

Одержання, структура, властивості

УДК 661.868.1:544.344.015.3:536.421.1

**В. З. Туркевич, Ю. Ю. Румянцева*, Ю. І. Садова,
О. В. Куц, І. О. Гладкий, Д. В. Туркевич**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*yrumanceva@gmail.com

Термодинамічні розрахунки діаграми плавкості системи Fe–Ga–N в контексті кристалізації нітриду галію в умовах високих температур та тисків

Досліджено проблему побудови діаграми плавкості потрібної системи Fe–Ga–N за умов атмосферного та високих (4 і 6 ГПа) тисків з метою пошуку термодинамічної області стабільності перспективного широкозонного напівпровідникового матеріалу – нітриду галію (GaN). Термодинамічні розрахунки було виконано з використанням моделей феноменологічної термодинаміки. Доведено принципову можливість отримання кристалів GaN в умовах високих температур та тисків з використанням заліза в якості сплава-розчинника. Надано рекомендації з оптимізації термодинамічних та кінетичних параметрів отримання кристалів GaN за допомогою методу температурного градієнта з метою покращення їх якості.

Ключові слова: діаграма Fe–Ga–N, високі тиски, термодинамічні розрахунки, Thermo-Calc.

ВСТУП

Напівпровідники на основі GaN більш ефективні у порівнянні з кремнієвими напівпровідниками завдяки більшій ширині забороненої зони, меншим тепловтратам. Цей матеріал є прямим широкозонним напівпровідником з великою шириною забороненої зони – 3,4 еВ [1], що має привести до зменшення розмірів пристроїв, а це сприяє зменшенню вартості обслуговування таких пристроїв. Більш високі частоти перемикання таких пристроїв та вищі робочі температури, обумовлені екстремально високою (> 2500 °C) температурою плавлення нітриду галію за тиску 12 ГПа [2], зумовлюють необхідність зниження охолодження таких пристроїв та застосування вентиляторів і тепловідводів.

На жаль, існуючі на сьогодні методи вирощування (CVD, HVPE та ін.) не дозволяють отримати кристали GaN задовільного розміру через важкість стабілізації нітриду галію, зумовлену наступними факторами.

© В. З. ТУРКЕВИЧ, Ю. Ю. РУМЯНЦЕВА, Ю. І. САДОВА, О. В. КУЦ, І. О. ГЛАДКИЙ, Д. В. ТУРКЕВИЧ, 2022

По-перше, розчинність азоту в галії є вкрай невисокою, незважаючи на значну різницю атомних радіусів галію (136 пм) та азоту (65 пм) [3]. Це обумовлено наявністю міцного потрійного зв'язку в молекулі азоту [4], внаслідок чого азот реагує лише з дуже активними речовинами або в присутності каталізаторів, або за дуже жорстких умов – за високих температури та тиску (так, у разі отримання нітриду галію методом осадження на підкладку робочі температури сягають 2000 °С за тиску 2 ГПа [5]).

По-друге, нітрид галію схильний до термічного розкладання на галій та молекулярний азот за відносно низьких температур [6]. В свою чергу, вільний галій є хімічно активним металом з екстремально низькою температурою плавлення (305 К) [7], схильний до утворення різних хімічних сполук. Так, відомо, що галій реагує з більшістю елементів, утворюючи галіди (винятком є надзвичайно токсичні метали з низькою температурою плавлення – метали групи цинку – Zn, Cd, Hg).

Отже, аналіз попередніх двох пунктів дає можливість зробити висновок, що стабілізувати нітрид галію значно важче, ніж дестабілізувати. Та навіть якщо вдається підібрати параметри, за яких нітрид галію є стабільним, слід не забувати про наступні особливості кристалічної структури ґратки цієї сполуки, а саме про значні міжплощинні відстані у поєднанні з великою різницею розмірів атомів галію та азоту (рис. 1). Поєднання даних факторів зумовлює легкість утворення твердих розчинів заміщення та впровадження, відповідно до правила Юм-Розері (найчастіше утворюються сполуки виду $Me_xGa_{1-x}N$, де $Me = Al, Fe, Mn$ та інші метали, а для заліза також характерно утворення сполук, формула яких має вигляд $Fe_{4-x}Ga_xN$ або $Fe_{3-x}Ga_xN$, тобто атом галію заміщує атом заліза в ґратці Fe_4N або Fe_3N), а також до захвату іонів металів і потрапляння їх всередину ґратки GaN. Так, результати аналізу кристалів GaN, отриманих різними методами, за допомогою Раманівської та ІЧ спектроскопії часто показували наявність надмірної кількості іонів металів всередині ґратки GaN, таких як Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} тощо [8–10], що значно погіршувало електричні, магнітні та оптичні властивості кристалів GaN, отриманих “традиційними” методами. Отже, необхідність жорсткого контролю чистоти вихідних матеріалів у поєднанні з важкістю технологічного процесу створення нітриду галію обумовлює надзвичайно високу вартість створення таких кристалів та у більшості випадків робить економічно недоцільним вирощування нітриду галію і розробку пристроїв, де ця сполука може бути використана в якості напівпровідникових елементів.

