

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

© Ю.Г. Носов<sup>1</sup>, С.В. Шапенков<sup>1,2</sup>, О.Ф. Вывенко<sup>2</sup>, Г.В. Варыгин<sup>1,2</sup>, М.П. Щеглов<sup>1</sup>,  
А.А. Кицай<sup>1</sup>, А.В. Чикиряка<sup>1</sup>, В.И. Николаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

е-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  $P6_3/mmc$   $\beta$ -галлату с параметрами решетки  $a = 5.80 \text{ \AA}$  и  $c = 23.5 \text{ \AA}$ . Кристаллы являлись изоляторами с сопротивлением порядка  $2-3 \text{ G}\Omega$  на  $450 \mu\text{m}$  длины. Впервые для  $K_2O \times 8Ga_2O_3$  определены оптическая ширина запрещенной зоны в  $3.77 \text{ eV}$  и собственная полоса люминесценции в диапазоне  $2.0-2.5 \text{ eV}$ .

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

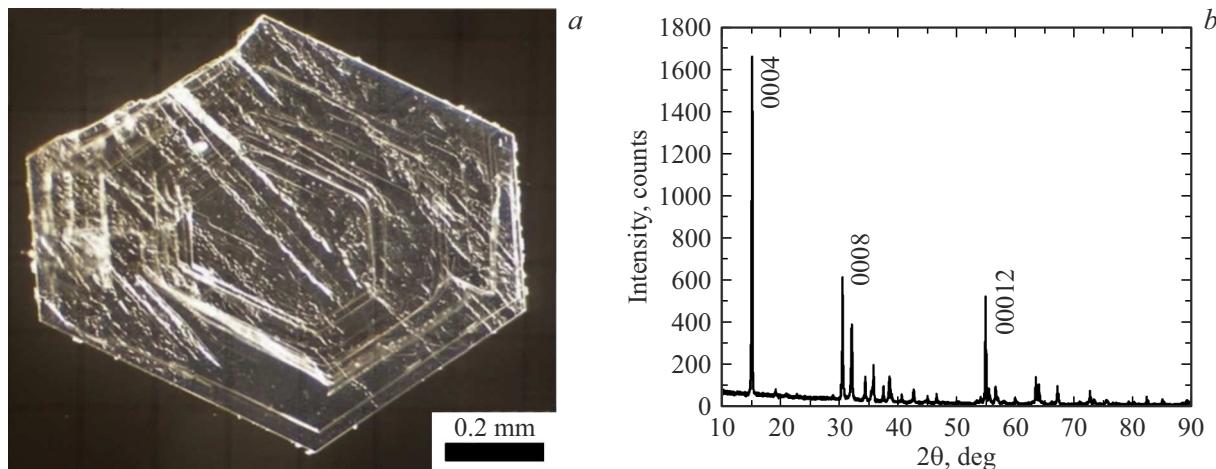
DOI: 10.61011/OS.2025.11.62161.7925-25

Одним из наиболее перспективных широкозонных полупроводников для нового поколения силовой и опто-электроники 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  $\beta$ - и  $\beta''$ -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 —  $\beta$ -галлата калия состава  $K_2O \times 8Ga_2O_3$  и проведены исследования их структуры, оптических и электрических свойств.

Образцы  $\beta$ -галлата калия (общая формула  $K_2O \times nGa_2O_3$ ) были получены из раствора  $\beta$ - $Ga_2O_3$  (4N) в расплаве KF квалификации ЧДА путем медленного испарения растворителя в течение 12 h. Плавление производилось в платиновом тигле на

воздухе при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , которая значительно выше температуры плавления KF в  $858^\circ\text{C}$ . Исходной загрузкой являлась тщательно перетерта 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  $\sim 0.2 \text{ mm}$  (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  $P6_3/mmc$   $\beta$ -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  $a = 5.80 \text{ \AA}$  и  $c = 23.5 \text{ \AA}$  соответствуют значениям, полученным ранее для  $\beta$ -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  $c$  ( $> 2 \text{ nm}$ ) связано с тем, что (при выборке) ионы K случайно включены в одну из 6 элементарных



**Рис. 1.** (a) Отдельный кристалл  $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$  гексагональной формы, полученный из раствор-расплава KF; (b)  $\theta-2\theta$  дифрактограмма (XRD)  $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$  с указанными отражениями базисной серии.

