

О. П. Людвіченко^{1,*}, О. О. Лещук¹, І. А. Петруша¹,
С. О. Гордєєв¹, Б. С. Садовий^{2,3}, П. С. Садовий²,
Ю. І. Садова¹, А. С. Ніколенко⁴, В. З. Туркевич¹,
С. Поровські², І. Гжегори²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²Інститут фізики високого тиску ПАН, м. Варшава, Польща

³Львівський національний університет ім. І. Франка,

м. Львів, Україна

⁴Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова

НАН України, м. Київ, Україна

*ludvial@ukr.net

НРНТ кристалізація GaN: моделювання та експериментальні дослідження

З використанням комп'ютерного моделювання оптимізовано процес резистивного нагрівання комірки апарата високого тиску (АВТ), призначеної для вирощування кристалів GaN із розчин-розплаву Fe–Ga–N в умовах високого тиску і високої температури (НРНТ) методом температурного градієнта. Тепловий стан апарата змодельовано розв'язанням зв'язаної задачі електро- і теплопровідності з використанням методу скінченних елементів. Моделювання визначає просторовий розподіл температури та градієнта температури в експериментальній комірці. У результаті комп'ютерної оптимізації теплового стану комірки АВТ типу “тороїд-40” синтезовано полікристалічний GaN з розчин-розплаву Fe–Ga–N. Зі зменшенням осевого градієнта температури в кристалізаційному об'ємі від 13 до 1,5 °C/мм отримано ріст пелюсткоподібних монокристалів GaN. Зафіксовані швидкості росту кристалів змінювалися від 40 до 250 мкм/год.

Ключові слова: нітрид галію, апарат високого тиску, кристалізаційний об'єм, тепловий стан, резистивне нагрівання.

ВСТУП

Останні десятиліття значний науковий інтерес сфокусовано на дослідженні твердотільних напівпровідників, здатних працювати за екстремальних умов. Завдяки своїм унікальним властивостям ці матеріали забезпечують можливість електронним пристроям працювати за високих температур та іонізуючого опромінювання. Одним із перспективних матеріалів є нітрид галію (GaN) – прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони в 3,4 еВ. Завдяки своїм властивостям прилади на основі GaN-технологій здатні працювати за температур до 300 °C.

Суттєвою перешкодою в процесі розробки технологій отримання кристалів GaN є його термодинамічна нестабільність по відношенню до елементарних складових – рідкого галію та молекулярного азоту за температур, вищих за 1000 °C. Крім того, розкладання GaN відбувається раніше за плавлення, що ускладнює одержання досконалих монокристалів задовільної форми і розмірів.

© О. П. ЛЮДВІЧЕНКО, О. О. ЛЕЩУК, І. А. ПЕТРУША, С. О. ГОРДЄЄВ, Б. С. САДОВИЙ, П. С. САДОВИЙ,

Ю. І. САДОВА, А. С. НІКОЛЕНКО, В. З. ТУРКЕВИЧ, С. ПОРОВСЬКІ, І. ГЖЕГОРИ, 2025

Відомо, що високий тиск дозволяє стримати розкладання GaN і збільшити температуру стабільності, однак, навіть за тисків до 10 ГПа, його плавлення не фіксують. Отже, застосування методів Чохральського чи Бріджмена для кристалізації GaN з розплаву є неможливим. Тому основні методи отримання кристалів GaN базуються на епітаксії з парової фази (гідридна парофазна епітаксія) і з розчину (синтез у натрієвому потоці і амонотермічна епітаксія).

Новим підходом щодо вирощування монокристалів GaN стала його перекристалізація із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N за високих тиску і температури (НРНТ). Очікувалось, що підвищення температури і тиску ростового середовища інтенсифікує ріст кристалів завдяки зростання розчинності азоту. Пошукові роботи в цьому напрямку були розпочаті у 2016–2020 роках в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України.

Попередньо було досліджено розчинність нітриду галію за тисків до 8 ГПа і температур до 2000 °C за умови використання в якості розчинників Fe, Fe₂4N і Co/Cr [1]. Встановлено суттєвий вплив p , T , t -параметрів на ступінь розчинення азоту в залізі. Визначено, що за тисків 6,7 і 8,3 ГПа температура плавлення Fe становить 1782 і 1827 °C відповідно.

Проведені в 2019–2020 роках експерименти вказували на можливість росту кристалів GaN в умовах дещо менших тисків та температур (3–5 ГПа, 1200–1600 °C) із застосуванням ростової системи, насиченої азотом (Fe–Ga–N) [2].

В [3] доведено можливість отримання кристалів GaN в умовах НРНТ, побудовано діаграму плавкості потрійної системи Fe–Ga–N, надано рекомендації щодо термодинамічних параметрів одержання кристалів GaN методом температурного градієнта. Отримано результати, що свідчать про перспективність застосування цього методу для кристалізації GaN.

Метою роботи є встановлення оптимальних умов резистивного нагрівання комірок АВТ тороїдального типу, що забезпечують НРНТ-кристалізацію монокристалів GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

Для досягнення поставленої мети було поставлено наступні задачі:

- розробити методику комп'ютерного моделювання (з використанням методу скінченних елементів) процесу резистивного нагрівання комірок високого тиску;
- провести комп'ютерний аналіз і встановити конфігурації, склади резистивних елементів комірки, що забезпечують необхідні розподіли температури для дослідження НРНТ-кристалізації GaN;
- провести експериментальну перевірку розробленої з використанням проведених розрахунків комірки високого тиску щодо можливості кристалізації в ній GaN.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Нагрівання АВТ здійснюють прямим пропусканням електричного струму через електрорезистивний ланцюг. Необхідної температури в комірці досягають балансом потужності джерел джоулевого тепла і тепловідведенням в системі охолодження апарата. Аналітичне розв'язання задачі визначення теплового стану АВТ неможливе, а експериментальне – трудомістке і довготривале. У даному разі для визначення оптимальних форм, складів та розмірів нагрівачів і елементів теплоізоляції комірки застосовували чисельні методи моделювання електрорезистивного нагрівання комірки, а саме – метод скінченних елементів. У [4–10] підтверджено достовірність і практичність розрахунку полів електричного потенціалу і температури в АВТ різних типів з використанням методу скінченних елементів.

Оскільки проміжні результати в часі не були актуальними, розглядали стаціонарну модель процесу нагрівання комірки. У процесі вирішення задачі електрорезистивного нагрівання АВТ припускали, що електричні заряди відсутні. Отже, тепловий стан комірки моделювали розв'язанням зв'язаної системи нелінійних рівнянь електропровідності Лапласа і теплопровідності Пуассона з відповідними граничними умовами Діріхле, конвективного теплообміну та електро- і теплоізоляції [10].

