

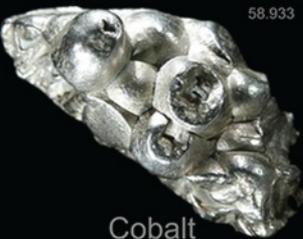
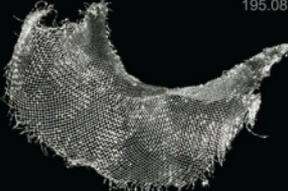
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 25, № 4
2023

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 25, № 4, 2023

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

Миссия журнала – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и наноиндустрии, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термохимия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

Журнал принимает к публикации: обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки); 1.4.4. – Физическая химия (химические науки); 1.4.6. – Электрохимия (химические науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Индексируется и архивируется в: РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя: 394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (452) 2208445

<https://journals.vsu.ru/kcmf>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 20.12.2023

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 15,6
Тираж 50 экз. Заказ 658

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

Подписной индекс в каталоге «Почта России» ПН134

При перепечатке ссылка на «Конденсированные среды и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная



© Воронежский государственный университет, 2023

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Семенов Виктор Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Эвелина Павловна Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Полина Волович, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Николай Николаевич Афонин, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

Вера Ивановна Васильева, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Александр Викторович Введенский, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Владимирович Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

Владимир Ефимович Гутерман, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Борис Михайлович Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Павлович Зломанов, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Валентин Михайлович Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Александр Дмитриевич Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

Олег Александрович Козадеров, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Игоревич Маршаков, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

Ирина Яковлевна Миттова, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Васильевич Никоненко, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

Олег Владимирович Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Сергей Николаевич Салтыков, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

Владимир Федорович Селеменев, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Андреевич Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Евгений Анатольевич Тутов, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Павел Павлович Федоров, д-р хим. наук, профессор, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация)

Виталий Александрович Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Алексеевич Шапошник, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Борисович Ярославцев, д-р хим. наук, академик РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Бабанлы Магомед Баба, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

Тициато Беллеце, д-р наук, Политехнический университет (Анкона, Италия)

Рахул Марути Мане, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхапур, Индия)

Нгуен Ань Тьен, канд. хим. наук, доцент, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам)

Владимир Васильевич Паньков, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

Фриц Шольц, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

Матиас Виккледер, д-р наук, профессор, Кёльнский университет, Институт неорганической химии (Кёльн, Германия)

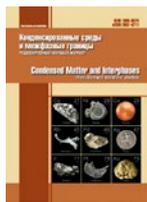
Владимир Сиваков, д-р наук, Институт фотонных технологий им. Лейбница, (Йена, Германия)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Вера Алексеевна Логачева, канд. хим. наук, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

СОДЕРЖАНИЕ

Кукушкин С. А. Специальный выпуск журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»: Новые материалы для микро-, нано- и оптоэлектроники: свойства, структура и механизмы роста	479	Бутенко П. Н., Тимашиов Р. Б., Степанов А. И., Печников А. И., Чикиряка А. В., Гузилова Л. И., Степанов С. И., Николаев В. И. Создание гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методами газофазной эпитаксии	542
ОБЗОР Баранов С. А. Поверхностная энергия в микропроводах. Обзор	484	Каминский В. В., Калганов Д. А., Панов Д. Ю., Спиридонов В. А., Иванов А. Ю., Розаева М. В., Бауман Д. А., Романов А. Е. Исследование оксида галлия методом составного пьезоэлектрического осциллятора на частоте 100 кГц	548
ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ Захаров А. Ю., Захаров М. А. Релятивистская модель межатомных взаимодействий в конденсированных системах	494	Осипов А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Кремлева А. В., Смирнов А. М., Осипова Е. В., Кандаков А. В., Кукушкин С. А. Превращения фаз в процессе отжига пленок Ga_2O_3	557
Красницкий С. А., Смирнов А. М. Энергия парного взаимодействия пересекающихся дефектов дилатационного и дисклинационного типа	505	Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гущина Е. В., Сенкевич С. В., Пронин В. П., Рыжов И. В., Уголков В. Л., Сергеева О. Н. Особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры цирконат-титанат свинца – оксид свинца	564
Бессолов В. Н., Коненкова Е. В., Орлова Т. А., Родин С. Н. Полуполярный GaN(11-22) на нанострукту- рированном Si(113): структура для снижения термических напряжений	514	Старицын М. В. Аномальное электронное каналирование в тонких пленках ЦТС	572
Гридчин В. О., Резник Р. Р., Котляр К. П., Кириленко Д. А., Драгунова А. С., Крыжановская Н. В., Цырлин Г. Э. Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов с градиентным химическим составом	520	Баранов С. А. Естественный ферромагнитный резонанс в микропроводе и его применения. Краткий обзор	581
Резник Р. Р., Гридчин В. О., Котляр К. П., Непloh В. В., Осипов А. В., Кукушкин С. А., Saket O., Tcherysheva M., Цырлин Г. Э. Подтверждение методом картирования тока, наведенного электронным пучком, самопроизвольного легирования GaN нитевидных нанокристаллов из вицинальной подложки SiC/Si	526	Манякин М. Д., Курганский С. И. Электронное строение диоксида германия со структурой рутила по данным ab initio компьютерного моделирования	587
Семенов А. Н., Нечаев Д. В., Трошков С. И., Березина Д. С., Арва Сауд Аббас, Жмерик В. Н. Микро- и наноструктуры GaN, селективно выращенные на профилированных подложках сапфира методом ПА-МПЭ без использования литографии	532	Плюснин Н. И. Твердый смачивающий слой, формирование межфазной границы и тонкопленочные наноматериалы. Краткий обзор Аннотации на английском языке	594 605



Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Специальный выпуск журнала

«Конденсированные среды и межфазные границы»:

Новые материалы для микро-, нано- и оптоэлектроники: свойства, структура и механизмы роста

С. А. Кукушкин✉

Сайт: <http://www.ipme.ru/ipme/labs/phase/kukushkin.html>

*Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
Большой проспект В.О., 61, Санкт-Петербург 199178, Российская Федерация*

Редакционная коллегия журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» рада сообщить читателям о выходе тематического выпуска журнала, посвященного исследованию фундаментальных и прикладных аспектов синтеза и свойств новых материалов широкого спектра применений. В выпуск входят теоретические и обзорные статьи, а тематика экспериментальных работ, по нашему мнению, должна быть интересна широкому кругу теоретиков, экспериментаторов и технологов.

Большинство разнообразных электронных приборов в настоящее время создаются на основе кремния. Кремний был и до настоящего времени остается основным материалом электронной промышленности. Современная жизнь, однако, требует все большего и большего разнообразия приборов и устройств, создать которые, на основе только кремния невозможно по следующим причинам: кремний, как полупроводниковый материал, не обладает нужными физическими свойствами; кремний пригоден только для изготовления определенной номенклатуры приборов, например, у кремния непрямоугольная запрещенная зона, поэтому его нельзя использовать для создания светодиодов, лазеров и т. п.; кремний нестойкий к радиоактивным излучениям материал, поэтому приборы, которые изготавливаются на его основе, не могут стабильно работать в условиях повышенной радиации, например, в космосе и на атомных станциях; приборы, изготовленные на базе кремния, не могут работать при высоких температурах, поэтому для их работы требуется охлаждение. Обладает кремний и рядом других неустраняемых недостатков.

Современная жизнь и рынок требуют создания светодиодов, полупроводниковых ла-

зеров, транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда (HEMT), сенсоров и датчиков контроля газов, СВЧ приборов, пиро- и пьезодатчиков нового поколения, оптических переключателей, приборов, излучающих и принимающих терагерцовое излучение и т. п. В последнее время возникла и острая необходимость как в светодиодах, излучающих жесткое ультрафиолетовое излучение, так и в датчиках ультрафиолетового излучения.

В связи с этим в настоящее время идет интенсивный поиск других материалов, способных пусть не полностью, но хотя бы частично заменить кремний. К таким полупроводниковыми материалами относятся широкозонные полупроводники: карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), оксид галлия (Ga_2O_3), их твердые растворы и ряд других материалов. Эти полупроводники обладают прекрасными электрическими характеристиками и могут обеспечить работу электронных и оптоэлектронных приборов в условиях повышенных температур и в условиях повышенной радиации. Такие полупроводниковые материалы как: SiC, AlN, GaN и Ga_2O_3 , обладают широкой запрещенной энергетической зоной. Например, оксид

✉ Кукушкин Сергей Арсеньевич, e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

© Кукушкин С. А., 2023



галлия – новый перспективный широкозонный полупроводник с шириной зоны $E_g \approx 4.9$ эВ. Этот материал обладает рядом физических свойств, которые делают его вполне конкурентоспособным с карбидом кремния и III-нитридами. Прежде всего, он прозрачен в ультрафиолетовой области спектра и имеет высокое напряжение пробоя (8 МВ/см). Помимо этого, Ga_2O_3 достаточно легко легируется, что позволяет получать хорошо проводящие слои этого материала. Большой интерес исследователей вызывает и такой полупроводник как оксид цинка (ZnO) в связи с перспективой его использования в тонкопленочных транзисторах, светодиодах, лазерах и фотоприемниках. ZnO представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.4 эВ.

Не угасающий интерес исследователей вызывают и сегнетоэлектрические материалы, которые широко применяются в быстродействующих элементах статической и динамической памяти, в микро-электро-механических системах (MEMS), инфракрасной технике (ИК), в СВЧ-электронике, пьезотехнике и других современных высокотехнологических устройствах. Основными сегнетоэлектрическими материалами, используемыми в большинстве микросхем и приборов, являются твердые растворы цирконата-титаната свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$.

