

07

## Рост кристаллов оксида галлия методом свободной кристаллизации в холодном тигле

© В.И. Николаев<sup>1,2</sup>, И.В. Поздняк<sup>3</sup>, А.Ю. Печенков<sup>3</sup>, А.В. Чикиряка<sup>1</sup>, Р.Б. Тимашов<sup>1</sup>, М.П. Щеглов<sup>1</sup>, В.М. Крымов<sup>1</sup>, С.В. Шапенков<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> ООО „Совершенные кристаллы“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: chikiryaka@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 29 декабря 2025 г.

Принято к публикации 12 января 2026 г.

Исследована возможность получения кристаллов оксида галлия методом свободной кристаллизации в холодном тигле. Представлены сведения об особенностях гарнисажной плавки оксида галлия. Получены первые монокристаллы, проведена их характеристика.

**Ключевые слова:** оксид галлия, рост кристаллов, холодный тигель, свободная кристаллизация.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.09.62700.20596

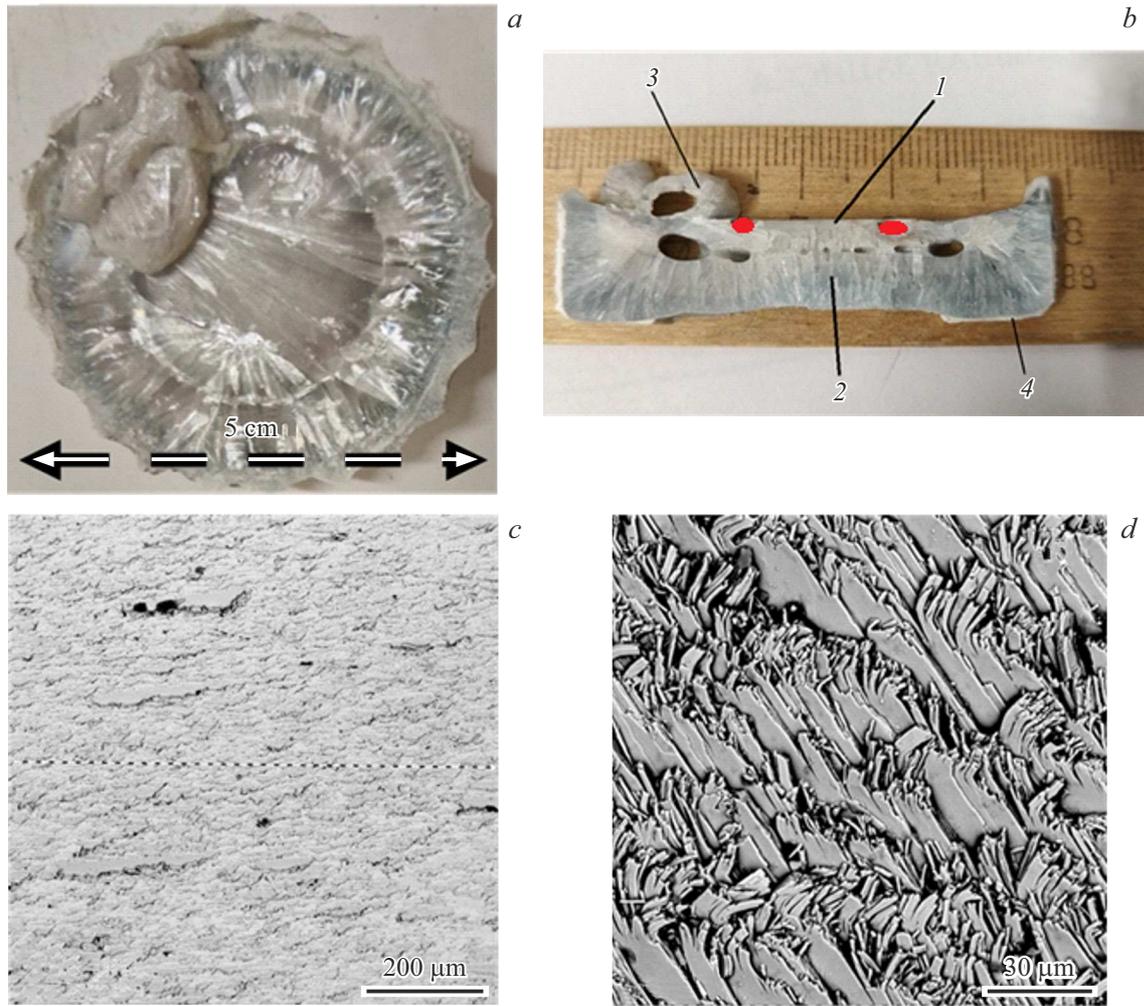
Оксид галлия  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  — перспективный ультраширокозонный полупроводник ( $E_g = 4.8 \text{ eV}$ ) [1,2]. В плане практического использования он рассматривается как кристалл для высоковольтных диодов и транзисторов с высоким напряжением пробоя (8 MV/cm). Существенное его преимущество перед другими широкозонными полупроводниковыми кристаллами состоит в том, что он может быть выращен из расплава при давлении, близком к атмосферному. Однако высокая температура плавления ( $\sim 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и высокая химическая активность расплава  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ограничивают выбор материала тигля дорогостоящими иридием или платинородиевым сплавом. При этом тигель из сплава Pt–30% Rh, температура плавления которого ( $T_m \sim 1850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ненамного превосходит температуру плавления оксида галлия, требует предельно осторожного приближения к расплавлению загрузки. Рост коммерческих кристаллов в основном проводят в иридиевой оснастке, главным образом они вытягиваются из расплава по методу Степанова (EFG) или Чохральского [3–5], в атмосфере, содержащей кислород. Отмечается, что иридий в кислородной атмосфере, с одной стороны, при высоких температурах образует летучие окислы, в то время как, с другой стороны, наблюдаются диссоциация оксида галлия и частичное восстановление металлического галлия с последующим образованием интерметаллида IrGa. Все эти процессы приводят к заметной потере массы иридия в процессе роста кристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [6,7] и значительно увеличивают стоимость получаемых кристаллов. Особенно расход иридия становится заметным при попытках увеличить размеры кристаллов до принятых в полупроводниковой промышленности (4 дюйма в диаметре и более), что требует увеличения содержания кислорода в ростовой камере, иногда до 100% [7].

