10

Выращивание кристаллов $K_2O \times 8Ga_2O_3$ из раствора в расплаве KF и исследование их свойств

© Ю.Г. Носов[1], С.В. Шапенков[1,2], О.Ф. Вывенко[2], Г.В. Варыгин[1,2], М.П. Щеглов[1], А.А. Кицай[1], А.В. Чикиряка[1], В.И. Николаев[1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Yu.Nosov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 29.04.2025 г.
В окончательной редакции 17.06.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Представлены результаты исследований кристаллографических, электрических и оптических свойств кристаллов $K_2O \times 8Ga_2O_3$, впервые полученных при взаимодействии раствора Ga_2O_3 с расплавом KF. Кристаллическая структура образцов соответствовала гексагональному $P6_3/mmc$ β-галлату с параметрами решетки $a = 5.80$ Å и $c = 23.5$ Å. Кристаллы являлись изоляторами с сопротивлением порядка $2-3\,G\Omega$ на $450\,\mu$m длины. Впервые для $K_2O \times 8Ga_2O_3$ определены оптическая ширина запрещенной зоны в 3.77 eV и собственная полоса люминесценции в диапазоне $2.0-2.5$ eV.

Ключевые слова: оксид галлия, галлаты, рост кристаллов, катодолюминесценция.

DOI: 10.61011/OS.2025.11.62161.7925-25

Одним из наиболее перспективных широкозонных полупроводников для нового поколения силовой и оптоэлектроники в настоящее время рассматривается оксид галлия (III), Ga_2O_3, все полиморфные модификации которого имеют только электронный n-тип проводимости. Поэтому в поисках путей создания $p-n$-переходов в электронных устройствах на основе Ga_2O_3 во всем мире ведутся исследования родственных ему широкозонных полупроводниковых оксидов p-типа проводимости, пригодных для получения гетероструктур. Так, в недавних работах [1,2] было продемонстрировано, что тонкие слои некоторых безводных галлатов различных металлов ($ZnGa_2O_4$, $LiGa_5O_8$ и др.), полученные эпитаксией, имеют p-тип проводимости. Другими представителями этой группы соединений являются высокосимметричные β- и β''-галлаты щелочных и щелочноземельных элементов, которые могут быть получены в виде объемных кристаллов различными растворными и растворрасплавными методами и которые ранее интенсивно исследовались как эффективные ионные проводники [3], но не рассматривались как материалы с полупроводниковыми свойствами. В данной работе были впервые выращены относительно крупные кристаллы одного из представителей указанной группы — β-галлата калия состава $K_2O \times 8Ga_2O_3$ и проведены исследования их структуры, оптических и электрических свойств.

Образцы β-галлата калия (общая формула $K_2O \times nGa_2O_3$) были получены из раствора β-Ga_2O_3 (4N) в расплаве KF квалификации ЧДА путем медленного испарения растворителя в течение 12 h. Плавление производилось в платиновом тигле на воздухе при температуре 1200 °C, которая значительно выше температуры плавления KF в 858 °C. Исходной загрузкой являлась тщательно перетертая смесь порошков KF и Ga_2O_3 в массовом соотношении 9 : 1. Вес загрузки 30 g. Оставшийся после опыта KF удалялся кипячением в воде. В результате образовались пластинчатые кристаллы гексагональной формы с линейными размерами порядка $1-3$ mm при толщине ~ 0.2 mm (рис. 1, *a*). Полученные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции (XRD), оптической спектроскопии пропускания (TS), аналитической сканирующей электронной микроскопии (SEM), включая энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDS) и катодолюминесценцию (CL).