У публікаціях [10–15] наведено дані щодо електро- і теплофізичних властивостей матеріалів, що використовують в АВТ. Оскільки експерименти проводять за температур до 1600 °С, необхідно враховувати температурну залежність матеріалів комірки.

Ефективні властивості композитних матеріалів (наприклад, сумішей графіт + оксид цирконію, хлорид цезію + оксид цирконію) було розраховано відповідно до моделі, що наведена в [10].

Моделювання проводили з використанням як власного програмного забезпечення [4], так і ANSYS. Збіжність скінченно-елементного розв'язку зв'язаної задачі електро- і теплопровідності забезпечується виконанням у кожному вузлі скінченно-елементної сітки умови $T_i - T_{i-1} < 1$ °С, де i – номер ітераційного наближення. Через осьову симетрію АВТ розглядали його 1/2 частину.

На рис. 1, 2 наведено розрахункові схеми АВТ і комірки у вигляді 1/2 частин їхнього осьового перерізу. Розрахунки проводили за наступних граничних умов (див. рис. 1). На поверхні AB задавали значення електричного потенціалу ϕ , яке варіювали в залежності від температури в контрольній точці B (див. рис. 2), на поверхні IJ $\phi = 0$. Експериментально визначена температура $T_{AB} = T_{IJ} = 40$ °С. На поверхнях BC, DE, FG, HI задавали умови конвективного теплообміну апарата з повітрям, на поверхнях CD, GH – з водою. У [16] обґрунтовано відповідні значення коефіцієнтів тепловіддачі, а також умову теплоізоляції між поверхнями скріплюючих кілець.

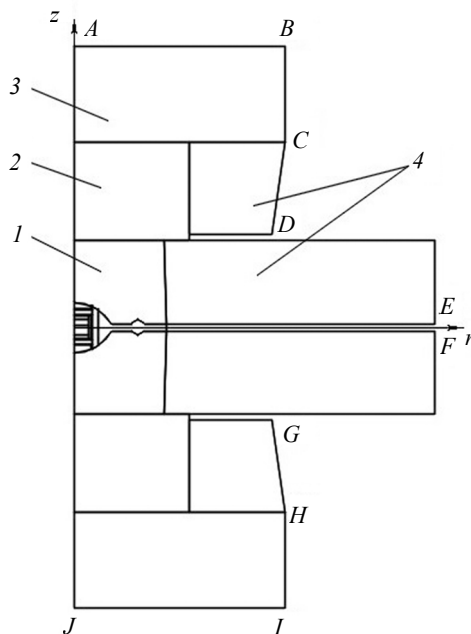


Рис. 1. Розрахункова схема АВТ типу “тороїд-40”: 1 – матриця (ВК6); 2 – опорна плита (ВК15); 3 – підкладна плита (35ХГСА); 4, 5 – скріплюючі кільця (35ХГСА).

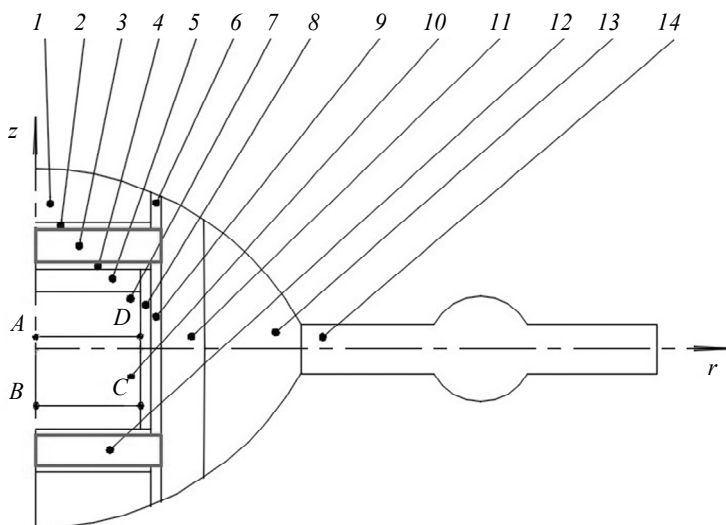


Рис. 2. Комірка АВТ типу “тороїд-40” для проведення експериментів з кристалізації GaN: 1 – теплоізоляційний диск (CzCl + графіт); 2, 4 – струмопровідні диски (терморозширений графіт); 3, 12 – торцеві нагрівачі (ZrO₂ + графіт); 5, 8 – елементи ізоляції (CzCl + ZrO₂); 6 – струмопідвід (графіт); 7 – джерело нітриду галію; 9 – циліндричний нагрівач (графіт); 10 – ростова система Fe₇₆Ga_{15,5}N_{8,5}; 11 – теплоізоляційна втулка (CzCl + графіт); 13 – контейнер (літографський камінь); 14 – задирка (пресований кальцит); A–D – характеристичні точки.

Елементи спорядження комірки мають наступне функціональне призначення (див. рис. 2). Теплоізоляційний диск, теплоізоляційна втулка, контейнер – теплоізолюють центральну зону комірки. Струмопровідні диски з терморозширеного графіту поліпшують якість електричного контакту між струмопровідними елементами. Торцеві нагрівачі – допоміжні композиційні резистивні елементи, що за рахунок зміни концентрації графіту змінюють свої електрорезистивні властивості [15] і впливають на топологію ізотерм і градієнт температури в кристалізаційному об’ємі. Крім того, тепловий стан кристалізаційного об’єму можливо регулювати за рахунок зміни концентрації графіту у верхньому і нижньому нагрівачах. Ізоляційний контейнер захищає кристалізаційний об’єм від хімічно активного графіту. Струмопідвід з графіту ГСМ-1 замикає електричний ланцюг. Головний резистивний елемент – циліндричний нагрівач – виготовлено з графіту ГСМ-1. Його призначення – досягнення робочих значень температури в кристалізаційному об’ємі. Ростова система являє собою зразок АРМКО-заліза, попередньо насичений Ga і N в умовах високих тиску і температури. Задирка ущільнює зону високого тиску.

РОЗРАХУНКОВО-ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Для отримання температури 1500 °C в контрольній точці B (див. рис. 2) потенціал електричного поля на верхній підкладній плиті має становити 3,18 В, а концентрація графіту в нижньому і верхньому нагрівачах відповідно 11 і 8 %. Було проведено три серії розрахунків: за постійної концентрації графіту 7 % у верхньому нагрівачі концентрацію в нижньому змінювали від 7 до 14 % (з кроком 1 %); за постійної концентрації графіту 8 % у верхньому нагрівачі, концентрацію в нижньому змінювали від 8 до 14 %; за постійної концентрації графіту 9 % у верхньому нагрівачі концентрацію в нижньому змінювали від 9 до 14 %. Перепад напруги між підкладними плитами для всіх

розрахунків становив 3,18 В. Подібний підхід дозволив з'ясувати, як впливає наявність різниці в концентраціях графіту у верхньому і нижньому нагрівачах на зміну теплового стану кристалізаційного об'єму. За результатами розрахунків побудовано графіки перепадів температури в осьовому і радіальному (вздовж зародкової площини) напрямках у кристалізаційному об'ємі (рис. 3, 4). Користуючись цими даними обирали відповідні концентрації графіту в нагрівачах, що забезпечували необхідні для проведення досліджень осьовий і радіальний перепади температури.

