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 раствор-расплавными 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

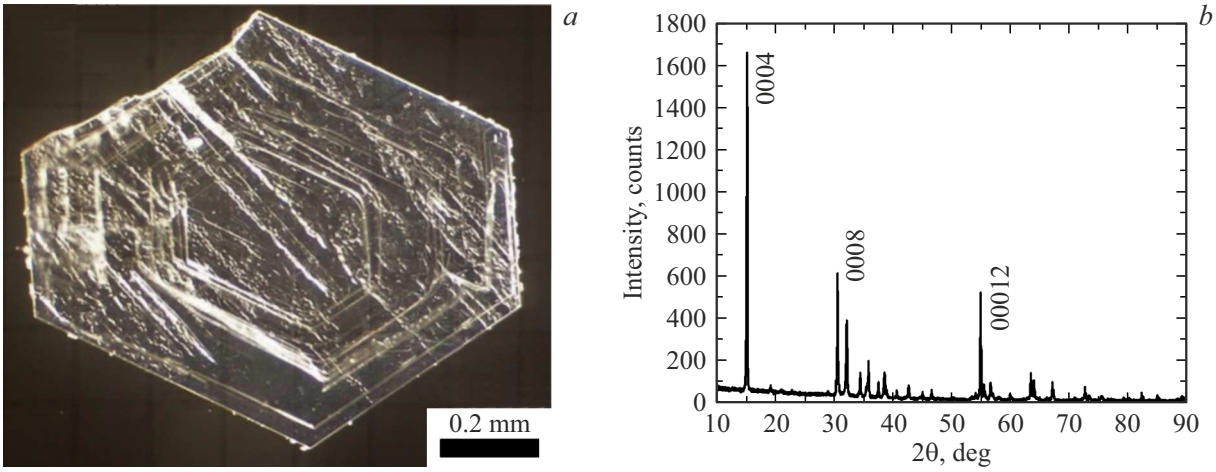

Рис. 1. (*a*) Отдельный кристалл $K_2O \times 8Ga_2O_3$ гексагональной формы, полученный из раствор-расплава KF; (*b*) $\theta-2\theta$ дифрактограмма (XRD) $K_2O \times 8Ga_2O_3$ с указанными отражениями базисной серии.

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 $2-3$ GΩ, 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*).

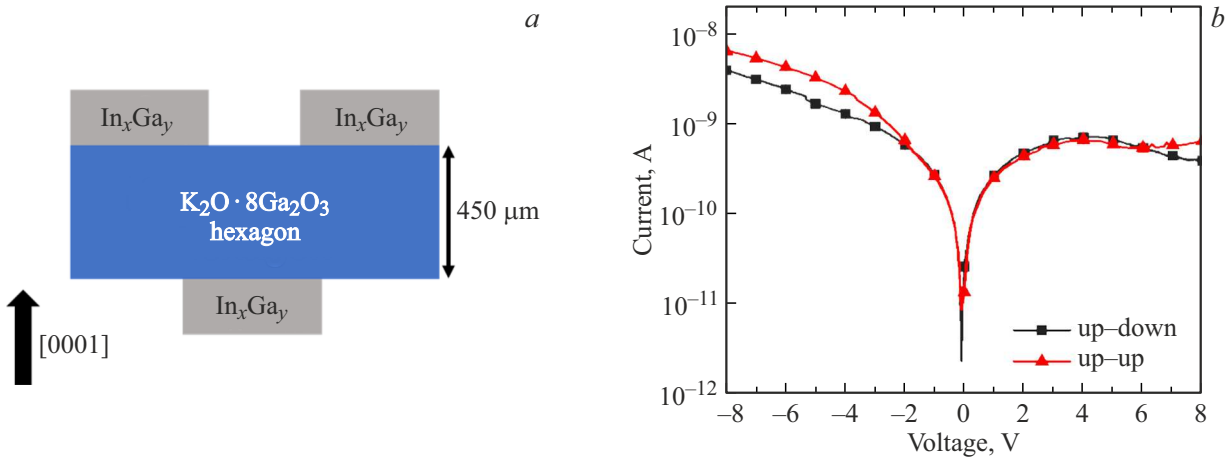

Рис. 2. (*a*) Схема электрофизических измерений, (*b*) вольт-амперные характеристики, измеренные в вертикальном (черная линия с квадратами) и в латеральном (красная линия с треугольниками) направлениях гексагонального кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$.

