591–595.
- [6] MU Wenxiang, JIA Zhitai, YIN Yanru, et al. High quality crystal

- growth and anisotropic physical characterization of β -Ga₂O₃ single crystals grown by EFG method[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 714: 453–458.
- [7] MU Wenxiang, JIA Zhitai, YIN Yanru, et al. Solid-liquid interface optimization and properties of ultra-wide bandgap β -Ga₂O₃ grown by Czochralski and EFG methods[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(17): 2762–2767.
- [8] FU Bo, MU Wenxiang, ZHANG Jin, et al. A study on the technical improvement and the crystalline quality optimization of columnar β -Ga₂O₃ crystal growth by an EFG method[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(30): 5060–5066.
- [9] GELLER S. Crystal Structure of β -Ga₂O₃[J]. *J Chem Phys*, 1960, 33(3): 676–684.
- [10] MCCLUSKEY M D. Point defects in Ga₂O₃[J]. *J Appl Phys*, 2020, 127(10): 101101.
- [11] NAKAI K, NAGAI T, NOAMI K, et al. Characterization of defects in β -Ga₂O₃ single crystals[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54(5): 051103.
- [12] UEDA O, IKENAGA N, KOSHI K, et al. Structural evaluation of defects in β -Ga₂O₃ single crystals grown by edge-defined film-fed growth process[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55(12): 1202BD.
- [13] YAO Yongzhao, HIRANO K, SUGAWARA Y, et al. Observation of dislocations in thick β -Ga₂O₃ single-crystal substrates using Borrmann effect synchrotron X-ray topography[J]. *APL Mater*, 2022, 10(5): 051101.
- [14] KURAMATA A, KOSHI K, WATANABE S, et al. High-quality β -Ga₂O₃ single crystals grown by edge-defined film-fed growth[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55(12): 1202A2.
- [15] GAO Shang, WU Yueqin, KANG Renke, et al. Nanogrinding induced surface and deformation mechanism of single crystal β -Ga₂O₃[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2018, 79: 165–170.
- [16] WU Yueqin, GAO Shang, HUANG Han. The deformation pattern of single crystal β -Ga₂O₃ under nanoindentation[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2017, 71: 321–325.
- [17] 罗林. 缺陷闪锌矿晶体 Hg₃In₂Te₆ 缺陷的表征与分析[D]. 西安: 西北工业大学, 2014.
- LUO Lin. Characterization and Analysis on Defects in Hg₃In₂Te₆ Crystal with Defect Zinc-blende Structure (dissertation, in Chinese). Xian: Northwestern Polytechnical University, 2014.
- [18] 李红军, 赵广军, 曾雄辉, 等. 高温闪烁晶体 Ce:YAP 中的小角度晶界[J]. *无机材料学报*, 2004(5): 1186–1190.
- LI Hongjun, ZHAO Gangjun, ZENG Xionghui, et al. *J Inorg Mater* (in Chinese), 2004(5): 1186–1190.
- [19] 陈君, 杨德仁, 席珍强. 铸造多晶硅晶界的 EBSD 和 EBIC 研究[J]. *太阳能学报*, 2006(4): 364–368.
- CHEN Jun, YANG Deren, XI Zhenqiang. *Acta Energiac Solaris Sin* (in Chinese), 2006(4): 364–368.
- [20] YAO Yongzhao, SUGAWARA Y, SATO K, et al. Etch pit formation on β -Ga₂O₃ by molten KOH+NaOH and hot H₃PO₄ and their correlation with dislocations[J]. *J Alloy Compd*, 2022, 910: 164788.
- [21] POWELL A, JENNY J, MULLER S, et al. Growth of SiC substrates[J]. *Int J High Speed Electr Syst*, 2006, 16(3): 751–777.
- [22] POPLAWSKY J D, DUTTA P, GUTHREY H, et al. Directly linking low-angle grain boundary misorientation to device functionality for GaAs grown on flexible metal substrates[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(9): 10664–10672.
- [23] AIDA H, NISHIGUCHI K, TAKEDA H, et al. Growth of β -Ga₂O₃ single crystals by the edge-defined, film fed growth method[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2008, 47(11): 8506–8509.
- [24] LI Pengkun, BU Yuzhe, CHEN Duanyang, et al. Investigation of the crack extending downward along the seed of the β -Ga₂O₃ crystal grown by the EFG method[J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(36): 6300–6306.
- [25] OHBA E, KOBAYASHI T, KADO M, et al. Defect characterization of β -Ga₂O₃ single crystals grown by vertical Bridgman method[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55(12): 1202BF.
- [26] OHBA E, KOBAYASHI T, TAISHI T, et al. Growth of (100), (010) and (001) β -Ga₂O₃ single crystals by vertical Bridgman method[J]. *J Cryst Growth*, 2021, 556: 125990.