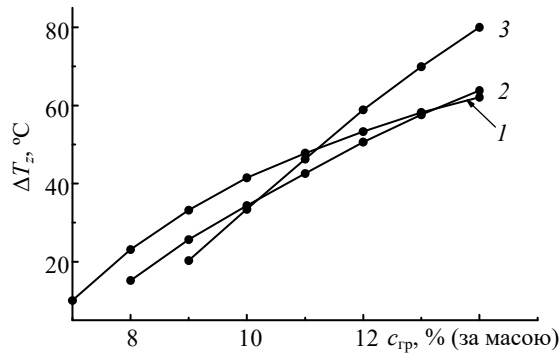


Рис. 3. Залежності осьового перепаду температури в кристалізаційному об'ємі від концентрації графіту в нижньому нагрівачі за концентрації графіту у верхньому нагрівачі: 7 (1), 8 (2) і 9 (3) %.

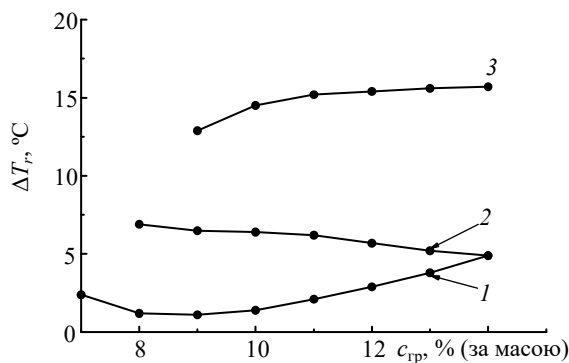


Рис. 4. Теж саме, що і на рис. 3, тільки для радіального перепаду температури.

Метою експериментальних досліджень було вивчення особливостей процесів нуклеації та росту кристалів GaN з оцінкою можливості отримання перекристалізованого продукту GaN через ростове середовище на основі заліза, що формується в системі $Fe_{76}Ga_{15,5}N_{8,5}$ -GaN в умовах високих тисків і температур. Першу серію експериментів з кристалізації GaN було проведено за значення осьового градієнта температури ~ 13 $^{\circ}C/mm$ (див. рис. 3, крива 3), що має місце за концентрації графіту в нижньому і верхньому торцевих нагрівачах відповідно 13 і 9 %. Тривалість експерименту $t = 17$ год, $p = 4,5$ ГПа, $T = 1540$ $^{\circ}C$. Відповідні теплові поля наведено на рис. 5. Усереднені розрахункові значення градієнтів температури в осьовому і радіальному (зародкова площина) напрямках становлять відповідно 13,6 і 2 $^{\circ}C/mm$ (висота зразка – 5,2 мм, діаметр – 15,8 мм). Градієнт температури для більшої частини кристалізаційного об'єму змінюється в інтервалі 11,2–16 $^{\circ}C/mm$. Максимальне значення градієнта температури сягає 33,3 $^{\circ}C/mm$ і було визначено на поверхні контакту з циліндричним нагрівачем.

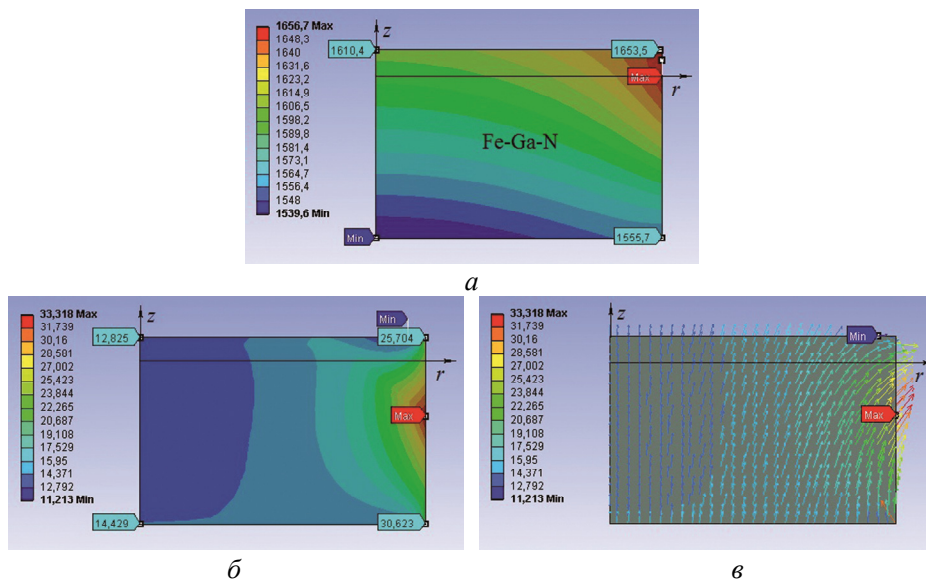


Рис. 5. Поля температури (а), градієнта температури (б), вектора градієнта температури (в) у кристалізаційному об'ємі за концентрації графіту в нижньому і верхньому нагрівачах 13 і 9 % відповідно.

Результати першого експерименту, проведеного за умови осередненого значення осьового градієнта температури $13,6 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$, наведено на рис. 6. Отримано стиснений агрегатний ріст кристалів GaN, середня оцінена швидкість росту – $118 \text{ мкм}/\text{год}$. За допомогою енергодисперсійного аналізу (EDX) визначено мікроелементний склад областей залишку джерела та новокристалізованого матеріалу. Згідно з отриманими даними вони складаються з атомів азоту і галію, які входять у рівній пропорції, що дозволяє стверджувати, що це нітрид галію.



Рис. 6. Характерні риси кристалізації GaN за умов $\text{grad}T_z = 13,6 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$: стиснений ріст GaN; оптичне зображення, ціна поділки на шкалі – 1 мм.

За умов проведення експерименту не відбулося росту на окремих зародках, а домінуючою була спонтанна нуклеація зі стисненим ростом кристалів. Такий характер росту свідчить про суттєве перенасичення ростової системи.