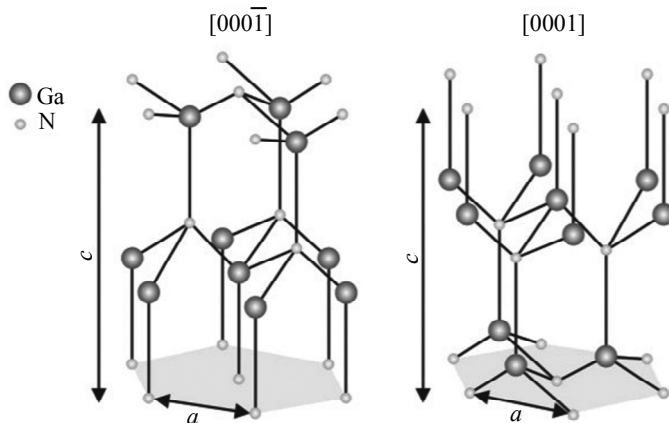


Рис. 1. Схема кристалічної структури GaN.

Отже, постає питання вибору нових методів кристалізації нітриду галію. Під час кристалізації відбувається низка цікавих явищ – від зміни агрегатного стану речовин під дією високого тиску до переходу діелектриків до напівпровідного або навіть провідного стану тощо. Одним з нових, найбільш цікавих з точки зору фундаментальної науки та технологічно перспективних через очікувану меншу собівартість кристалів, є метод кристалізації GaN в умовах екстремально високих температур ($> 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) та тисків ($> 3\text{ ГПа}$) в АВТ типу “тороїд”, що дозволяє підвищити розчинність азоту в галії та стабілізувати нітрид галію як індивідуальну сполуку. В 2019 р. в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України вперше було проведено експерименти з кристалізації нітриду галію на затравці методом температурного градієнта з використанням сплавів на основі заліза як сплавів-розчинників, що показали принципову можливість кристалізації цієї сполуки за таких умов [11], проте отримані кристали мали значну кількість домішок заліза та були структурно недосконалими (рис. 2).

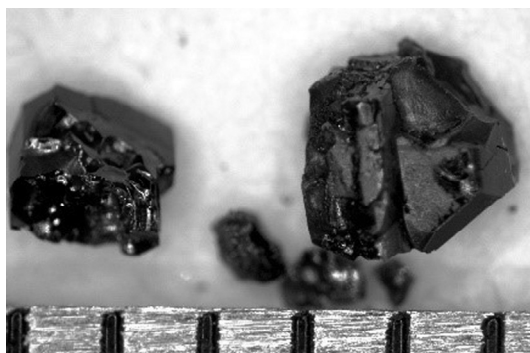


Рис. 2. Фотознімок кристалів GaN, отриманих під час кристалізації методом температурного градієнта за температури $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в системі Fe–Ga–N.

Отже, необхідність побудови потрійної діаграми стану залізо–галій–азот (Fe–Ga–N) за високих тисків не викликає сумнівів. Очікується, що побудова такої діаграми не тільки надасть можливість дослідникам визначити p , T -області, де нітрид галію є єдиною утворюваною фазою, але й знайти області кристалізації інших (цікавих для прикладного застосування) подвійних і потрійних сполук в умовах високих температур та тисків, наприклад, знайти області існування феромагнітної сполуки Fe_4N , антиферомагнітних потрійних сполук із загальною формулою $\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{N}$ [12] тощо. Вирішення цієї складної задачі було метою даної роботи.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМИ Fe–Ga–N

Термодинамічний розрахунок діаграм стану подвійних систем Fe–N, Ga–N і Fe–Ga за тисків від атмосферного до 7 ГПа було здійснено в [13, 14]. Із застосуванням цих даних за допомогою програми Thermo-Calc та використанням баз даних, складених у [13, 14], проведено термодинамічний розрахунок діаграми плавкості потрійної системи Fe–Ga–N під атмосферним та високих тисках.