Альтернативным подходом к плавлению  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  являются бестигельные способы роста кристаллов. Наиболее перспективным из них нам представляется метод холодного тигля [8]. Недавно группой японских исследователей [9] были проведены успешные эксперименты по вытягиванию монокристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на затравку методом Чохральского из расплава в холодном тигле в стандартной воздушной атмосфере. Вместе с тем заметим, что, решив проблему тигля, авторы [9] не продвинулись в процессе кристаллизации методом Чохральского. Как и ранее, они столкнулись с проблемой перехода кристалла в режим спирального роста при увеличении его диаметра (разрачивании).

В последнее время наблюдается интерес к простым и производительным способам получения кристаллов, каким является свободная кристаллизация расплава без затравки. Данный вариант роста кристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  получил название „casting“ метода [6], который осуществляется кристаллизацией расплава в неглубоких контейнерах больших диаметров (до 6 дюймов) [10]. Метод основан на том, что несложно получить зеркально-гладкую поверхность застывшего расплава оксида галлия на большой площади (практически по всему тиглю-контейнеру). Зеркальная поверхность соответствует кристаллографической плоскости (100) оксида галлия. До сих пор для данного метода использовали только иридиевый тигель, что не решало проблему „угара“ благородных металлов при получении кристаллов оксида галлия.

В настоящей работе мы впервые сообщаем о получении слитка  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  методом свободной кристаллизации в холодном тигле.

Плавка оксида галлия на воздухе выполнена на оборудовании кафедры ЭПТ СПбГЭТУ „ЛЭТИ“ в тигле из охлаждающихся проточной водой медных трубок, охва-



**Рис. 1.** Свободная кристаллизация оксида галлия в холодном тигле. *a* — вид сверху закристаллизованного материала после отделения от трубок тигля; *b* — поперечное сечение слитка (цифрами отмечены области слитка, обсуждаемые в тексте); *c* и *d* — СЭМ-изображения поверхности слитка в области закристаллизованного расплава (с пунктирной линией элементного анализа) и гарнисажа соответственно.

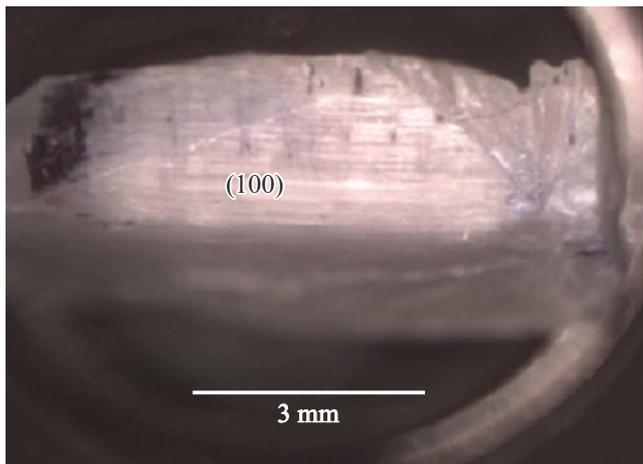
ченных также водоохлаждаемым индуктором [8], с использованием лампового генератора 1.76 МГц, 100 кВт. В качестве исходной загрузки использовались порошок оксида галлия высокой чистоты (99.99%) и измельченный кристаллический бой из кристаллов, полученных в наших опытах методом Чохральского. Загрузка утрамбовывалась непосредственно в тигле. Поскольку при комнатной температуре и почти до плавления спрессованный материал не имеет заметной электропроводности, для разогрева и достижения температуры плавления использовали электропроводящие кусочки графита, положенные сверху на загрузку. Эти кусочки выгорали на воздухе и обеспечивали прогрев загрузки до появления расплава оксида галлия.