Для зменшення перенасичення наступний експеримент проведено за меншого ($\sim 8,2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$) градієнта температури (див. рис. 3, крива 2). Згідно розрахунків концентрації нижнього і верхнього нагрівачів цього разу становили 11 і 8 % відповідно. Тривалість експерименту $t = 21 \text{ год}$, $p = 4,5 \text{ ГПа}$, $T = 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. 7 наведено тепловий стан кристалізаційного об'єму за цих умов. Усеред-

нені значення градієнтів температури в осьовому і радіальному напрямках становлять відповідно 8,2 і 0,8 °C/мм. Аналіз теплового стану комірки дозволяє стверджувати, що орієнтація ізоліній температури, основний напрямок вектора градієнта температури в кристалізаційному об'ємі співпадають з попередніми. Але на відміну від нього значення градієнта температури для більшої частини кристалізаційного об'єму змінюється в інтервалі 5,2–10,1 °C/мм. Максимум градієнта температури сягає 28,2 °C/мм і розташований на зародковій площині в точці з'єднання з теплоізоляційною капсулою. Середню швидкість росту оцінено як 85,2 мкм/год. Незважаючи на зменшення значень градієнта температури з 13,6 до 8,2 °C, в експерименті спостерігали гетерогенне зародкоутворення і ріст частково текстурованих квазімонокристалів на всій зародковій площині (рис. 8, а). Деякі з цих кристалів вдалось відокремити від полікристалічного агрегату (рис. 8, б). Процес характеризується утворенням пластинчастих кристалів, які формують групи по декілька індивідів, що ростуть від однієї локальної ділянки на гетерофазній поверхні поділу.

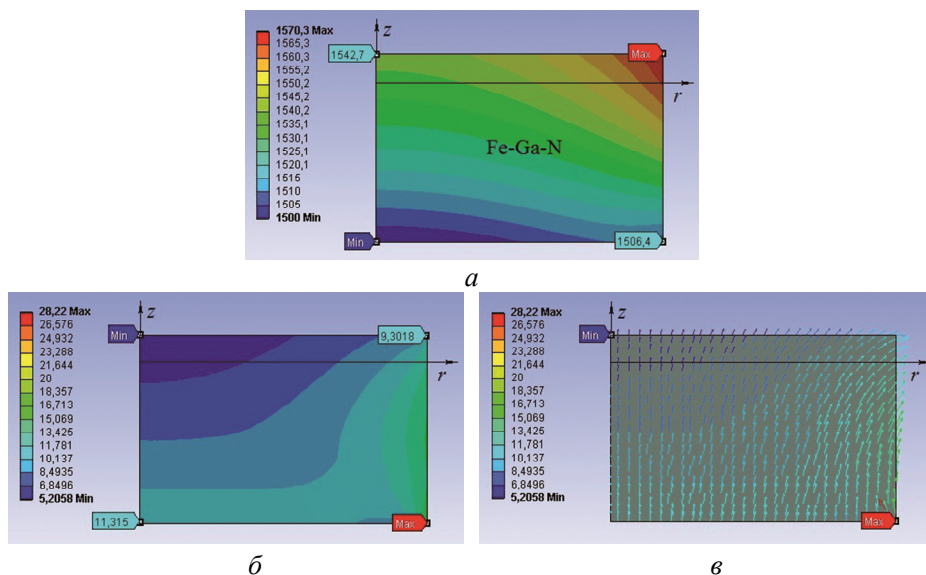


Рис. 7. Поля температури (а), градієнта температури (б), вектора градієнта температури (в) у кристалізаційному об'ємі за концентрації графіту в нижньому і верхньому нагрівачах 11 і 8 % відповідно.

Дослідження структури та ступеня досконалості отриманих кристалів GaN проводили методом рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі Empyrean фірми PANalytical. Використовували монохроматичне випромінювання лінії $\text{CuK}\alpha_1$ з довжиною хвилі 1,540598 Å та кутовою роздільною здатністю 0,0001°.

На рис. 9 представлено рентгенівську криву відбивання (скан омега) для кристала, зображеного на рис. 8, б. Крива вимірює для рефлексу (0002), який для кристалів GaN із структурою вюрциту характеризується кутом 2θ 34,567°. Це типові вимірювання для монокристалів, які дозволяють одразу визначити структуру досліджуваного матеріалу та подати інформацію про якість кристала.

Оскільки крива відбивання для рефлексу (0002) вюрцитного GaN є доволі інтенсивною, можемо стверджувати, що даний матеріал власне є нітридом галію з вюрцитною структурою. Один пік на цій кривій вказує на те, що цей

матеріал є монокристалом, а значення півширини за максимуму інтенсивності, яке становить $510''$, вказує на те, що ступінь досконалості невелика відносно ідеального монокристала, але його можна порівняти з типовими монокристалами, що отримують методом газофазної епітаксії з використанням підкладок із сапфіра.

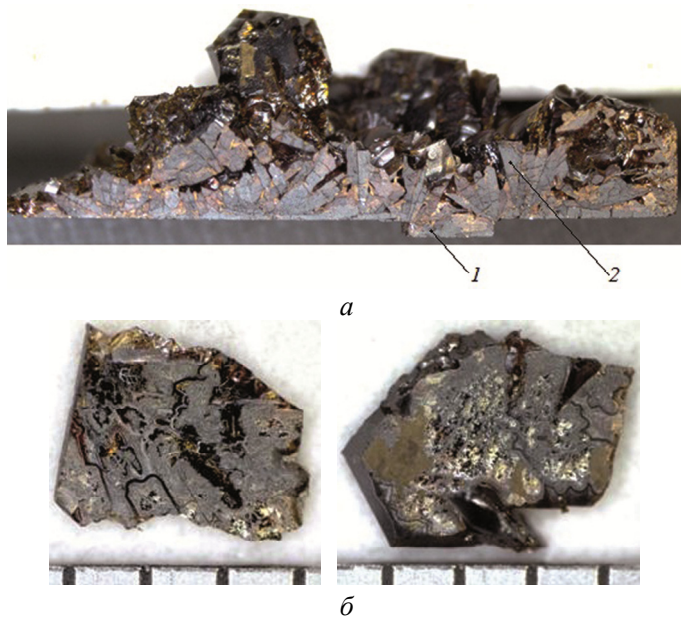


Рис. 8. Витравлений з розчин-розплавної системи полікристалічний прошарок GaN, отриманий із експерименту за $\text{grad}T_z = 8,2^\circ\text{C}/\text{мм}$: 1 – зародковий кристал GaN; 2 – полікристалічний прошарок GaN (а); відокремлені кристалічні плитки (б).

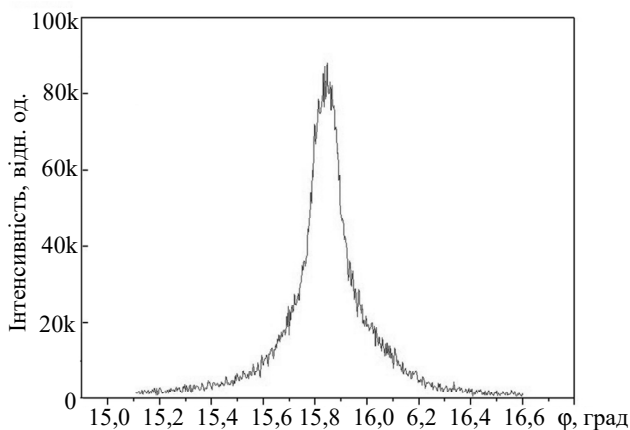


Рис. 9. Крива відбивання (скан омега) для рефлексу (0002) вюрцитного GaN: $2\theta = 34,567^\circ$, $\text{FWHM} = 510''$.