Для опису залежності вільної енергії Гіббса від концентрації розчину азоту у твердому галії використано модель з двома підґратками, у рідкому галії – модель субрегулярних розчинів. Вюртцитний нітрид галію описано як фазу постійного складу в рамках наближення CEF [15].

Високі тиски викликають збільшення вільної енергії Гіббса кожної фази на величину $\int_0^p V_m^\Phi dp$, де V_m^Φ – мольний об'єм фази зі структурою Φ . Мольні об'єми фаз та зміна мольних об'ємів від температури, модулі стиснення, коефіцієнти термічного розширення твердих речовин було взято з літературних джерел, зведених у [16], а модулі стиску рідких фаз було описано таким чином, щоб мінімізувати відхилення від експериментальних даних (а саме: залежностей температур плавлення від тиску). Об'єм рідкої фази розраховували за формулою

$$V_m^L = x_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}^L + x_{\text{Ga}} V_{\text{Ga}}^L + x_{\text{N}} V_{\text{N}}^L + x_{\text{Fe}} x_{\text{N}} V_{\text{Fe,N}}^{\text{mix}} + x_{\text{Fe}} x_{\text{Ga}} V_{\text{Fe,Ga}}^{\text{mix}} + x_{\text{Ga}} x_{\text{N}} V_{\text{Ga,N}}^{\text{mix}},$$

де x_{Fe} , x_{Ga} , x_{N} – мольні долі заліза, галію та азоту відповідно, %; V_{Fe}^L , V_{Ga}^L , V_{N}^L – мольні об'єми рідкого заліза, галію і азоту відповідно, $\text{см}^3/\text{моль}$; $V_{\text{Fe,N}}^{\text{mix}}$, $V_{\text{Fe,Ga}}^{\text{mix}}$, $V_{\text{Ga,N}}^{\text{mix}}$ – мольні об'єми змішування заліза з азотом, заліза з галієм і галію з азотом відповідно, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Залежність вільної енергії Гіббса фаз від тиску розрахована у наближенні [17].

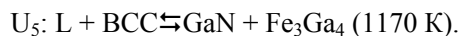
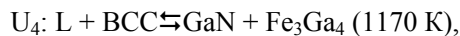
Значення термодинамічних параметрів, що впливають на зміну вільної енергії Гіббса під тиском для фаз системи Fe–Ga–N, взято з [13, 14] для фаз подвійних систем Fe–N, Ga–N і Fe–Ga. Стабільні потрійні фази, які мають бути відображені на діаграмі, в системі Fe–Ga–N відсутні.

АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМИ Fe–Ga–N

Результати термодинамічного розрахунку діаграми плавкості потрійної системи Fe–Ga–N наведено на рис. 3 і 4.

Експериментальні дослідження показують, що найменшою температурою для вирощування кристалів GaN є 1700 К (за тиску 4,5 ГПа). Тому саме для цієї температури виконано розрахунки ізотермічних перерізів діаграми системи Fe–Ga–N (див. рис. 4).

Система характеризується наявністю декількох нонваріантних рівноваг перехідного типу. Так, за тиску 0,1 МПа стабільними є рівноваги перехідного типу, а саме



Крім того наявна нонваріантна евтектична рівновага E: $L \rightleftharpoons \text{GaN} + \text{Fe}_3\text{Ga}_4 + \text{Ga}$ (300 K) і максимум $L \rightleftharpoons \text{BCC} + \text{GaN}$ (1400 K) на моноваріантній кривій, яка з'єднує точки U_2 та U_4 .

Збільшення тиску до 4 ГПа викликає істотну зміну топології діаграми плавкості системи, а саме стабілізуються рівноваги



