

УДК 549.057

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦЕПОДОБНОГО ОРТОФОСФАТА ГАЛЛИЯ ИСПАРИТЕЛЬНО-РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ**Балицкий В.С.¹, Балицкий Д.В.², Балицкая Л.В.¹, Сеткова Т.В.¹, Бубликова Т.М.¹**¹ИЭМ РАН, Черноголовка, ²Деневр, Франция (balvld@iem.ac.ru)**CRYSTAL GROWTH OF QUARTZ-LIKE GALLIUM ORTHOPHOSPHATE BY REFLUXED HYDROTHERMAL METHOD****Balitsky V.S.¹, Balitsky D.V.², Balitskaya L.V.¹, Setkova T.V.¹, Bublikova T.M.¹**¹IEM RAS, Chernogolovka, ²Denevr, France (balvld@iem.ac.ru)

Abstract. The homogeneous single crystals of a quartz-like gallium orthophosphate (α -GaPO₄) weighing up to 30 g on seeds of various crystallographic orientations using the previously developed hydrothermal evaporation-recirculating method of crystal growth was first carried out. Crystal growth was performed in aqueous solutions of mixtures of hydrochloric, orthophosphoric (or sulfuric) acids at temperatures of 150–260°C and pressures of saturated steam (4–5 MPa). Under certain conditions, crystal growth rates reach 1.0 mm/day. Despite the relatively low temperatures and pressures, the crystals do not contain molecular water. Although hydroxyl group OH is present in crystals but in very limited quantities.

Keywords: *crystal growth, gallium orthophosphate, quartz, epitaxial growth, piezoelectric*

Кристаллы ортофосфата галлия со структурой кварца (α -GaPO₄) являются наиболее привлекательными среди всего семейства кварцеподобных материалов: помимо высоких пьезоэлектрических характеристик они обладают уникальной (до 933°C) температурной устойчивостью кварцеподобной структуры. Обычно выращивание кристаллов α -GaPO₄ проводят из концентрированных (6 – 15 М) растворов ортофосфорной и серной кислот или их смесей методом постепенного повышения температуры от 150 до 260°C (Demianets, 2001; Yot et al., 2001) или флюсовым методом медленным охлаждением от 950 до 600°C (Armand et al., 2008).

В представленной работе выращивание кристаллов α -GaPO₄ проводили разработанным нами ранее испарительно-рециркуляционным методом, который был успешно применен для выращивания кристаллов α -GeO₂ (Balitsky et al., 1997; Balitsky et al., 2019). Поскольку α -GaPO₄, в отличие от метастабильного оксида германия, находится в области устойчивости кварцеподобной (тригональной) структуры вплоть до 933°C, представлялось возможным повысить температуру роста кристаллов до 260°C. Опыты проводили в специальных кристаллизаторах, изготовленных из нержавеющей стали 1X18H9T. От кислотной коррозии кристаллизаторы были защищены футеровками контактного типа, изготовленными из термостойкого (до 260 – 280°C) фторопласта.

Рост кристаллов α -GaPO₄ осуществляли на собственных затравках и эпитаксиально, на кварцевых подложках. В качестве шихты использовали мелкокристаллический ортофосфат галлия. Ретроградный характер растворимости α -GaPO₄ в растворах, концентрированных ортофосфорной и серной кислот ниже температуры 335°C усложнял процедуру подготовки и проведения опытов по выращиванию его кристаллов испарительно-рециркуляционным методом. Использование фторопластовых футеровок не позволяет проводить выращивание кристаллов при температурах выше 260°C, а ретроградный характер растворимости α -GaPO₄ в выбранных растворителях создает опасность растворения затравок еще при подготовке кристаллизатора к опыту. В этом отношении использование кварцевых подложек для эпитаксиального выращивания кристаллов α -GaPO₄ приобретает особое значение, поскольку кварц в растворах ортофосфорной и серной кислот практически не растворим.

Рост кристаллов проводили на затравочных пластинках различной кристаллографической ориентировки, вырезных из кристаллов α -GaPO₄ и синтетического кварца. Затравки находились в нижней, более горячей ростовой камере. Над этой камерой размещали перфорированную корзинку с шихтой – мелкими (до 3 – 5 мм в поперечнике) обломками α -GaPO₄. В центральной части шихтовая корзинка имеет отверстие для прохождения пара из нижней ростовой камеры к холодильнику, расположенному непосредственно над шихтой. Направляющие устройства холодильника для стока конденсата располагаются таким образом, что большая доля его стекает непосредственно в шихтовую камеру растворяя находящуюся в ней шихту. Стенки придонной части камеры имеют отверстия диаметром 1 – 1.5 мм через который насыщенный раствор стекает в