Проведені експерименти в ростовій системі $\text{Fe}_{76}\text{Ga}_{15,5}\text{N}_{8,5}$ довели принципову можливість отримання полікристалів GaN перекристалізацією GaN-джерела в розчин-розплаві методом температурного градієнта. Однак не вдалось досягти направленного росту GaN на зародках по аналогії з вирощуванням монокристалів алмазу.

Результати виконаних досліджень з використанням розчин-розплавної системи Fe–Ga–N свідчать про певні складнощі в реалізації сталого росту мо-

нокристалічних шарів GaN, які епітаксійно сполучені з поверхнею (0001) кристала-затравки. Неконтрольована співкристалізація через значну швидкість гетерогенної нуклеації і росту індивідів у цій системі призводить до утворення агрегатів кристалів. Груповий ріст кристалів контролюється мінералогічними законами геометричного відбору. Зокрема, за законом Браве грані окремих кристалів ростуть зі швидкостями, обернено пропорційними щільності їхніх вузлових сіток (ретикулярна щільність). Ефекти переважних орієнтацій обумовлюють утворення в полікристалічній друзі досить великих (до 2,5 мм за розміром) монокристалів GaN (див. рис. 8).

Як відомо, швидкість нуклеації за будь-якої температури визначається як добуток термодинамічного та кінетичного факторів. Водночас, як ймовірність зародження кристалів, так і швидкість їхнього росту безпосередньо залежать від того, наскільки система заглиблена в область пересичених розчинів. Безперечно, розчинність залежить від природи розчинника і термодинамічних умов розчинення, що в разі GaN продемонстровано, зокрема, в [1]. В умовах нашого термобаричного експерименту з використанням температурного градієнта область пересиченого розчину, очевидно, складалася із зони метастабільного стійкого розчину зі сторони джерела (напрямок $\text{grad}T$). Ця область за більш низьких температур переходить у розмиту зону нестійких лабільних розчинів. На межі метастабільної і лабільної зон пересичений розчин розпадається спонтанно з утворенням кристалів GaN. Швидкість нуклеації в лабільній області збільшується від нуля до невизначено великих значень переважно в області більш низьких температур, де знаходиться затравочний кристал GaN. Водночас має місце не тільки гомогенна нуклеація, а й найбільш ймовірне гетерогенне зародкоутворення вздовж будь-яких твердих поверхонь, що в загальних термінах пояснює формування агрегатів кристалів на відносно “холодному” дні капсули (див. рис. 8).

Передбачали, що зменшення температурного градієнта дозволить повністю перевести розплав заліза з розчиненим GaN в область стійкого метастабільного розчину, в якому спонтанна нуклеація неможлива, а швидкість гетерогенної нуклеації буде суттєво зменшена. Також очікували, що ріст нітриду галію буде відбуватися епітаксially переважно на вже існуючому зародку (затравці GaN). Зменшення $\text{grad}T$ до певних мінімальних значень, можливо до повного його виключення, можна реалізувати зміною конструкції нагрівачів.

Із досвіду вирощування монокристалів алмазів відомо, що для отримання якісних кристалів осьовий градієнт температури в ростовому об’ємі має бути до 10 °C/мм, радіальний – мінімально можливим, що забезпечує горизонтальну орієнтацію ізоліній температури [17]. Тепловий стан комірки, отриманий за концентрації нижнього і верхнього нагрівачів 11 і 8 % відповідно, задовольняє цим умовам. Тим не менше, під час проведення експериментів за таких умов отримати ріст монокристалів GaN на зародках не вдалося.

Згідно з розрахунками (див. рис. 3, 4, крива 1) можливе подальше зменшення градієнта температури для створення передумов росту монокристалів GaN на зародках з використанням композиційних торцевих нагрівачів. Тобто, за умови зменшення вмісту графіту в нижньому і верхньому нагрівачах до значень 9 і 7 % відповідно усереднені значення градієнтів температури в осьовому і радіальному (зародкова площина) напрямках кристалізаційного об’єму становитимуть $\sim 6,3$ і $\sim 0,2$ °C/мм відповідно. Але таке зменшення градієнтів у порівнянні з 8,2 і 0,8 °C/мм, за яких провели другий дослід, видається несуттєвим, тому виникла необхідність у модифікації електрорезистивної системи для суттєвішого зменшення градієнтів температури в кристалізаційному об’ємі.

Принципова відмінність модифікованої електрорезистивної системи від попередньої полягає в тому, що торцеві нагрівачі вже не є суцільними композиційними дисками (див. рис. 2, 3, 12), а комбінованими з графітового диска (торцевий нагрівач) і композиційного теплоізоляційного кільця (98 % CzCl + 2 % графіту) (рис. 10).

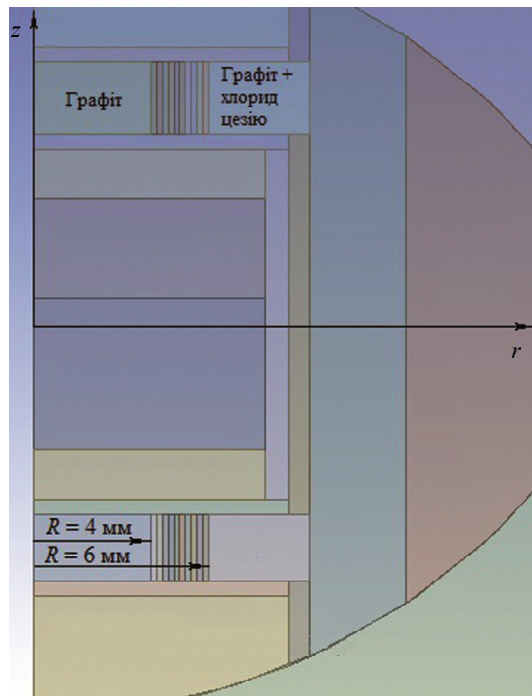


Рис. 10. Схема зміни розміру верхнього і нижнього торцевих нагрівачів.

Оптимізацію теплового стану кристалізаційного об'єму проводили завдяки зміні діаметра графітових дисків в інтервалі 8–12 мм. Покроковий приріст діаметра складав 0,4 мм (див. рис. 10). Необхідної температури 1600 °C в контрольній точці B досягали за падіння напруги на підкладних плитах АВТ до 3,65 В і діаметра нижнього і верхнього торцевих нагрівачів 10 мм.