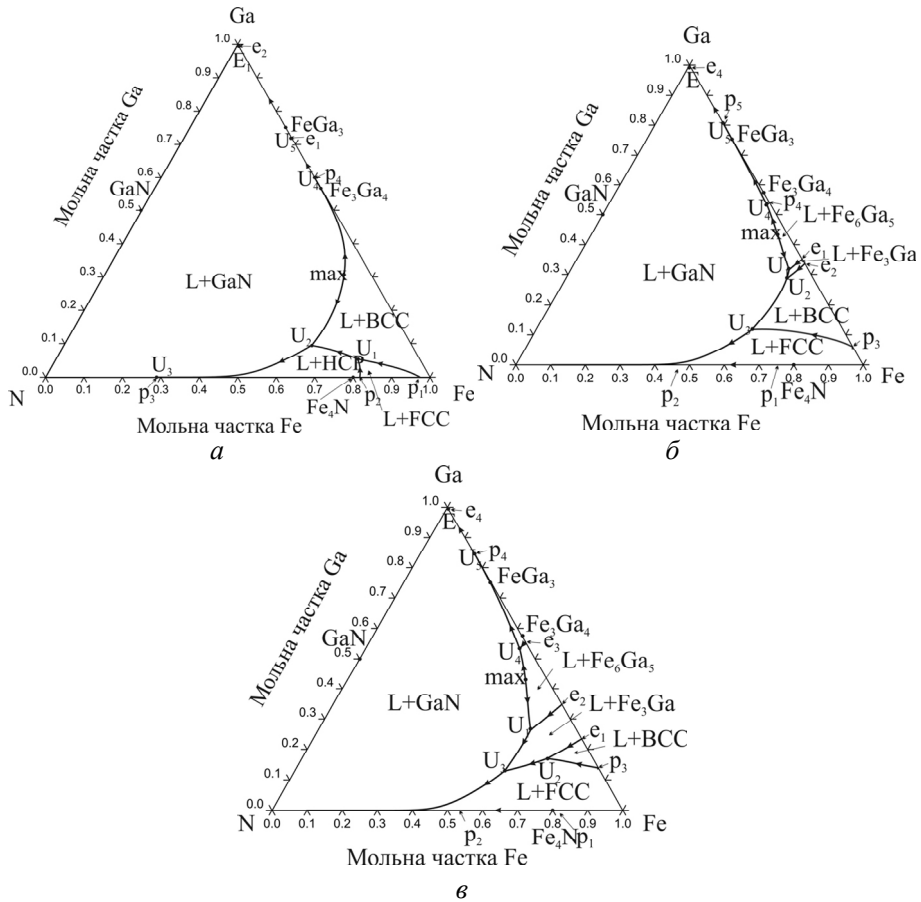
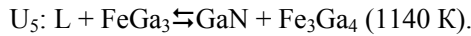
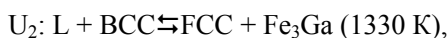


Рис. 3. Проекція діаграми плавкості системи Fe–Ga–N на площину концентраційного трикутника за тиску 0,1 (а), 4 (б) і 6 (в) ГПа.

За цього тиску система характеризується також наявністю неваріантної евтектичної рівноваги E: $L \rightleftharpoons \text{GaN} + \text{FeGa}_3 + \text{Ga}$ (335 K) і максимумом $L \rightleftharpoons \text{GaN} + \text{Fe}_6\text{Ga}_5$ (1340 K) на моноваріантній кривій, яка з'єднує точки U_1 та U_4 .

Збільшення тиску до 6 ГПа викликає подальшу зміну топології діаграми плавкості потрібної системи. У системі Fe–Ga–N стабільні рівноваги



Так само, як і для попередніх діаграм плавкості, що побудовані для нижчих тисків, для цієї діаграми плавкості характерна наявність неваріантної евтектич-

ної рівноваги E: $L \rightleftharpoons \text{GaN} + \text{FeGa}_3 + \text{Ga}$ (340 K) і максимум $L \rightleftharpoons \text{GaN} + \text{Fe}_6\text{Ga}_5$ (1380 K) на моноваріантній кривій, яка з'єднує точки U_1 та U_4 .

Відбувається істотне збільшення розчинності GaN у рідкій фазі зі збільшенням тиску.