В последнее годы наметился прогресс в исследованиях, посвящённых росту и применению нитевидных нанокристаллов (ННК) различных соединений. Подобные структуры имеют размер поперечного сечения порядка 10–100 нм, а их длина превосходит диаметр на порядок и более. Полупроводниковые ННК перспективны с точки зрения их применения в микроэлектронике и оптоэлектронике, а также во многих других областях, например, в качестве кантиллеров зондовых микроскопов, в газоанализаторах и т. д. На основе таких ННК можно создавать полевые транзисторы, фотовольтаические элементы, светоизлучающие элементы, и другие функциональные наноустройства.

Бесспорно, одним из самых перспективных материалов по сочетанию важнейших физических параметров для электронных приборов является алмаз. Подвижность электронов в алмазе порядка $2200 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а поле пробоя достигает $10^7 \text{ В}/\text{см}$. Алмаз химически устойчив, нерастворим в плавиковой, соляной, серной и азотной кислотах. Алмаз обладает рекордной среди всех известных материалов теплопроводностью по-

рядка $22 \text{ Вт}/\text{см}\cdot\text{К}$ при комнатной температуре. В результате алмаз может служить «идеальной» теплоотводящей диэлектрической подложкой. Он прозрачен в широком диапазоне спектра (от ультрафиолетового до радиоволнового), имеет высокую твердость и (81–100 ГПа) и высокую скорость распространения звука (18 км/с). Благодаря таким уникальным свойствам алмаз перспективен для применения в качестве теплоотводящего материала в электронных приборах. Алмаз может найти широкое применение и для изготовления окон мощных гиротронов и лазеров, а также для изготовления различного рода фильтров на поверхностных акустических волнах гигагерцевого диапазона и детекторов ионизирующего излучения.

Предполагается, что в будущем серьезную конкуренцию кремнию в электронике составит графен. Наиболее вероятно применение графена в транзисторах в качестве электродов вместо существующих металлических, поскольку толщина контактного слоя в графене всего 0.34 нм. Однако на сегодняшний день до создания графеновой электроники еще далеко. Так, до сих пор не удается вырастить графеновые пластины большого размера, весьма трудно управлять проводимостью графеновых слоев. В частности, еще недостаточно разработаны способы получения полупроводников из графена. В основном графен используется только в качестве проводника или изолятора.

К новым, еще мало изученным материалам, относится и нитрид бора (BN). Тонкие, толщиной в один атом, слои BN могли бы совместно с графеном использоваться в гибкой электронике. BN – это изолятор, ширина энергетической запрещенной зоны которого порядка 6 эВ, в то время как графен проявляет полуметаллические свойства. Однако исследования этого материала находятся еще в зачаточном состоянии.

Для приложений к спинтронике интересны различные композитные структуры, создающиеся на основе полупроводниковых и магнитных материалов.

В выпуск вошло пятнадцать статей, охватывающих основные направления развития современного материаловедения. Ниже мы приводим краткое резюме публикуемых работ.

Открывается выпуск небольшой обзорной статьёй [1], посвященной анализу теоретических подходов к вычислению межфазной поверхностной энергии наночастиц различной геометрии и ее зависимости от размера частиц.

Хорошо известно, что кинетика образования наночастиц существенно зависит от их межфазной энергии. Особенно это проявляется в наночастицах, радиус которых составляет единицы нанометров. Исследованию этих проблем и посвящена работа [1].

Хотим обратить внимание на работу [2]. Эта работа, по нашему мнению, может заинтересовать читателя весьма необычным и свежим подходом к описанию проблемы строения твёрдых тел и их свойствам. Авторы работы предлагают новый подход для обоснования термодинамики и статистической механики. Суть идеи авторов заключается в том, что в классической статистической механике не учитывается конечность скорости взаимодействия между частицами (атомами, молекулами и т. п.), т. е. классическая статистическая механика является существенно нерелятивистской теорией. Авторы работы [2] строят новую теорию взаимодействия ансамбля частиц и полей, основанную на релятивистском подходе. В нерелятивистском приближении взаимодействие между атомами является мгновенным, и поэтому атом и создаваемое им мгновенное поле являются единым целым, имеющим конечное число степеней свободы. В релятивистской теории каждое движение атома (источника поля) приводит к эволюции его поля, скорость распространения которого не превосходит скорости света. Поэтому эволюция системы взаимодействующих атомов включает в себя как динамику частиц, так и динамику релятивистского поля, создаваемого атомами.