ячеек в дополнительной структурной позиции в решетке  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$  известной толщины ( $450\text{ }\mu\text{m}$ ) были нанесены контакты из  $\text{In}_x\text{Ga}_y$  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 ( $\pm 1\text{ V}$ ) с омическим сопротивлением  $2\text{--}3\text{ G}\Omega$ , 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 поверхности слоя, а участок отрицательной дифференциальной проводимости наиболее вероятно обусловлен наличием тонкой полуизолирующей туннельно-прозрачной прослойки вблизи одного из контактов.

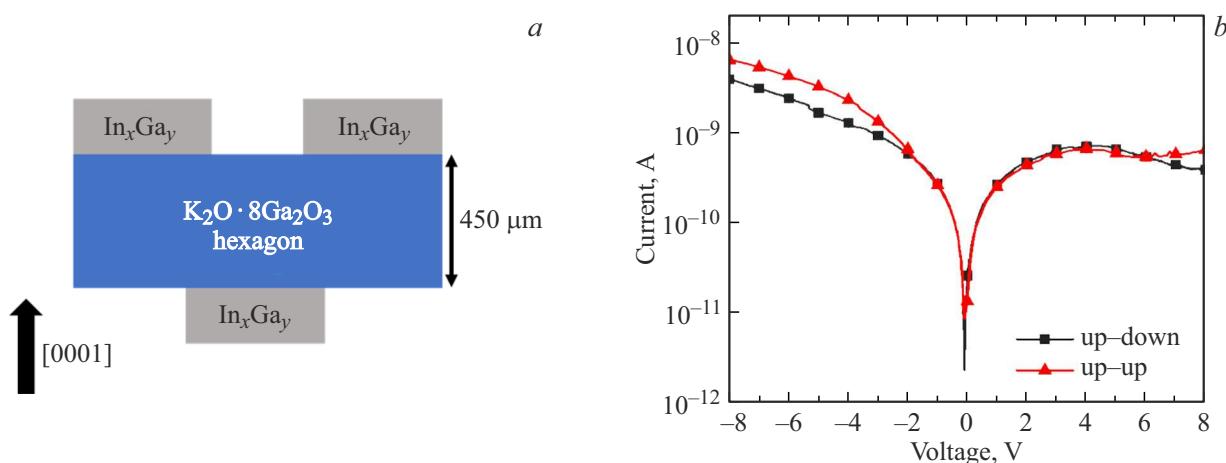
Спектры оптического пропускания (TS, рис. 3, a), измеренные в диапазоне длин волн от  $260$  до  $750\text{ nm}$  обнаружили небольшую ступеньку поглощения около  $700\text{ nm}$  (связанная, по-видимому, с примесью железа, что согласуется с результатами CL, рис. 4, b). Основной край поглощения TS располагался при  $\sim 310\text{ nm}$ , форма которого хорошо аппроксимировалась с помощью построения Тауца (рис. 3, b) для непрямых переходов [6], что позволило впервые для  $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$  определить величину оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) в  $\sim 3.77\text{ eV}$ .

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 отчет-

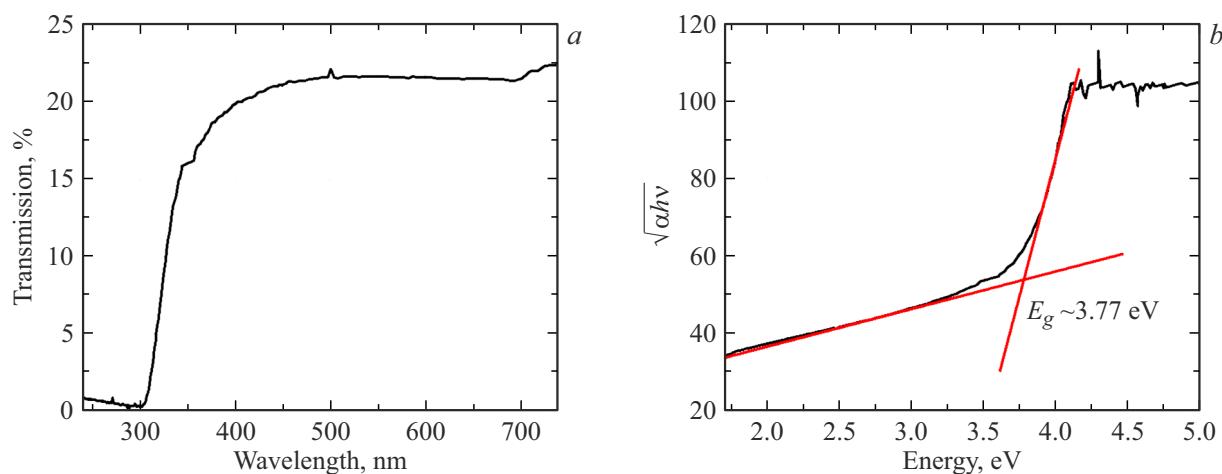
ливо поверхностные ступени роста, соответствующие фронтам кристаллизации при послойном латеральном разрастании гексагональной структуры кристалла, а также линейчатые дефекты, которыми, например, могут являться антифазные границы.