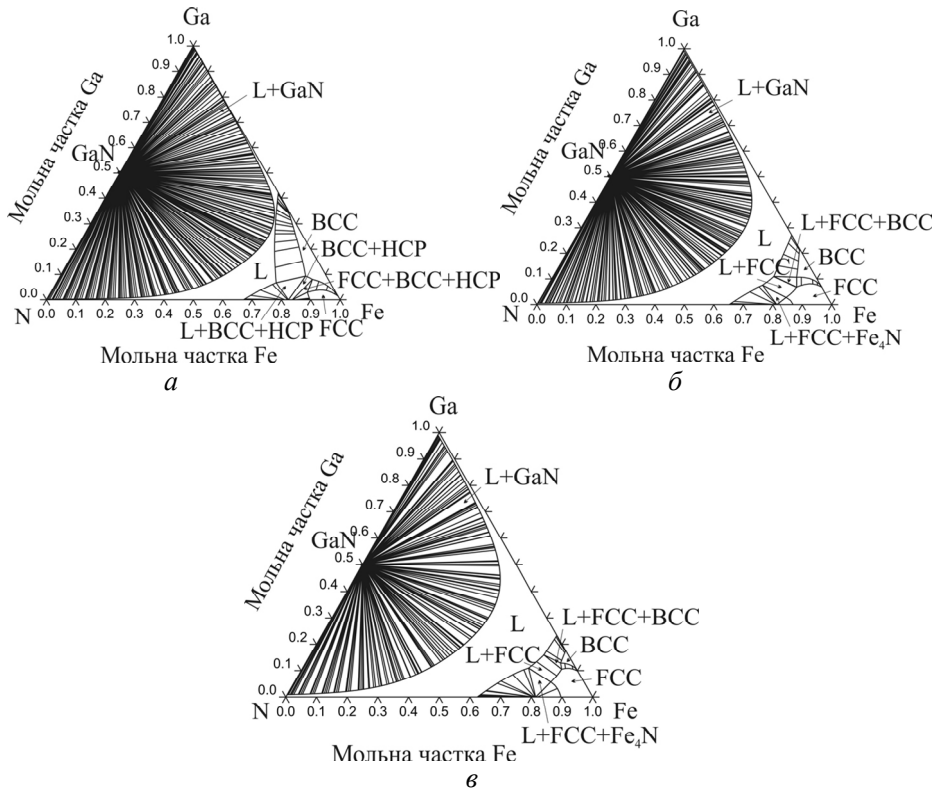


Рис. 4. Ізотермічні перерізи діаграм плавкості системи Fe–Ga–N за температури 1430 K і тиску 0,1 (а), 4 (б), 6 (в) ГПа.

ВИСНОВКИ

З використанням побудованої діаграми плавкості потрійної системи Fe–Ga–N під атмосферним та високими тисками методами хімічної термодинаміки доведено принципову можливість кристалізації нітриду галію в даній системі в умовах високих температур та тисків.

Головною вимогою у разі кристалізації нітриду галію з розплаву методом температурного градієнта для отримання високоякісних кристалів є одночасне виконання двох основних вимог:

- коректний вибір термобаричних параметрів кристалізації, а саме: діапазон температур і тиск всередині комірки високого тиску під час кристалізації нітриду галію мають бути обрані такими, щоби нітрид галію залишався єдиною фазою, яка може існувати за даних умов; для підвищення якості отриманих кристалів GaN доцільним є подальше підвищення тиску аж до 6 ГПа з одночасним підвищенням температури кристалізації, оскільки це дозволяє розширити температурний та концентраційний інтервали стабільності нітриду галію як індивідуальної сполуки;

- вибір кінетичних параметрів кристалізації (у даному випадку – це є швидкість нагріву та охолодження), які значно впливають на якість отрима-

них кристалів. Це підтверджує аналіз морфології та дефектно-домішкового складу кристалів GaN, отриманих в умовах термодинамічної стабільності нітриду галію.

Отже, для контролю дефектно-домішкового складу та отримання високоякісних кристалів нітриду галію необхідно оптимізувати швидкість нагріву та охолодження. Швидкість нагріву має бути обрана такою, щоб одночасно забезпечувала проходження дифузійних процесів і якомога ближчий до лінійного розподіл температур всередині комірки високого тиску. Швидкість охолодження, в свою чергу, має бути такою, щоб нітрид галію не розчинявся в залізі та під час кристалізації, не відбувалося захвату домішок заліза, що може траплятися під час охолодження розплаву.

ДЖЕРЕЛО ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках виконання проекту “Монокристали нітриду галію GaN: отримання в умовах високих тисків, структура, властивості” (реєстраційний номер проекту 2020.02/0078) (проект-переможець конкурсу “Підтримка досліджень провідних та молодих учених”).