В работе [3] исследуется упругое взаимодействие пересекающихся дефектов дилатационного и дисклинационного типа в приближении линейно-изотропной среды. Авторы вычислили зависимость величины энергии взаимодействия таких дефектов от угла между ними. Данная работа представляет интерес для специалистов, занимающихся синтезом новых материалов, поскольку комбинация дефектов, в частности, точечных, может способствовать не только росту упругой энергии в наноматериалах, но и наоборот, может способствовать ее релаксации.

Все следующие работы – экспериментальные. Они условно разделены на три части. Работы первой части [4–7] посвящены росту тонких пленок и наноструктур, выращенных на основе соединений нитрида галлия. В работе [4] изучается рост полуполярных GaN(11-22) слоев методом эпитаксии из металлоорганических соединений на специальном образом профили-

рованной подложке кремния ориентации (113). Приборы для оптоэлектроники в настоящее время создаются на основе структур нитрида галлия, выращенных в направлении, параллельном с-оси гексагонального GaN кристалла (полярные структуры). Однако использование полярных структур для создания квантово-размерных (QW) III-нитридных оптоэлектронных приборов приводит к проявлению эффекта Штарка. Возникновение данного эффекта вызвано сильной пьезоэлектрической поляризацией в полярных структурах. В полуполярных структурах пьезоэлектрическая поляризация отсутствует, и это открывает новые возможности для создания приборов нового поколения на основе полуполярных (Al, Ga, In)N структур. Именно этим и интересна тематика данной работы. Работы [5, 6] посвящены росту нитевидных наноструктур InGaN и GaN. В работе [5] впервые были выращены при помощи метода молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ нитевидные нанокристаллы, в которых доля In по отношению к Ga градиентно увеличивается от основания к вершине в диапазоне от 40 до 60 %. Авторы [5] показали, что данные образцы обладают свойствам фотолюминесценции при комнатной температуре с максимумом вблизи 890 нм, т. е. данный материал может быть использован для создания светоизлучающих устройств ближнего ИК-диапазона. В работе [6] экспериментально был подтвержден эффект спонтанного легирования GaN нитевидных нанокристаллов кремнием, выращенных на вицинальных гибридных подложках SiC/Si. На сингулярных гранях подобный эффект не наблюдался. В статье [7] проведён тщательный экспериментальный анализ зарождения и роста упорядоченных массивов наноколонн микрокристаллов GaN методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии азота на профилированных подложках сапфира. Авторы работы обнаружили существенное различие в механизмах роста наноколонн микрокристаллов GaN в азот-обогащенных условиях и металл (Ga)-обогащенных условиях. Статья направлена на более глубокое понимание процессов, определяющих кинетику роста наноколонн III-N методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии азота на профилированных подложках сапфира.

Следующие три статьи выпуска [8–10] посвящены росту монокристаллов и пленок нового полупроводникового соединения Ga_2O_3 . Оксид

галлия – широкозонный полупроводник с шириной зоны $E_g \approx 4.9$ эВ. Этот материал обладает рядом физических свойств, которые делают его вполне конкурентоспособным с III-нитридами. Прежде всего, он прозрачен в ультрафиолетовой области спектра и имеет высокое напряжение пробоя (8 МВ/см). В настоящее время данная тематика вызывает большой интерес и бурно развивается, о чем свидетельствуют включенные в выпуск статьи. Так, в статье [8] была продемонстрирована возможность изготовления этой гетероструктур на основе Ga_2O_3 . В работе [9] приводятся результаты исследования механических свойств и дефектной структуры монокристаллов β -фазы Ga_2O_3 , выращенных из расплава методом Степанова. В статье [10] сообщается о разработке новой методики получения трех основных кристаллических фаз Ga_2O_3 , а именно, α -фазы, ϵ -фазы и β -фазы методом хлорид-гидридной эпитаксии. В этой работе экспериментально определены условия, при которых происходят фазовые превращения из одного поли типа Ga_2O_3 в другой.

Хорошо известно, что сегнетоэлектрические материалы играют важную роль в современной технике. Например, тонкие пленки цирконата титаната свинца ($Pb(Zr,Ti)O_3$ или ЦТС), состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы, отличаются аномально высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими коэффициентами и в настоящее время являются основными материалами, используемыми в микроэлектронике, электрооптике и микроэлектромеханике (МЭМС). Пленки ЦТС используются и в ИК-детекторах, СВЧ-электронике и, кроме того, являются важным элементом статической и динамической памяти. В данный выпуск вошли две статьи, в которых исследуются особенности кристаллизации тонкопленочной гетероструктуры ЦТС- PbO_{1+x} [11,12]. В работе [11] обнаружено, что в процессе отжига аморфных пленок ЦТС и кристаллизации промежуточной пирохлорной фазы происходит доокисление структуры с образованием ортоплюмбата и диоксида свинца, что и приводит к образованию фазы перовскита. В работе [12] описывается новый эффект, возникающий в тонких пленках ЦТС – аномальное электронное каналирование, т. е. обнаружено, что возможно проникновение электронов пучка растрового электронного микроскопа вдоль плоскостей кристалла. Возникновение данного эффекта связывается с особенностями строения кристаллографической структуры пленок ЦТС.