График рентгеновской дифракции, записанный в режиме $\theta-2\theta$, приведен на рис. 1, *b*. Расшифровка и уточнение пиков методом Ритвельда были сделаны в программе Profex [4]. Для $K_2O \times nGa_2O_3$ нет карточек в открытых кристаллографических базах данных, поэтому за основу был взят известный структурный мотив гексагонального $P6_3/mmc$ β-галлата бария $BaO \times 6Ga_2O_3$ [5]. С его помощью для полученной дифрактограммы была проиндексирована серия отражений от базисной (000n) и наклонных к ней (10-1n) плоскостей. Определенные параметры $a = 5.80$ Å и $c = 23.5$ Å соответствуют значениям, полученным ранее для β-галлата состава $K_2O \times 8Ga_2O_3$ [3]. Средний состав, вычисленный по данным EDS, близок к результату XRD по соотношению K_2O и Ga_2O_3: $K_2O \times 7.75\,Ga_2O_3$. Большое значение параметра c (> 2 nm) связано с тем, что (при выборке) ионы K случайно включены в одну из 6 элементарных

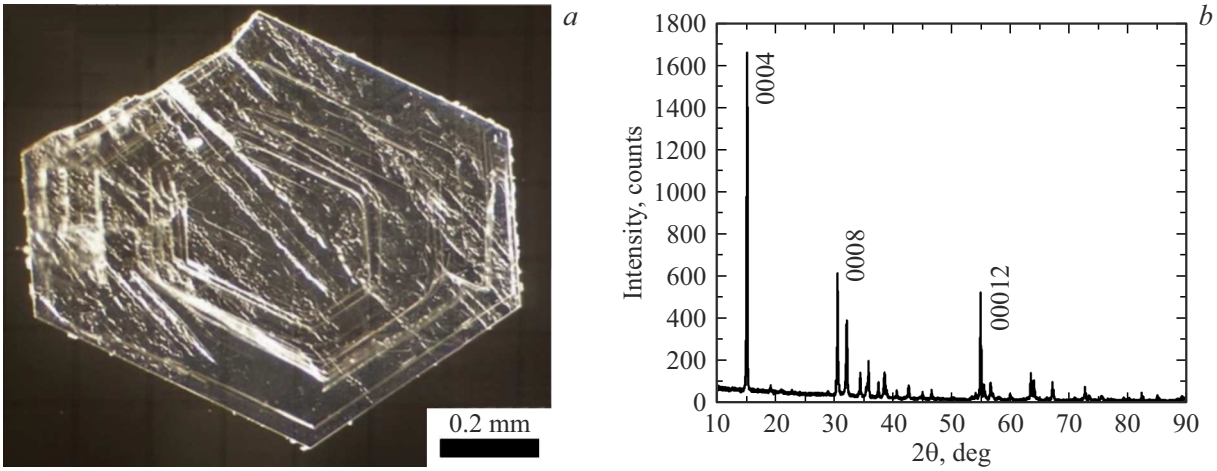


Рис. 1. (a) Отдельный кристалл $K_2O \times 8Ga_2O_3$ гексагональной формы, полученный из раствор-расплава KF; (b) $\theta-2\theta$ дифрактограмма (XRD) $K_2O \times 8Ga_2O_3$ с указанными отражениями базисной серии.

ячеек в дополнительной структурной позиции в решетке Ga_2O_3. Чередование ячеек с атомами и без атомов калия может происходить в любом направлении структуры, что обеспечивает равномерность распределения состава.

Для проведения электрофизических измерений на отдельный гексагональный кристалл $K_2O \times 8Ga_2O_3$ известной толщины ($450\,\mu$m) были нанесены контакты из In_xGa_y эвтектики на базисную поверхность с передней и обратной стороны, или два латерально (рис. 2, a). Вольт-амперные характеристики (VAC) были симметричными и квазилинейными при малых напряжениях смещения (± 1 V) с омическим сопротивлением $2-3\,G\Omega$, а при больших становились нелинейными, вид которых приведен на рис. 2, b и совпадал при измерениях вдоль и поперек исследованного кристалла. Асимметрия VAC, очевидно, связана с латеральной неоднородностью поверхностного слоя, а участок отрицательной дифференциальной проводимости наиболее вероятно обусловлен наличием тонкой полуизолирующей туннельно-прозрачной прослойки вблизи одного из контактов.