За незмінного падіння напруги на АВТ 3,65 В розраховано поля температури в комірці для одинадцяти значень діаметра торцевого нагрівача. З аналізу температурних полів отримали залежність перепадів температури (осьового ΔT_z і радіального ΔT_r) у кристалізаційному об'ємі від діаметра торцевого нагрівача (рис. 11), згідно з яким ΔT_z досягає мінімального (0,7 °C) значення, якщо діаметр нагрівача дорівнює 9,6 мм, а мінімум ΔT_r сягає 7,5 °C за значення діаметра нагрівача 10,8 мм. Мінімальних значень градієнта температури в ростовому об'ємі досягали за діаметра торцевого нагрівача 10 мм (рис. 12), коли градієнт температури в переважній частині ростового об'єму змінювався в інтервалі 0,01–3,0 °C/мм. Усереднене значення осьового градієнта температури складає 1,5 °C/мм, максимум температури знаходиться у верхній частині кристалізаційного об'єму. Точки максимуму градієнта температури і мінімуму температури локаційно співпадають.

Отже, за умови використання комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітових дисків 10 мм можна створити необхідні теплові умови в комірці для проведення експериментів з вирощування кристалів GaN у температурному градієнті, а саме: мінімізувати градієнт температури для більшої

частини ростового об'єму до значень 0,01–3,0 °C/мм і отримати максимум температури у верхній частині ростового об'єму.

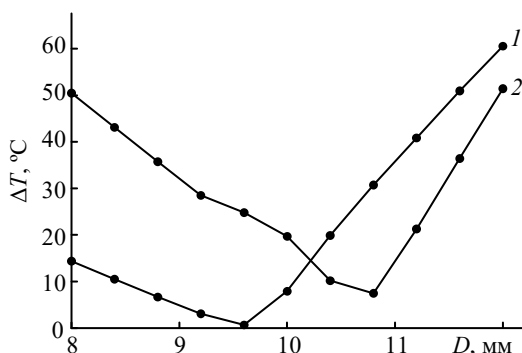


Рис. 11. Зміна осевого ΔT_z (1) і радіального (вздовж зародкової площини) ΔT_r (2) перепадів температури в кристалізаційному об'ємі у разі збільшення діаметра графітового нагрівача.

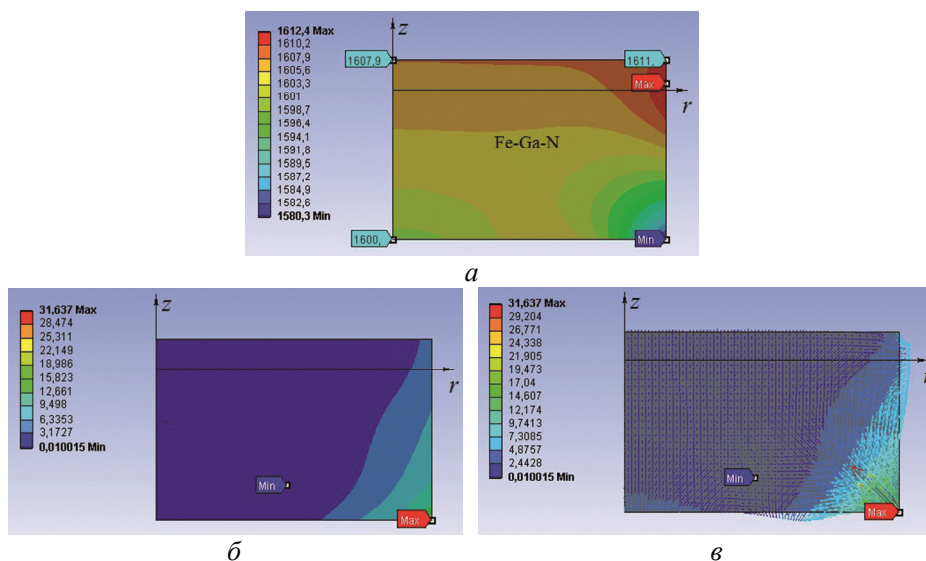


Рис. 12. Поля температури (а), градієнта температури (б), вектора градієнта температури (в) у кристалізаційному об'ємі за значення діаметра торцевих графітових нагрівачів 10 мм.

Наступний експеримент проведено за усередненого значення осевого градієнта температури $\sim 1,5$ °C, що досягається у разі використання комбінованих нагрівачів з діаметром графітового диска 10 мм. Експеримент проводили протягом 10 год за $p = 4,5$ ГПа, $T = 1600$ °C.

Особливістю експерименту було те, що на дні ростового об'єму розміщували прошарок подрібненого сапфіра (Al_2O_3) товщиною 0,5 мм з метою ініціації гетерогенного зародкоутворення GaN. Очікували, що за таких умов вдасться уникнути спонтанної кристалізації і перейти до росту виключно на зародках. Результати експерименту і досліджень отриманого матеріалу представлені на рис. 13.

В експерименті, незважаючи на зменшення температурного градієнта, спостерігали утворення суцільного агрегата дрібних кристалів GaN відносно невеликої товщини на поверхні сапфірової підкладки. Куцподібний пелюстковий характер росту GaN (див. рис. 13, а) починається саме з цього, попе-

редньо утвореного агрегата, що видно на поверхні осьового перерізу зразка після полірування (див. рис. 13, б).