Завершают выпуск три работы [13–15], две из которых являются небольшими обзорами [13, 15]. Обзор [13] посвящен использованию литых аморфных микро- и нанопроводов, находящихся в стеклянной оболочке, для армирования различного рода стекол с целью повышения их механической прочности. В работе излагаются различные подходы к созданию защитных экранов от воздействия не только механических нагрузок, но и от воздействия электромагнитных импульсов различной природы. Излагаются новые идеи для развития технологии производства литого аморфного микро- и нанопровода в стеклянной оболочке.

В работе [14] теоретически с использованием метода линеаризованных присоединенных плоских волн исследуется электронное строение тетрагональной кристаллической модификации диоксида германия. Диоксид германия – широкозонный полупроводник, применяющийся в оптоэлектронике, солнечной энергетике и катализе. Диоксид германия при нормальных условиях существует в двух стабильных кристаллических модификациях: гексагональный (структура кварца) и тетрагональный (структура рутила). Полученные авторами [14] результаты могут быть использованы при анализе экспериментально исследуемых образцов системы Ge – O.

Завершается выпуск небольшим обзором [15], охватывающим круг проблем, связанных с ростом силицидов переходных металлов на кремниевой подложке. В обзоре приведена классификация твердых фаз силицидов металлов, образующихся на кремниевой подложке. Особое внимание уделяется образованию смачивающих слоев, стабилизированных подложкой Si. Описываются некоторые их электрические, магнитные и оптические свойства. Отмечается важная роль смачивающих слоев в формировании объемных фаз, эпитаксиальных нанопленок и многослойных структур.

Как следует из краткого анализа опубликованных статей, выпуск охватывает практически все основные области современного полупроводникового материаловедения.

Редакционная коллегия признательна авторам, откликнувшимся на просьбу редакции поделится с научной общественностью своими последними достижениями в этой области знаний.

Список литературы

1. Баранов С. А. Поверхностная энергия в микропроводах. Обзор. *Конденсированные среды и*

межфазные границы. 2023;25(4): 484–493. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

2. Захаров А. Ю., Захаров М. А. Релятивистская модель межатомных взаимодействий в конденсированных системах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 494–504. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11480>

3. Красницкий С. А., Смирнов А. М. Энергия парного взаимодействия пересекающихся дефектов дилатационного и дисклинационного типа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 505–513. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11473>

4. Бессолов В. Н., Коненкова Е. В., Орлова Т. А., Родин С. Н. Полуполярный GaN(11-22) на наноструктурированном Si(113): структура для снижения термических напряжений. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 514–519. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

5. Гридчин В. О., Резник Р. Р., Котляр К. П., Кириленко Д. А., Драгунова А. С., Крыжановская Н. В., Цырлин Г. Э. Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов с градиентным химическим составом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 520–525. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11475>

6. Резник Р. Р., Гридчин В. О., Котляр К. П., Неплох В. В., Осипов А. В., Кукушкин С. А., Saket O., Tchernycheva M., Цырлин Г. Э. Подтверждение методом картирования тока, наведенного электронным пучком, самопроизвольного легирования GaN нитевидных нанокристаллов из вицинальной подложки SiC/Si. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 526–531. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11474>

7. Семенов А. Н., Нечаев Д. В., Трошков С. И., Березина Д. С., Арва Сауд Аббас, Жмерик В. Н. Микро- и наноструктуры GaN, селективно выращенные на профилированных подложках сапфира методом ПА-МПЭ без использования литографии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 532–541. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11482>

8. Бутенко П. Н., Тимашов Р. Б., Степанов А. И., Печников А. И., Чикиряка А. В., Гузилова Л. И., Степанов С. И., Николаев В. И. Создание гетероструктуры α -Ga₂O₃:Sn/ α -Cr₂O₃/ α -Al₂O₃ методами газовой эпитаксии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 542–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11476>

9. Каминский В. В., Калганов Д. А., Панов Д. Ю., Спиридонов В. А., Иванов А. Ю., Розаева М. В., Бауман Д. А., Романов А. Е. Исследование оксида галлия методом составного пьезоэлектрического осциллятора на частоте 100 кГц. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 548–556. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11484>

10. Осипов А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Кремлева А. В., Смирнов А. М., Осипова Е. В., Кандаков А. В., Кукушкин С. А. Превращения фаз в процессе отжига пленок Ga₂O₃. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 557–563. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

11. Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гущина Е. В., Сенкевич С. В., Пронин В. П., Рыжов И. В., Уголков В. Л., Сергеева О. Н. Особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры цирконат – титанат свинца – оксид свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 564–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