Записанные спектры CL в разных точках на поверхности кристаллов  $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$  показали вариабельность интенсивности и спектрального состава (рис. 4, b). Они содержали три характерные полосы в диапазоне  $1.5\text{--}4\text{ eV}$  с различной интенсивностью относительно друг друга. Первая была близка по положению ( $2\text{--}4\text{ eV}$ ) и форме спектрам CL, полученным в эпитаксиальных пленках  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [7]. Второй спектральной особенностью CL являлся интенсивный узкий пик при  $\sim 1.74\text{ eV}$  ( $\sim 715\text{ nm}$ ), соответствующий по спектральному положению небольшой ступеньке в TS, который связывают с внутрицентровыми переходами в примесных ионах  $\text{Fe}^{3+}$  [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  $2.0\text{--}2.5\text{ eV}$  с положением максимума около  $2.25\text{ eV}$  не может быть отнесена к оксиду галлия и является, по-видимому, характерной люминесценцией для  $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

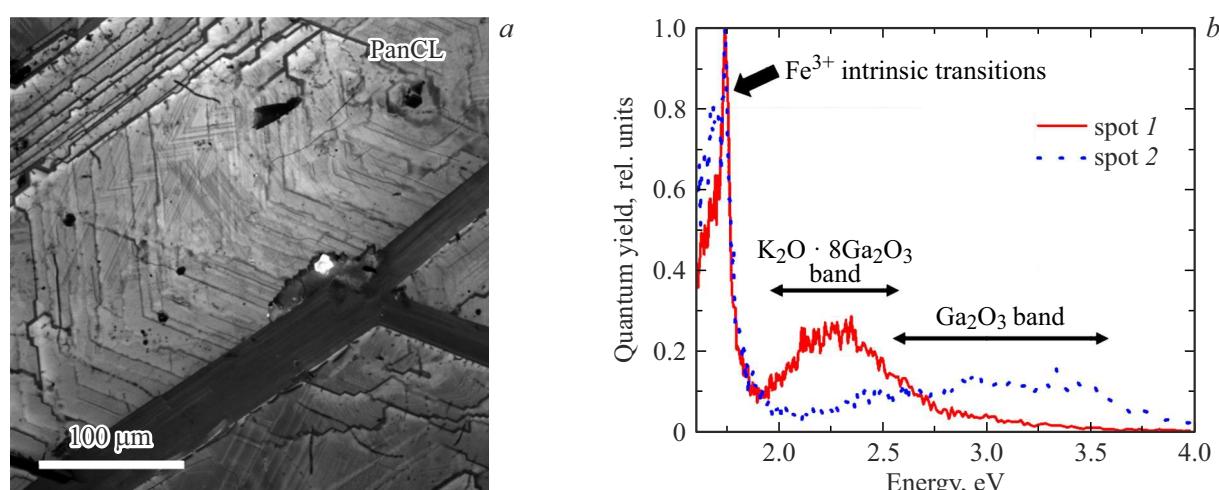
Неоднородность свойств люминесценции (и возможно, пластинчатость рельефа) может быть связана с тем, что полученные кристаллы  $\beta$ -галлата калия имеют сверхструктуру в масштабе метода SEM CL. Она выражается в преимущественном группировании полиздротов K в связанные слои, что приводит к сепарации фаз оксида галлия и  $\beta$ -галлата калия в наномасштабе. Тогда спектры с наличием эмиссии до  $4.0\text{ eV}$  приходятся на участки сверхструктуры с преобладающими слоями  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (синий график на рис. 4, b), а с преимущественной собственной полосой соответствуют  $\beta$ -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, а 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  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с расплавом KF высокоомные кристаллы миллиметровых размеров, близкие по составу к  $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Определенная оптическая ширина запрещенной зоны составила 3.77 eV, что позволяет отнести  $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$  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