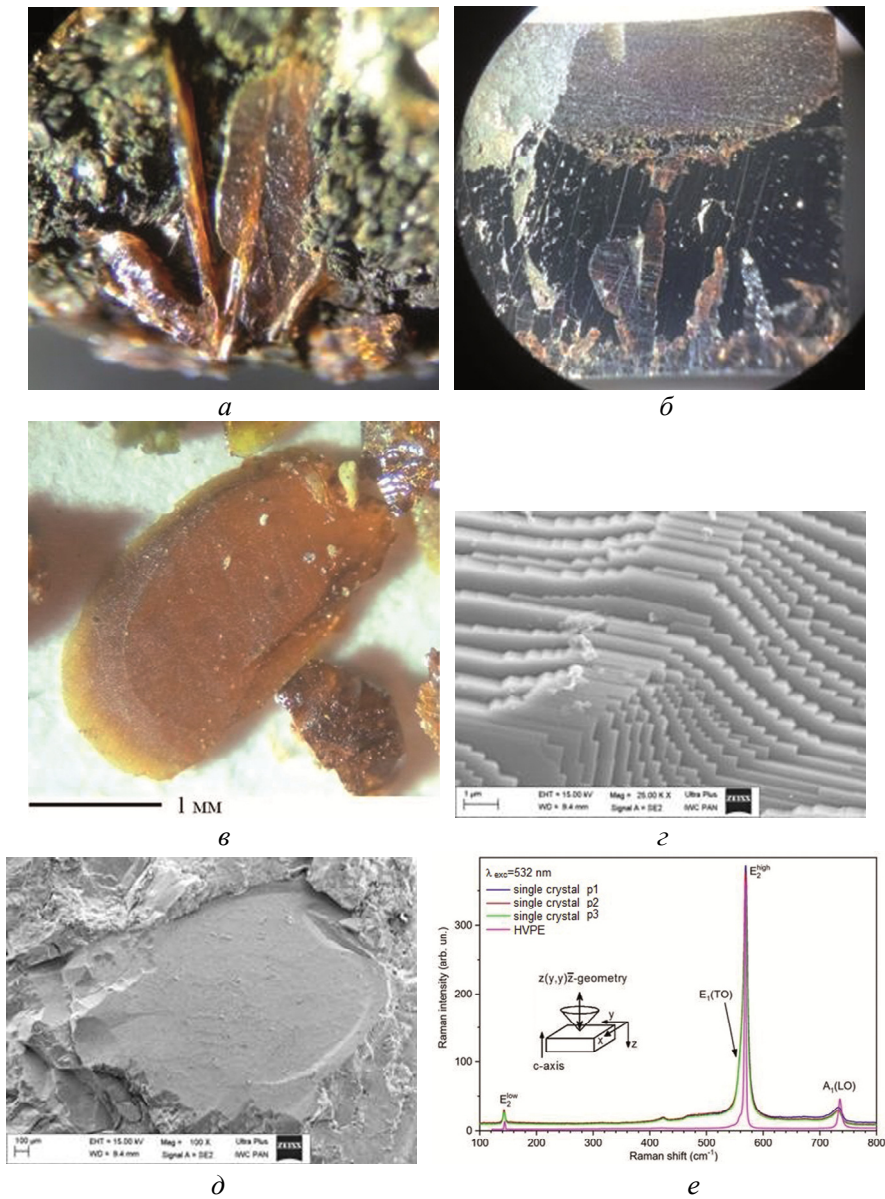


Рис. 13. Вільний ріст монокристалів GaN у друзах за $\text{grad}T_z = 1,5^\circ\text{C}/\text{мм}$: а – кущоподібний ріст друзи з локального зародкового центру; б – осьовий переріз розчин-розплавної системи (затемнена область) з джерелом GaN (сіра область зверху) і вирощені кристали GaN (знизу); в – монокристал-пелюстка GaN; г, д – СЕМ-зображення топології поверхні (0001) та відбитку грані великого кристала GaN у розчин-розплавній системі відповідно; е – раманівські спектри вилученого з друзи кристала-пелюстки GaN.

Морфогенетичні особливості кінцевого продукту виявили після травлення кислотою поверхні зламу розчин-розплавної системи. Кристалізація GaN має специфічний характер з утворенням монокристалів-пелюсток (див. рис. 13, а, в) товщиною 0,3–0,4 мм з максимальною довжиною в базисній площині до

2,5–3,0 мм. Пелюстки GaN ростуть у напрямку його джерела. На відміну від агрегатного стисненого росту, ріст кристалів у друзах відбувається вільно, через що кожен індивід легко відокремити від друзи після хімічного витравлення з розчин-розплавної системи. Отримані монокристали мають таблитчастий габітус, головна проста форма якого є монокристал $\{0001\}$ чи $\{100\bar{1}\}$.

Відбиток від грані великого кристала GaN на закристалізованому розчиннику дозволяє здійснити SEM-дослідження топології ростової поверхні відповідної кристалографічної орієнтації (див. рис. 13, з, д). Зокрема, топологія поверхні грані GaN за результатами дослідження її відбитка свідчить, що розвинута поверхня кристала-пелюстки формується пошаровим вбудовуванням зубчастих сходинок. За оцінками середня швидкість росту N-грані в нормальному напрямку, тобто $[000\bar{1}]$, становить біля 40 мкм/год, водночас як у напрямках нормалі до призматичних площин досягає 250 мкм/год.

Щодо морфогенетичних особливостей утворення подібних кристалів GaN можна додатково відзначити, що їхнє зародження і ріст відбуваються в середовищі розчинника, який в початковому стані містив значну кількість галію та азоту ($\text{Fe}_{76}\text{Ga}_{15,5}\text{N}_{8,5}$). За високого тиску відбувалось додаткове розчинення Ga і N, але за умови мінімального температурного градієнта в комірці та відсутності значних пересичень розчину в зоні гетерогенної нуклеації. Тому на початкових етапах росту кристалів GaN щільність зародків була не настільки значною, щоб призводити до стисненої кристалізації. Відповідно до принципів геометричного відбору виникають і швидко ростуть тільки певні кристали з кристалографічними напрямками швидкого росту, які нормальні до площини підкладки зі спеченого порошку сапфіра.

Раманівська спектроскопія кристала-пелюстки GaN, що вилучили з друзи (див. рис. 13, е), засвідчила наступне. У спектрах зареєстровані фонові смуги E_2^{low} , E_2^{high} та $A_1(LO)$ вюрцитної структури GaN, які є дозволеними для розсіяння в геометрії від с-площини. Півширина фонових смуг є більшою в порівнянні з амонотермальною підкладкою GaN. Також реєструється певний фон у вигляді широких смуг малої інтенсивності, особливо в області між піками E_2^{high} та $A_1(LO)$, що є проявом густини фонових станів – індуковане дефектами розсіяння на фонах з ненульовими хвильовими векторами або прояв певних локальних коливних мод домішок чи дефектів.

Для порівняння наведено спектр кристала HVPE GaN. Ознак зв'язаних плазмон-LO-фонових мод не спостерігали. Півширина фонових смуг для вирощеного кристала GaN є дещо більшою від типових значень для кристалів HVPE GaN чи амонотермального GaN, що може бути зумовлено структурним розупорядкуванням кристалів GaN як внаслідок власних дефектів, наприклад, дефектів на границях зерен, так і внаслідок вбудовування великої концентрації домішок, наприклад, домішок заліза.

Полікристалічні агрегати за своєю природою є монокристалами відносно низької якості. Раманівська спектроскопія підтвердила попередні висновки про структуру отриманих кристалів та показала, що матеріал швидше за все є сильно дефектним.

ВИСНОВКИ

Проведені експериментальні дослідження кристалізації GaN з використанням апарата високого тиску тороїдального типу підтвердили результативність застосування комп'ютерної симуляції під час проєктування і модифікації комірок.

Оптимізовано схеми резистивного нагрівання комірки АВТ типу “тороїд-40”, які забезпечують зменшення значення градієнта температури зі збереженням горизонтальної орієнтації ізолінії температури. Це приводить до покращення структурної досконалості кристалів GaN. Встановлено, що за значення градієнта температури ~ 13 °C/мм має місце агрегатний хаотичний ріст кристалів GaN; за зменшення градієнта температури до значень ~ 8 °C/мм утворюється текстурований квазімонокристал GaN; у разі подальшого зменшення градієнта температури до 1,5 °C/мм спостерігали нестиснений ріст монокристалів GaN пелюсткової форми розміром до 3 мм, які об’єднуються в куцоподібні друзи.