12. Старицын М. В. Аномальное электронное каналирование в тонких пленках ЦТС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 572–580. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11481>

13. Баранов С. А. Краткий обзор. Естественный ферромагнитный резонанс в микропроводе и его применения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 581–586. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11472>

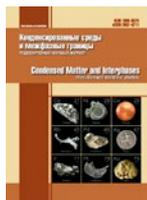
14. Манякин М. Д., Курганский С. И. Электронное строение диоксида германия со структурой рутила по данным ab initio компьютерного моделирования. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 587–593. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11478>

15. Плюснин Н. И. Твердые смачивающие слои и тонкопленочные наноматериалы на основе металлов и кремния. Краткий обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 594–604. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>

Информация об авторе

Сергей Арсеньевич Кукушкин, д. ф.-м. н., гл. н. с., профессор, заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах института проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2973-8645>
sergey.a.kukushkin@gmail.com



Обзор

Обзорная статья

УДК 538:539: 541.124/128:548.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

Поверхностная энергия в микропроводах. Обзор

С. А. Баранов^{1, 2}✉

¹Молдавский государственный университет, Институт прикладной физики,
ул. Алексея Матеевича, 60, Кишинев MD–2028, Молдова

²Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, Тирасполь 33000, Приднестровская Молдавская Республика

Аннотация

Использовано аналитическое решение уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа для расчета поверхностного натяжения микропровода. Методом классической теории нуклеации и в рамках статистической теории плотности получены закономерности для поверхностной энергии цилиндрической частицы. Показано, что в линейном случае оба метода дают близкие результаты. Для нелинейной задачи результаты могут отличаться. Проанализированы аналитические решения уравнений для случая цилиндрической поверхности для линейной и нелинейной теории Ван дер Ваальса.

Ключевые слова: теория Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа, длина Толмена, теория Ван дер Ваальса, поверхностная энергия, цилиндрическая поверхность

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Молдавского национального проекта и проекта Приднестровского государственного университета имени Шевченко.

Для цитирования: Баранов С. А. Поверхностная энергия в микропроводах. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 484–493. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

For citation: Baranov S. A. Surface energy in microwires. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 484–493. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

✉ Сергей Алексеевич Баранов, e-mail: sabaranov07@mail.ru

© Баранов С. А., 2023



1. Введение

Исследование наноразмерных эффектов твердых наночастиц чрезвычайно актуально, что определяется интенсивным развитием нанотехнологий [1–3]. Проблемы, связанные с описанием поверхностных эффектов, рассмотрены, например, в ряде монографий [1–9] (список которых можно продолжить), но чрезвычайно сложны и до сих пор не решены окончательно даже для простейших моделей. Поэтому представляет интерес рассмотреть ряд задач хотя бы для простых геометрических поверхностей, например, для цилиндрической поверхности [11–16].

Часто в микро- и наноэлектронике находят применения именно удлиненные наночастицы (ниже рассматриваются твердые наночастицы), которые можно отнести к нанопроволокам или нановискерам (или НП). Подобные материалы зачастую обладают уникальными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами, что и делает в настоящее время возможным применение НП в современных приборах (см., например, [1–3] и цитированную там литературу).

Получение НП является сложной технологической задачей, решение которой может быть облегчено с использованием адекватных теоретических моделей, позволяющих проводить хотя бы элементарное математическое моделирование технологических процессов. Подробно не касаясь технологических проблем получения нитевидных нанообъектов, отметим, что в настоящее время существует огромная возможность их производства на основе широкого круга материалов. В качестве примера перечислим ряд технологий, список которых можно легко расширить. Так, например, для выращивания НП применяют: газофазную эпитаксию, химическое и электрохимическое осаждение, молекулярно-лучевую эпитаксию, метод магнетронного осаждения, лазерную абляцию и др. В последнее время нанопровода стали получать и по технологии Улитовского–Тейлора (см., например, [3]). Одним из наиболее подходящих теоретических методов моделирования для выяснения кинетики и деталей роста НП являются различные виды динамического моделирования. Моделирование позволяет получить информацию не только о кинетике процесса, но и часто рассчитать морфологию ростовой поверхности, а также позволяет учесть пространственно-временные флуктуации, су-

ществующие для кинетики рассматриваемого процесса. Не обсуждая подробно результатов этих исследований, отметим, что они зачастую противоречивы у разных групп исследователей. Кроме того, они не являются хорошо обоснованными для больших систем, а для реальных расчётов всегда существует верхний предел числа частиц в системе, обусловленный разумным временем счета. Это и является главным источником противоречий в результатах моделирования. Если обсуждать конкретно, то, например, некоторые авторы получают отрицательные значения для предельной величины параметра Толмена, в то время как другие предсказывают для подобных систем ее положительные значения. Поэтому, несомненно, представляет интерес как-то систематизировать ранее полученные (более верифицированные) результаты, обоснованные в рамках общих подходов термодинамики и простейших моделей статистической физики (см., например, [1, 2]). Именно содержание этих результатов, как будет показано ниже, позволяет установить некоторые общие закономерности, которые могут быть и отправной точкой для любых модельных расчетов.