Анализ закристаллизованного материала был проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Phenom PRO X с приставкой для микроанализа, рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 и спектрофотометра SPECORD UV-VIS.

Образец диаметром  $\sim 50$  мм, полученный в результате опыта в холодном тигле, представлен на рис. 1, *a*. На рис. 1, *b* показано его сечение после распиливания дисковой алмазной пилой. Можно выделить несколько областей: закристаллизованный расплав (слиток)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), отделенный локализованной зоной каверн от спекшегося и закристаллизованного в твердом состоянии оксида галлия (2), наплыв расплавленного оксида галлия выше уровня расплава (3), тонкий слой-окантовка (4), непосредственно примыкающий к холодно-

#### Результаты элементного анализа

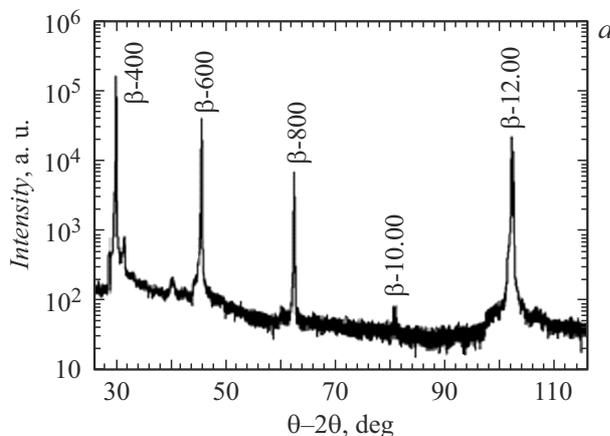
Исследуемая область	Кислород		Галлий		Углерод	
	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%
Зона плавки	60.87	26.31	39.13	73.69	—	—
Гарнисаж	57.21	24.35	40.36	74.87	2.44	0.78



**Рис. 2.** Монокристалл оксида галлия, полученный из расплава в холодном тигле, частично отделенный от расплава.

му тиглю, состоящий из мелкодисперсного спеченного порошка.

На СЭМ-изображении области кристаллизации расплава *1* (рис. 1, *c*) видна характерная для кристаллов  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пластинчатая структура, кристаллиты ограничены двумя плоскостями совершенной спайности: (100) и (001). Элементный анализ (см. таблицу) не обнаружил содержания примесей в этой области в пределах чувствительности метода, т.е. менее 0.5 at.%. В зоне гарнисажа *2* (рис. 1, *d*) образуется корка, удерживающая расплав. Структура корки представляет собой множество мелких игольчатых кристаллов оксида галлия, направленных от тигля к расплаву. Примесное содержание углерода в этой зоне имеется в небольших количествах (до 2.5 at.%) (см. таблицу), что, вероятно, связано с тем, что углерод диффундировал в менее плотную, чем зона кристаллизации расплава, область.



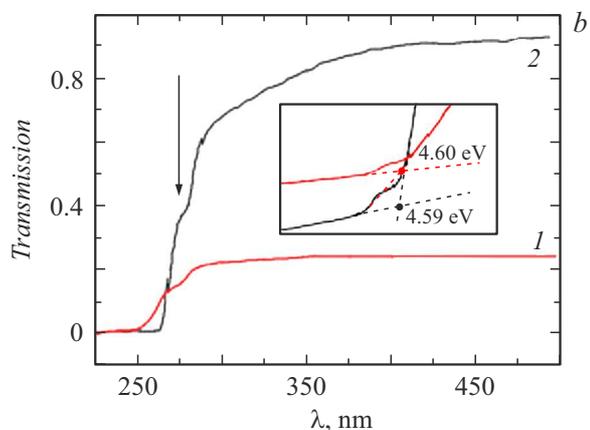
**Рис. 3.** *a* — рентгенограмма  $\theta$ - $2\theta$ -сканирования, отражения от поверхности кристалла (100). *b* — спектры оптического пропускания: *1* — кристалл, полученный в холодном тигле, *2* — кристалл, выращенный из расплава по методу Чохральского. Стрелкой отмечена ступенька, обусловленная донорной примесью. На вставке показано определение оптической ширины запрещенной зоны по построению Тауца.