Показано, що для забезпечення росту монокристалів GaN пелюсткової форми із системи Fe–Ga–N у температурному градієнті оптимальною є схема нагрівання комірки АВТ типу “тороїд-40” з використанням комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітового диска 10 мм.

Морфогенетичні особливості формування монокристалів GaN у системі Fe₇₆Ga_{15,5}N_{8,5}–GaN, ріст яких відбувається зі швидкістю, що сягає 40–250 мкм/год у залежності від кристалографічних напрямків, мотивують подальшу оптимізацію конструкції комірки, що забезпечить відповідні теплові умови в ростових об’ємах для отримання монокристалів GaN значних розмірів.

Результати вивчення зразків методом раманівської спектроскопії засвідчили, що кристали, отримані в системах на основі заліза, за досконалістю структури поступаються продуктам GaN, синтезованим методом HVPE. Питання щодо факту вбудовування домішок заліза в ґратку GaN залишається відкритим.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту “Розбудова центру колективного користування ІНМ НАН України як науково-інструментальної бази для створення передових надтвердих композиційних матеріалів” за конкурсом “Дослідницькі інфраструктури для проведення передових наукових досліджень” (реєстраційний номер 2023.05/0007).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

O. P. Liudvichenko¹, O. O. Lyeshchuk¹, I. A. Petrusha¹,
S. O. Gordieiev¹, B. S. Sadovyi^{2, 3}, P. S. Sadovyi², Yu. I. Sadova¹,
A. S. Nikolenko⁴, V. Z. Turkevych¹, S. Porowski², I. Grzegory²

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Institute of High Pressure Physics of the Polish Academy
of Sciences (IHPP PAS), Warsaw, Poland

³Physics Department, Ivan Franko National University of Lviv (LNU),
Lviv, Ukraine

⁴Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

High pressure-high temperature crystallization of GaN:
modeling and experimental

Computer modeling was used to optimize the process of resistive heating of a high-pressure apparatus (HPA) cell designed for growing GaN crystals from Fe–Ga–N solution-melt under high pressure and high temperature (HPHT) conditions using the temperature gradi-

ent method. The thermal state of the apparatus was modeled by solving a coupled problem of electrical and thermal conductivity using the finite element method. The simulation determines the spatial distribution of temperature and temperature gradient in the experimental cell. As a result of computer optimization of the thermal state of the toroid-40 HPA cell, the polycrystalline GaN was synthesized from Fe–Ga–N solution melt. By reducing the axial temperature gradient in the crystallization volume from 13 to 1.5 °C/mm, petal-shaped GaN single crystals were obtained. The crystal growth rates ranged from 40 to 250 $\mu\text{m/h}$.

Keywords: gallium nitride, high-pressure apparatus, crystallization volume, thermal state, resistive heating.

1. Petrusha I.A., Sadovyi B.S., Sadovyi P.S., Osipov A.S., Rumiantseva Yu.Yu., Balabanov P.A., Klimczyk P., Sadova Yu.I., Savitskiy O.V., Hordieiev S.O., Sakal T.O. Investigation of GaN behavior in contact with Fe, Fe_{2-4}N and Co/Cr at high pressures and high temperatures. *Інструментальне матеріалознавство*. 2021. Вип. 24. С. 312–325.
2. Rumiantseva Y.Y., Savitskiy O.V., Sadova Y.I. GaN crystallization by the temperature gradient method. *Materials of the XI Conf. of Young Scientists and Specialists "Superhard, Composite Materials and Coatings: Production, Properties, Application"*, May 28–29, 2020. P. 22–23.
3. Turkevych V.Z., Rumiantseva Yu.Yu., Sadova Yu.I., Kushch O.V., Hladkyi I.O., Turkevych D.V. Thermodynamic calculations of the Fe–Ga–N melting diagram in the context of gallium nitride crystallization under high temperatures and pressures. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 2. P. 73–78.
4. Lyeshchuk O. Computational modeling of superhard materials synthesis. *Comput. Mater. Sci.* 2010. Vol. 49, no. 1S. P. S85–S94.
5. Lyeshchuk O.O., Polotniak S.B., Novikov M.V. Thermomechanical approach to the modeling of HP–HT material processing. *J. Phys. Conf. Ser.* 2012. Vol. 377, art. 012095.
6. Li R., Zheng G., Liu Y., Wang M., Chen P., Chen M., Zhang Q. Finite element design of a temperature field for high-pressure diamond synthesis. *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 69. P. 133–137.
7. Li Y., Wang C., Chen N., Chen L., Guo L., Jia X., Ma H. Significant improvement of multi-seed method of diamond synthesis by adjusting the lateral cooling water temperature. *Cryst. Eng. Comm.* 2017. Vol. 19. P. 6681–6685.
8. Li R., Ding M., Shi T. Finite element design for the HPHT synthesis of diamond. *J. Cryst. Growth*. 2018. Vol. 491. P. 111–115.
9. Dutka V.A., Maystrenko A.L., Borymskiy O.I., Kulich V.G., Kosenchuk T.O. Modeling the temperature field in a high-pressure apparatus during the sintering of large-sized products based on boron carbide. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 4. P. 240–250.
10. Liudvichenko O.P., Lyeshchuk O.O., Petrusha I.A. Effect of the concentration of components and the size of heaters on the thermal state of a high-pressure cell to study the solubility of gallium nitride in iron. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 2. P. 83–92.
11. Carte A.E. Thermal constants of pyrophyllite and their change on heating. *Br. J. Appl. Phys.* 1955. Vol. 6. P. 326–328.
12. Rasor N.S., McClelland J.D. Thermal properties of graphite, molybdenum and tantalum to their destruction temperatures. *J. Phys. Chem. Solids*. 1960. Vol. 15. P. 17–26.
13. Chen W., Decker D.L. Pressure dependence of the thermal conductivity of pyrophyllite to 40 kbar. *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 71, iss. 6. P. 2624–2627.
14. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data 2008. Vienna: International Atomic Energy Agency.
15. Савицький О.В., Лисаковський В.В. Електропровідність графітових деталей резистивного нагрівання, виготовлених шляхом пресування. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. 2018. Вип. 21. С. 295–300.
16. Будяк А.А. Расчёт температурного поля в реакционной ячейке АВД методом поэтапного моделирования. *Сверхтв. материалы*. 1994. Вип. 16, № 3. С. 10–15.
17. Ivakhnenko S.A. Some aspects of diamond crystallization under high pressures. *High Pres. Res.* 1991. Vol. 7. P. 183–187.

Надійшла до редакції 17.07.25

Після доопрацювання 30.07.25

Прийнята до опублікування 06.08.25