Спектры оптического пропускания (TS, рис. 3, a), измеренные в диапазоне длин волн от 260 до 750 nm обнаружили небольшую ступеньку поглощения около 700 nm (связанная, по-видимому, с примесью железа, что согласуется с результатами CL, рис. 4, b). Основной край поглощения TS располагался при ~ 310 nm, форма которого хорошо аппроксимировалась с помощью построения Тауца (рис. 3, b) для непрямых переходов [6], что позволило впервые для $K_2O \times 8Ga_2O_3$ определить величину оптической ширины запрещенной зоны (E_g) в ~ 3.77 eV.

Изображения гексагональных кристаллов, полученные в режиме регистрации вторичных электронов в SEM, продемонстрировали пластинчатый рельеф поверхности, который был сформирован выступающими частями прорастающих гексагональных микропризм. Параллельно записанные карты CL (рис. 4, a) выявили более отчетливо поверхностные ступени роста, соответствующие фронтам кристаллизации при послойном латеральном разрастании гексагональной структуры кристалла, а также линейчатые дефекты, которыми, например, могут являться антифазные границы.

Записанные спектры CL в разных точках на поверхности кристаллов $K_2O \times 8Ga_2O_3$ показали вариабельность интенсивности и спектрального состава (рис. 4, b). Они содержали три характерные полосы в диапазоне $1.5-4$ eV с различной интенсивностью относительно друг друга. Первая была близка по положению ($2-4$ eV) и форме спектрам CL, полученным в эпитаксиальных пленках Ga_2O_3 [7]. Второй спектральной особенностью CL являлся интенсивный узкий пик при ~ 1.74 eV (~ 715 nm), соответствующий по спектральному положению небольшой ступеньке в TS, который связывают с внутрицентровыми переходами в примесных ионах Fe^{3+} [8]. Автолегирование железом, источником которого, вероятно, выступает исходный порошок KF квалификации ЧДА, и является причиной измеренной низкой электропроводности кристаллов [9]. Третья наиболее интенсивная широкая полоса $2.0-2.5$ eV с положением максимума около 2.25 eV не может быть отнесена к оксиду галлия и является, по-видимому, характерной люминесценцией для $K_2O \times 8Ga_2O_3$.

Неоднородность свойств люминесценции (и возможно, пластинчатость рельефа) может быть связана с тем, что полученные кристаллы β-галлата калия имеют сверхструктуру в масштабе метода SEM CL. Она выражается в преимущественном группировании полиэдров K в связанные слои, что приводит к сепарации фаз оксида галлия и β-галлата калия в наномасштабе. Тогда спектры с наличием эмиссии до 4.0 eV приходятся на участки сверхструктуры с преобладающими слоями Ga_2O_3 (синий график на рис. 4, b), а с преимущественной собственной полосой соответствуют β-галлату калия (красный график на рис. 4, b).