На краях зоны расплава (отмечены красным цветом на рис. 1, *b* в электронной версии статьи) были выявлены достаточно крупные кристаллы линейным размером до 6 м (рис. 2), которые были отделены от общей массы затвердевшего расплава. На рис. 3, *a* приведены данные рентгеновской дифракции от большой грани полученного кристалла, демонстрирующие серию отражений, соответствующих плоскости (100)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис. 3, *b* приведены спектры оптического пропускания кристалла, полученного нами в холодном тигле, и для сравнения монокристалла, выращенного методом Чохральского в иридиевом тигле. Край зоны оптического поглощения кристалла, выращенного методом Чохральского, точно соответствует  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в менее качественном кристалле из холодного тигля край поглощения более размытый. Стрелкой на рис. 3, *b* отмечена характерная ступенька на кривых оптического пропускания, присутствующая у обоих кристаллов. Она связана с одним из глубоких уровней вблизи края запрещенной зоны, которые более подробно изучены и описаны в работах по электронным свойствам наших кристаллов, выращенных методом Чохральского [11]. Оптическая ширина запрещенной зоны, определенная методом Тауца (вставка на рис. 3, *b*) с учетом наличия плечевого пика от глубокого уровня [12], получилась практически равной у обоих кристаллов ( $\sim 4.60$  eV у кристалла из холодного тигля и 4.59 eV у кристалла, выращенного методом Чохральского).

Проведенные эксперименты показывают перспективы роста кристаллов оксида галлия больших размеров из собственного расплава без традиционной оснастки из драгоценных металлов. Качество кристаллов может быть повышено при изготовлении оптимального теплового узла с использованием теплоизолирующих материалов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.



## Список литературы

- [1] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44** (1), 63 (2016). [http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_14416/06\\_14416\\_stepanov.pdf](http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14416/06_14416_stepanov.pdf)
- [2] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.*, **5** (1), 011301 (2018). DOI: 10.1063/1.5006941
- [3] Z. Galaska, R. Uecker, D. Klimm, K. Irmscher, M. Naumann, M. Pietsch, A. Kwasniewski, R. Bertram, S. Gansschow, M. Bickermann, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **6** (2), Q3007 (2017). DOI: 10.1149/2.0021702jss
- [4] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, S. Yamakoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (12), 1202A2 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.1202A2
- [5] X. Dong, W. Mu, P. Wang, Y. Dong, H. Zhao, B. Chen, Z. Jia, X. Tao, *J. Semicond.*, **46** (6), 062501 (2025). DOI: 10.1088/1674-4926/24110029
- [6] N. Xia, Y. Liu, D. Wu, L. Li, K. Ma, J. Wang, H. Zhang, D. Yang, *J. Alloys Compd.*, **935**, 168036 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168036
- [7] Z. Galazka, S. Ganschow, P. Seyidov, K. Irmscher, M. Pietsch, T.-S. Chou, S.B. Anooz, R. Grueneberg, A. Popp, A. Dittmar, A. Kwasniewski, M. Suendermann, D. Klimm, T. Straubinger, T. Schroeder, M. Bickermann, *Appl. Phys. Lett.*, **120** (15), 152101 (2022). DOI: 10.1063/5.0086996
- [8] D. Rot, J. Kozeny, S. Jirinec, J. Jirinec, A. Podhrazky, I. Poznyak, in *2017 18th Int. Scientific Conf. on electric power engineering (EPE)* (IEEE, 2017), p. 1–4. DOI: 10.1109/EPE.2017.7967281
- [9] A. Yoshikawa, V. Kochurikhin, T. Tomida, I. Takahashi, K. Kamada, Y. Shoji, K. Kakimoto, *Sci. Rep.*, **14**, 14881 (2024). DOI: 10.1038/s41598-024-65420-7
- [10] X. Gao, Z. Jin, D. Wu, J. He, Y. Yan, Y. Liu, K. Ma, N. Xia, H. Zhang, D. Yang, *Epitaxy-Ready 6-Inch (100) B-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Wafers Grown by a Casting Method*, preprint (SSRN, 2025). DOI: 10.2139/ssrn.5356413
- [11] V.I. Nikolaev, A.Y. Polyakov, V.M. Krymov, S.V. Shapenkov, P.N. Butenko, E.B. Yakimov, A.A. Vasilev, I.V. Shchemerov, A.V. Chernykh, N.R. Matros, L.A. Alexanyan, A.I. Kochkova, S.J. Pearton, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **13**, 015003 (2024). DOI: 10.1149/2162-8777/ad1bda
- [12] V.I. Nikolaev, S.V. Shapenkov, R.B. Timashov, A.I. Stepanov, M.P. Scheglov, A.V. Chikiryaka, A.Y. Polyakov, S.J. Pearton, *J. Alloys Compd.*, **994**, 174687 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174687