V. Z. Turkevych, Yu. Yu. Rumiantseva, Yu. I. Sadova,
O. V. Kushch, I. O. Hladkyi, D. V. Turkevych
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Thermodynamic calculations of the Fe–Ga–N systems' melting
diagram in the context of gallium nitrides' crystallization at high
temperatures and pressure conditions

This work is devoted to the construction of the melting diagram of the Fe–Ga–N ternary system under atmospheric and high pressures (4 and 6 GPa) in order to find the thermodynamic stability region of promising wide-bandgap semiconductor material – gallium nitride (GaN). Thermodynamic calculations were performed using phenomenological thermodynamic models. The fundamental possibility of obtaining GaN crystals under conditions of high temperatures and pressures using iron as a solvent alloy has been proved. The recommendations for optimizing the thermodynamic and kinetic parameters of production for improving the quality of GaN crystals obtained by the temperature gradient method were given.

Keywords: Fe–Ga–N diagram, high pressures, thermodynamic calculations, Thermo-Calc.

1. Zhukovskii Y.F., Popov A.I., Balasubramanian C., Bellucci S. Structural and electronic properties of single-walled AlN nanotubes of different chiralities and sizes. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2006. Vol. 18, no. 33, art. 2045.
2. Utsumi W., Saitoh H., Kaneko H., Watanuki T., Aoki K., Shimomura O. Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth. *Nature Mater*. 2003. Vol. 2, no. 11. P. 735–738.
3. Slater J.C. Atomic radii in crystals. *J. Chem. Phys*. 1964. Vol. 41, no. 10, art. 3199.
4. Remya K., Suresh C.H. Intermolecular carbon–carbon, nitrogen–nitrogen and oxygen–oxygen non-covalent bonding in dipolar molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2015. Vol. 17, no. 28. P. 18380–18392.
5. Sadovyi B., Amilusik M., Staszczak G., Bockowski M., Grzegory I., Porowski S., Piotrkowski R. High temperature stability of electrical and optical properties of bulk GaN: Mg grown by HNPS method in different crystallographic directions. *Acta Phys. Polonica*. 2016. no. 1, art. 129.

6. Porowski S., Sadovyi B., Gierlotka S., Rzoska S. J., Grzegory I., Petrusha I., Stratiichuk D. The challenge of decomposition and melting of gallium nitride under high pressure and high temperature. *J. Phys. Chem. Solids*. 2015. no. 85. P. 138–143.
7. Gregersen E. Editors of Encyclopaedia. USA: Britannica, 2021. 528 p.
8. Wickramaratne D., Shen J.X., Dreyer C.E., Alkauskas A., Van de Walle C.G. Electrical and optical properties of iron in GaN, AlN, and InN. *Phys. Rev. B*. 2019. Vol. 99, no. 20. P. 205202.
9. Zheng Wen-Chen, Wu Shao-Yi, Zi Jian. Defect structures for Fe³⁺, Mn²⁺, and Ni³⁺ impurities in wurtzite GaN crystals. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 2001. Vol. 56, no. 7. P. 473–477.
10. Han B., Korotkov R.Y., Wessels B.W., Ulmer M.P. Optical properties of Mn⁴⁺ ions in GaN: Mn codoped with Mg acceptors. *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84, no. 26. P. 5320–5322.
11. Rumiantseva Y.Y., Savitskyi O.V., Sadova Y.I. GaN crystallization by the temperature gradient method. *Materials of the XI Conference of Young Scientists and Specialists "Superhard, Composite Materials and Coatings: Production, Properties, Application"*, Kyiv, 25 May, 2020. Kyiv: ISM, 2020. P. 22.
12. Niewa R. Metal-rich ternary perovskite nitrides. *Eur. J. Inorganic Chem.* 2019. Vol. 682. P. 3647–3660.
13. Turkevych V.Z., Rumiantseva Yu.Yu., Savitskyi O.V., Hordieiev S.O., Kushch O.V., Sadova Yu.I., Turkevych D.V. Tooling material science. *Instrumental Materials Science*. 2021. No. 24. P. 307.
14. Turkevych V.Z., Rumiantseva Yu.Yu., Hnatenko I.O., Hladkyi I.O., Sadova Yu.I. Thermodynamic calculation of Fe–N and Fe–Ga melting diagrams at pressures from 0.1 MPa to 7 GPa. *Progress Phys. Metals*. 2021. Vol. 22, no. 4. P. 531–538.
15. Hillert M. The compound energy formalism. *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 320, no. 2. P. 161.
16. Springer Nature Switzerland AG, Part of Springer Nature [*electronic resource*] <https://www.springernature.com/gp/products/journals>
17. Murnaghan F.D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Nation. Acad. Sci.* 1944. Vol. 9, no. 30. P. 244.

Надійшла до редакції 02.08.21

Після доопрацювання 02.08.21

Прийнята до опублікування 05.10.21