Таким образом, цель данной работы – сведение наиболее общих результатов, описывающих нанонуклеацию и ее основные термодинамические параметры, например, такие как поверхностная энергия и соответствующее ей поверхностное натяжение и др., в рамки общих термодинамических результатов, хотя бы для простейшего случая НП. Для выполнения поставленной цели проведем подробный анализ полученных нами ранее результатов, ниже выделим основные задачи в свете этого анализа и приведем ряд новых результатов.

2. Термодинамический подход для цилиндрической частицы

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух объемных фаз с разными плотностями, а также поверхности раздела между ними. В этом параграфе будем использовать результаты монографии [9].

Исходным уравнением является адсорбционное уравнение Гиббса:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu, \quad (1)$$

где Γ – адсорбция, μ – химический потенциал. В целях построения термодинамической модели уравнение (1) детализируется в следующем виде:

$$d\sigma = -\frac{\Gamma}{\Delta\rho} d(\Delta p) = -\delta \left(2 + \frac{\delta}{R} \right) d(\Delta p), \tag{2}$$

$$\mu = \frac{\Delta p}{\Delta\rho}, \Gamma = \frac{\Delta V}{\omega} \Delta\rho,$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей сосуществующих фаз, δ – толщина переходного слоя (длина Толмена), ΔV – объем межфазного переходного слоя толщиной δ .

Объединяя формулы, получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln R} = \frac{\frac{2\delta}{R} + \left(\frac{\delta}{R}\right)^2}{2 + \frac{2\delta}{R} + \left(\frac{\delta}{R}\right)^2}. \tag{3}$$

Уравнение (3) является аналогом хорошо известного уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа (см. [3–9]) для цилиндрической поверхности.

Для решения уравнения (3) вводится безразмерная переменная R/δ . Получаем:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma^{(\infty)}} = - \int_{R/\delta}^{\infty} \left(\frac{2x+1}{2x^3+2x^2+x} \right) dx. \tag{4}$$

Интеграл в (4) находится методом интегрирования рациональных функций (т.е. путем разложения подынтегральной функции на элементарные дроби [9]). Окончательный результат можно представить в виде [9] (см. рис. 1):

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)} R}{\delta} \sqrt{\frac{2}{2\left(\frac{R}{\delta}\right)^2 + 2\frac{R}{\delta} + 1}} \exp \left(-\operatorname{arctg} \left(\frac{1}{1 + 2\frac{R}{\delta}} \right) \right). \tag{5}$$

При $R \gg \delta$ из (5) получаем известный аналог формулы Толмена:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{\delta}{R}}, \tag{6}$$

где параметр Толмена δ должен совпадать со знаком радиуса кривизны R поверхности (т.е. $\delta > 0$).

В монографии [9] (в предположении малости эйлеровой кривизны) получена более общая формула для поверхностного натяжения произвольно искривленной поверхности как функции двух главных радиусов кривизны.

В случае $R \ll \delta$:

$$\sigma / \sigma^{(\infty)} \sim 0.645(R/\delta)$$

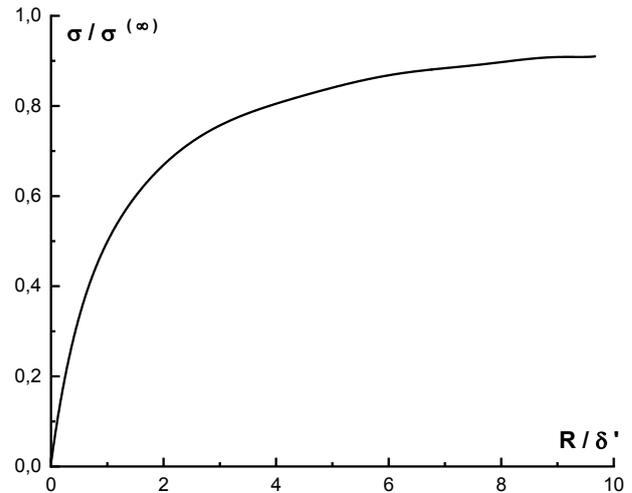


Рис. 1. График функции решения (5) (см. [9])

из (5) следует формула Русанова [6, 9] для цилиндрической частицы.