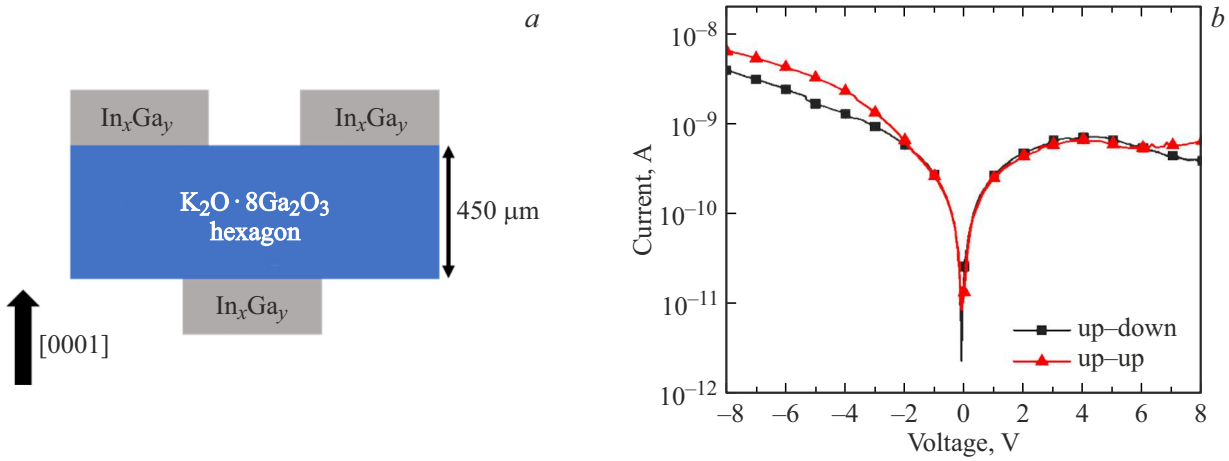


Рис. 2. (*a*) Схема электрофизических измерений, (*b*) вольт-амперные характеристики, измеренные в вертикальном (черная линия с квадратами) и в латеральном (красная линия с треугольниками) направлениях гексагонального кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$.

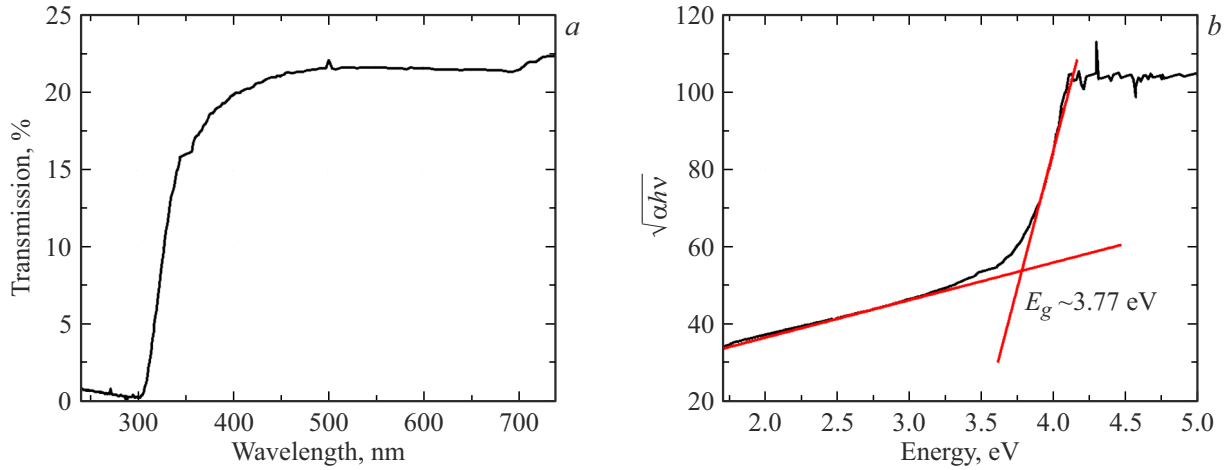


Рис. 3. (*a*) Спектр пропускания $K_2O \times 8Ga_2O_3$, (*b*) построение Тауца для 3, *a* с определенной оптической шириной запрещенной зоны.