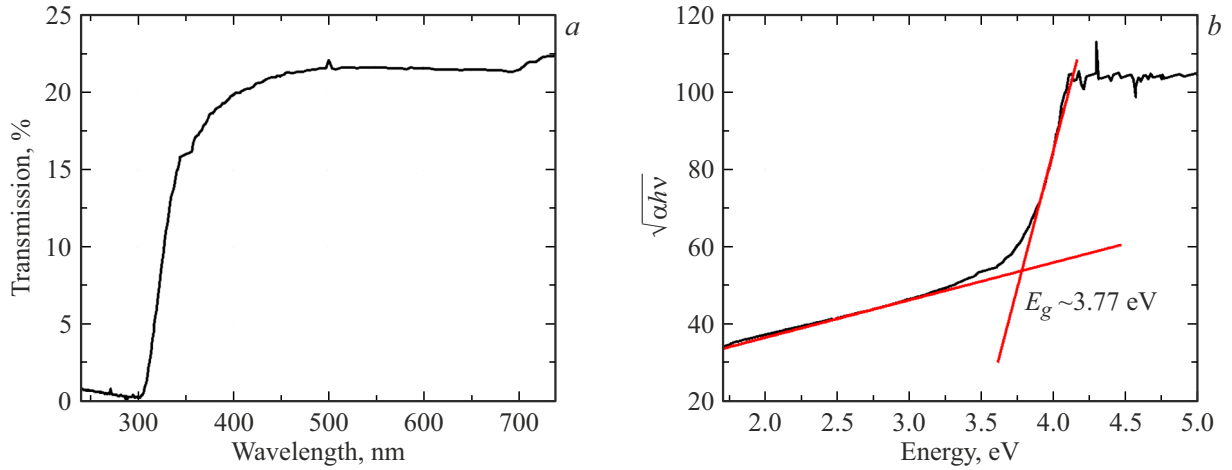

Рис. 3. (*a*) Спектр пропускания $K_2O \times 8Ga_2O_3$, (*b*) построение Тауца для 3, *a* с определенной оптической шириной запрещенной зоны.

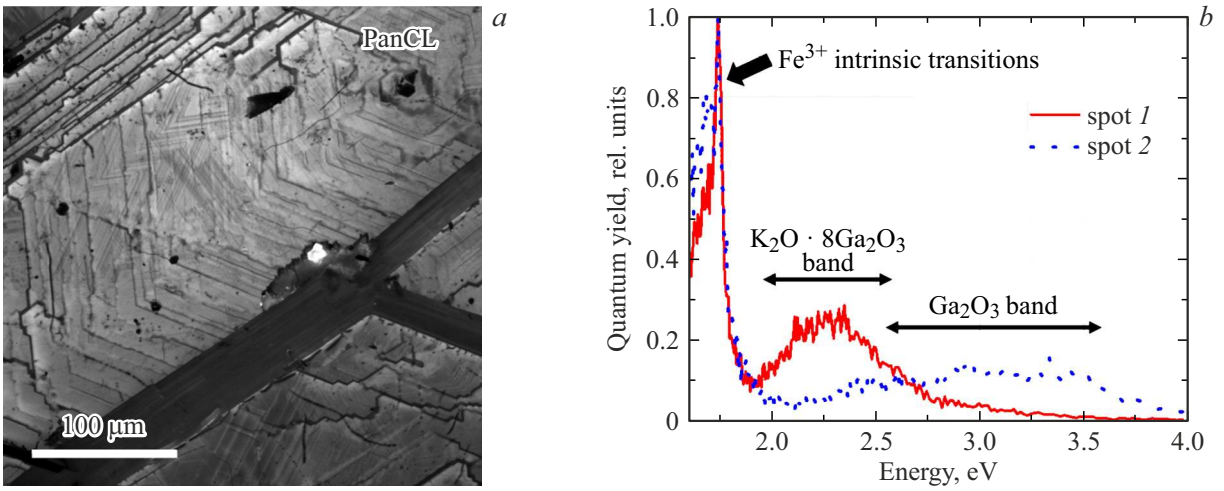

Рис. 4. (*a*) Панхроматическая карта CL (PanCL) поверхности гексагонального кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$; (*b*) спектры CL, записанные в разных точках кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$.

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