

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

© Ю.Г. Носов¹, С.В. Шапенков^{1,2}, О.Ф. Вывенко², Г.В. Варыгин^{1,2}, М.П. Щеглов¹,
А.А. Кицай¹, А.В. Чикиряка¹, В.И. Николаев¹

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

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

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 расплавленными 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 $1\text{--}3 \text{ mm}$ при толщине $\sim 0.2 \text{ mm}$ (рис. 1, а). Полученные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции (XRD), оптической спектроскопии пропускания (TS), аналитической сканирующей электронной микроскопии (SEM), включая энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDS) и катодоллюминесценцию (CL).

График рентгеновской дифракции, записанный в режиме $\theta\text{--}2\theta$, приведен на рис. 1, б. 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 $a = 5.80 \text{ \AA}$ и $c = 23.5 \text{ \AA}$ 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 ($> 2 \text{ nm}$) связано с тем, что (при выборке) ионы K случайно включены в одну из 6 элементарных

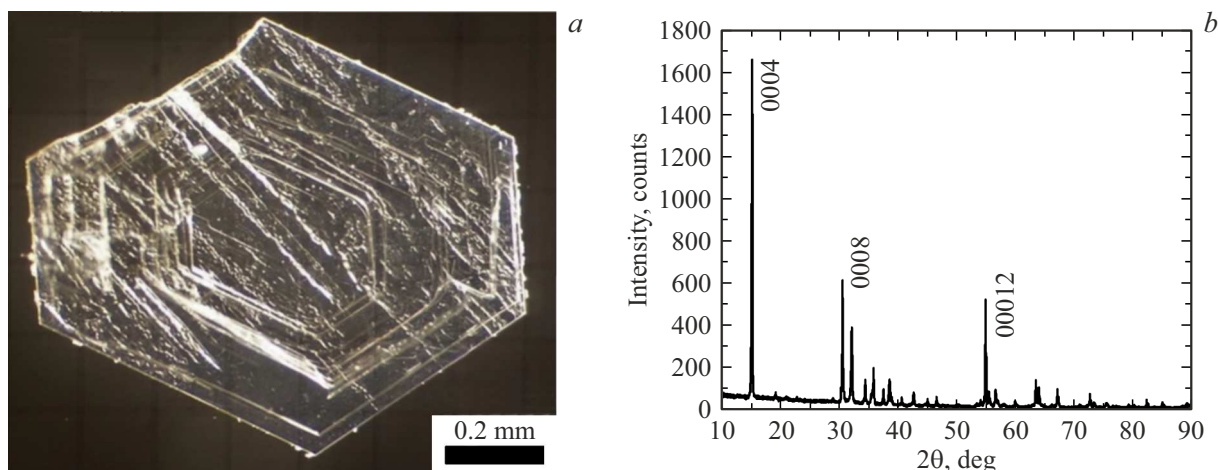


Рис. 1. (а) Отдельный кристалл $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$ гексагональной формы, полученный из раствор-расплава KF; (б) $\theta-2\theta$ дифрактограмма (XRD) $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$ с указанными отражениями базисной серии.

ячеек в дополнительной структурной позиции в решетке 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 $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$ известной толщины ($450\text{ }\mu\text{m}$) были нанесены контакты из In_xGa_y эвтектики на базисную поверхность с передней и обратной стороны, или два латерально (рис. 2, а). Вольт-амперные характеристики (VAC) были симметричными и квазилинейными при малых напряжениях смещения ($\pm 1\text{ V}$) с омическим сопротивлением $2-3\text{ G}\Omega$, а при больших становились нелинейными, вид которых приведен на рис. 2, б 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, а), 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, б). Основной край поглощения TS располагался при $\sim 310\text{ nm}$, форма которого хорошо аппроксимировалась с помощью построения Тауца (рис. 3, б) 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, а) 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 вариabельность интенсивности и спектрального состава (рис. 4, б). Они содержали три характерные полосы в диапазоне $1.5-4\text{ eV}$ с различной интенсивностью относительно друг друга. Первая была близка по положению ($2-4\text{ eV}$) и форме спектрам CL, полученным в эпитаксиальных пленках Ga_2O_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 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 $2.0-2.5\text{ eV}$ с положением максимума около 2.25 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 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 приходится на участки сверхструктуры с преобладающими слоями Ga_2O_3 (синий график на рис. 4, б), а с преимущественной собственной полосой соответствуют β -галлату калия (красный график на рис. 4, б).