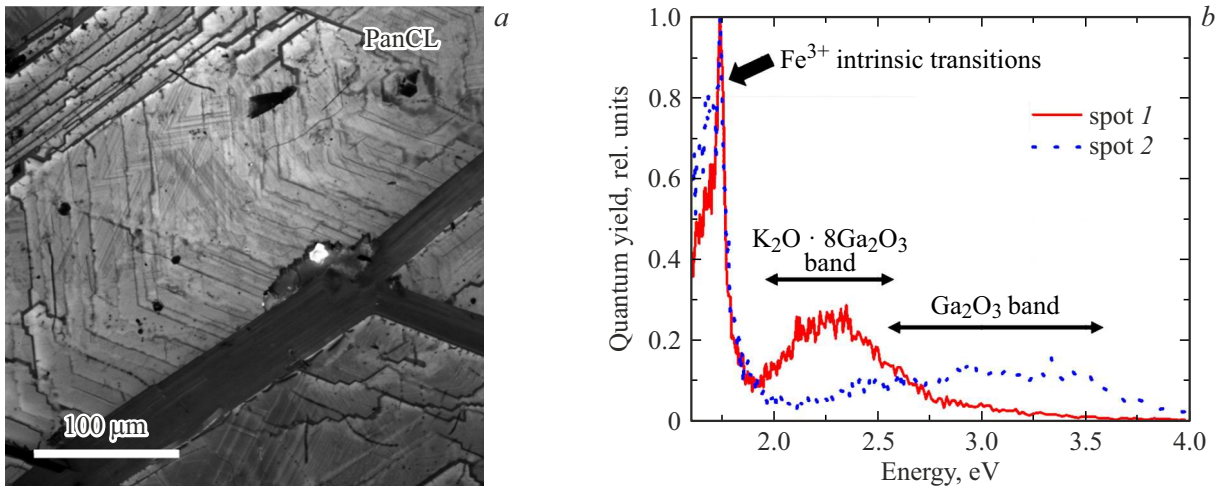


Рис. 4. (*a*) Панхроматическая карта CL (PanCL) поверхности гексагонального кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$; (*b*) спектры CL, записанные в разных точках кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$.

Таким образом, были получены в результате реакции Ga_2O_3 с расплавом KF высокоомные кристаллы миллиметровых размеров, близкие по составу к $K_2O \times 8Ga_2O_3$. Определенная оптическая ширина запрещенной зоны составила 3.77 eV, что позволяет отнести $K_2O \times 8Ga_2O_3$ к широкозонным соединениям. Они демонстрируют неоднородные люминесцентные свойства и пластинчатую структуру, которые могут быть связаны с их слоистой сверхструктурой.

Благодарности

Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ СПбГУ.

Финансирование работы

С.И. Шапенков и Г.И. Варыгин благодарят Российский научный фонд за поддержку исследования широкозонных полупроводников, родственных оксиду галлия, грант № 25-29-00627.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Bairagi, C.-L. Hsiao, R. Magnusson, J. Birch, J.P. Chu, F.-G. Tarntair, R.-H. Horng, K. Järrendahl. Opt. Mater. Express, **12**, 3284 (2022). DOI: 10.1364/OME.462668
[2] K. Zhang, V.G.T. Vangipuram, H. Huang, J. Hwang, H. Zha. Adv. Electron. Mater., 2300550 (2023). DOI: 10.1002/aelm.202300550
[3] Y. Bao, Ch. Kuo, P.S. Nicholson. Solid State Ion, **130**, 293 (2000). DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00635-4
[4] N. Doebelin, R. Kleeberg. J. Appl. Crystallogr., **48**, 1573 (2015). DOI: 10.1107/S1600576715014685
[5] D. Samaras, G. Kotrotsios, A. Collomb, J.C. Guitel, A.C. Stergiou. Solid State Ion, **21**, 143 (1986). DOI: 10.1016/0167-2738(86)90205-5
[6] H. Zhong, F. Pan, S. Yue, C. Qin, V. Hadjiev, F. Tian, X. Liu, F. Lin, Z. Wang, J. Bao. J. Phys. Chem. Lett., **14**, 6702 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpclett.3c01416
[7] S. Shapenkov, O. Vyvenko, E. Ubyivovk, O. Medvedev, G. Varygin, A. Chikiryaka, A. Pechnikov, M. Scheglov, S. Stepanov, V. Nikolaev. Phys. Status Solidi A, **217**, 1900892 (2020). DOI: 10.1002/pssa.201900892
[8] Q. Chen, C. Ji, C.-K. Duan. Phys. Rev. B, **109**, 165124 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevB.109.165124
[9] Y. Du, C. Zhang, S. Cui, G. Li, N. Tang, B. Shen, J. Xu, H. Tang, L. Zhao. CrystEngComm., **27**, 2392 (2025). DOI: 10.1039/D5CE00062A