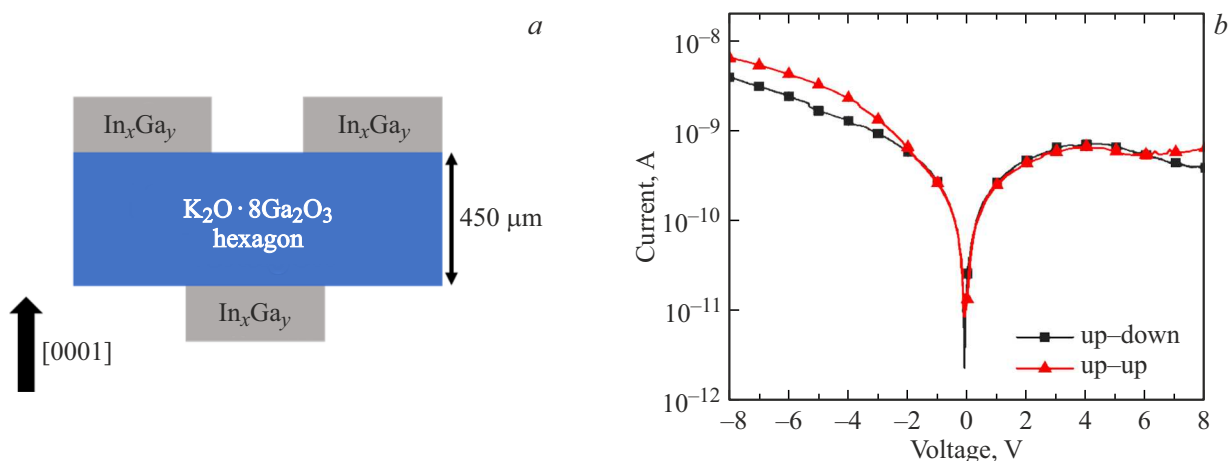


Рис. 2. (a) Схема электрофизических измерений, (b) вольт-амперные характеристики, измеренные в вертикальном (черная линия с квадратами) и в латеральном (красная линия с треугольниками) направлениях гексагонального кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$.

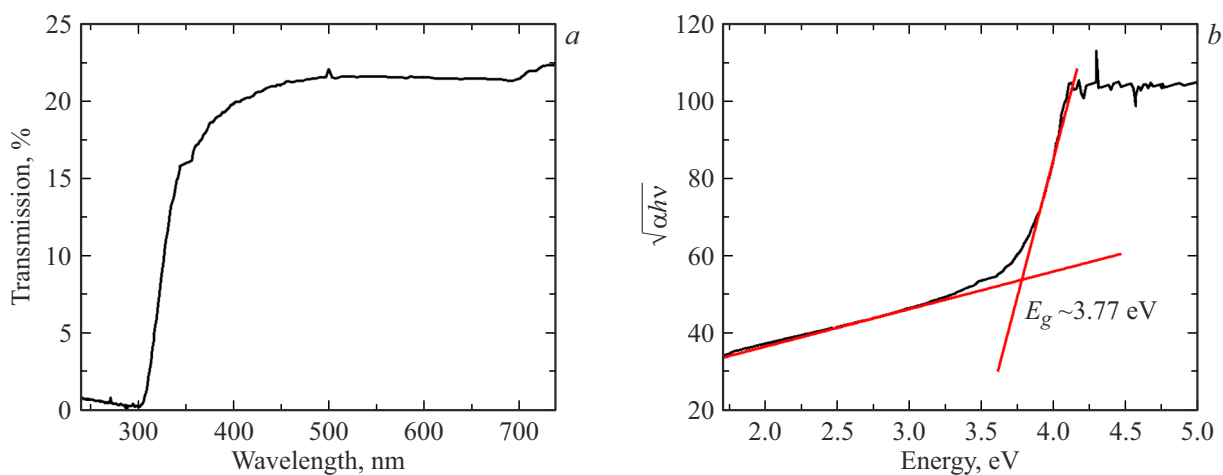


Рис. 3. (a) Спектр пропускания $K_2O \times 8Ga_2O_3$, (b) построение Тауца для 3, a с определенной оптической шириной запрещенной зоны.

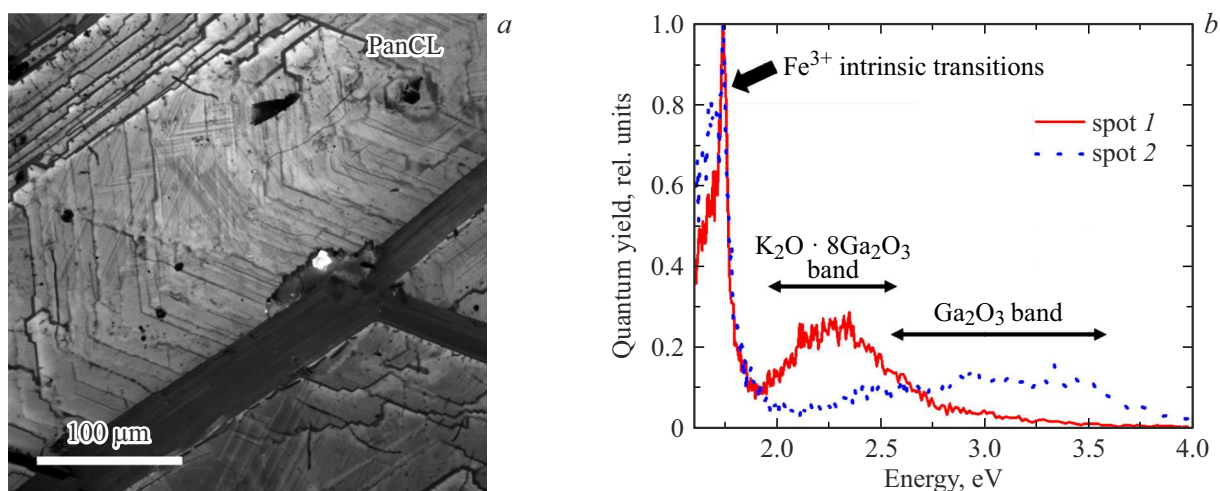


Рис. 4. (a) Панхроматическая карта CL (PanCL) поверхности гексагонального кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$; (b) спектры CL, записанные в разных точках кристалла $K_2O \times 8Ga_2O_3$.

Таким образом, были получены в результате реакции Ga_2O_3 с расплавом KF высокоомные кристаллы миллиметровых размеров, близкие по составу к $\text{K}_2\text{O} \times 8\text{Ga}_2\text{O}_3$. 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