3. Линейная теория

Рассмотрим вначале линейную теорию, предложенную в [9], которая поможет подсказать выбор уравнения Ван-дер-Ваальса. Примем в качестве получаемой функции величину, пропорциональную объемной плотности фрагментов частиц $n(x)$, из которых строится цилиндрическая частица. Тогда в линейном приближении можно получить простое уравнение, которое, что важно, аналитически решается [9]:

$$n'' + \frac{n'}{r} - \frac{1}{\delta^2}(n-1) = 0, \tag{7}$$

где r – координата радиуса наноцилиндра. В нашем выборе уравнения заранее нормирована величина объемной плотности частиц $n(0)$ в центре на единицу, что не принципиально, но очень удобно в дальнейшем.

Функцию $n(x)$ (введем безразмерную переменную $x = r/\delta$), пропорциональную функции объемной плотности, обозначим $N(x)$ (см. ниже).

Используется частное физическое решение (7), которое имеет вид [9]:

$$n(x) = cK_0(x), \tag{8}$$

где $K_0(x)$ – модифицированная функция Бесселя.

Найдем реальную физическую величину, называемую нормированной функцией объемной плотности частиц $N(r/\delta)$.

Для нее граничные условия можно написать:

$$\begin{aligned} N(r/\delta) \rightarrow n(0) \equiv n(R) &= 1, \\ N(+\infty) \rightarrow n(+\infty) &= 0. \end{aligned} \tag{9}$$

Используя решение (8) и условия (9), получим:

$$N(r/\delta) = \begin{cases} 1, & r \leq R, \\ \frac{K_0(r/\delta)}{K_0(R/\delta)}, & r > R, \end{cases} \quad (10)$$

что графически представлено на рис. 2.

Используя (10) в [9] получено уравнение:

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln x} = \frac{1}{x \{K_0(x) / K_1(x_0) + 1\}}. \quad (11)$$

Если $x \gg 1$:

$$\frac{K_0(x)}{K_1(x_0)} \rightarrow 1,$$

Получаем:

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln x} = \frac{1}{x + 1},$$

откуда следует формула Толмена (6).

В случае $x \ll 1$:

$$\frac{K_0(x)}{K_1(x)} \approx x \ln \frac{2}{\gamma x},$$

где $\gamma = 1.781$, и

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln x} = \frac{1}{x \ln \frac{2}{\gamma x} + 1}.$$

Как следует из графика (рис. 2), можно считать, что возникающий наноцилиндр достигает термодинамически равновесных размеров $R \sim \delta$ (с относительной объемной плотностью составляющих ее фрагментов, равной единице). Этот равновесный размер $\sim \delta$ в теории

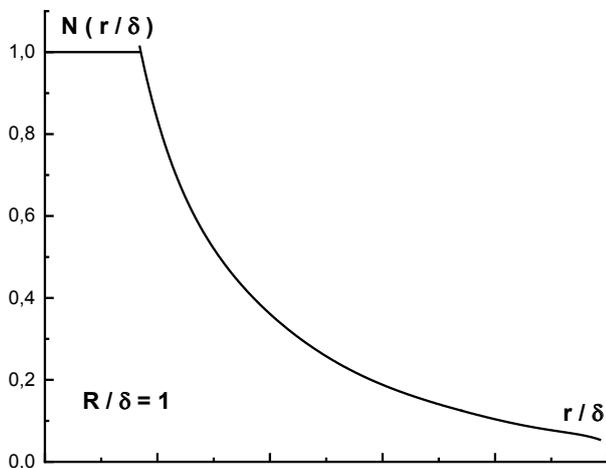


Рис. 2. Вид плотности объемной функции $N(r/d)$ (10)

Кана–Хилларда–Хилерта определен в [7, 10–15]. Вокруг равновесного размера $R \sim \delta$, существует «атмосфера» из объемной плотности компонент наночастицы (или разряженных фрагментов наночастицы) – $N(r/\delta)$, которая асимптотически приближается к нулю только в пределе $r/\delta \rightarrow \infty$, т. к. в данном случае силы не короткодействующие.

Этот модельный результат физически означает то, что равновесный наноцилиндр (твердая фаза) окружен бесконечной «атмосферой» ее фрагментов. Следовательно, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами в представленном здесь приближении не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации (КТН).

В предыдущем параграфе показано, что для описания зависимости поверхностного натяжения от параметра Толмена δ используется дифференциальное уравнение, которое является уравнением Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа (Gibbs–Tolman–Koenig–Buff), или ГТКБ. Очевидно, что представленная здесь линейная теория, основанная на линейной зависимости плотности от координаты (уравнение (7)) находится в соответствии с теорией ГТКБ [9] и, соответственно, с классической теорией нуклеации.

4. Нелинейная теория

Перейдем к нелинейному аналогу дифференциального уравнения (7). Введем некоторую область взаимодействия D , актуальную для нанонуклеации (радиус корреляции).

Так как нам не известно дифференциальное уравнение, мы вправе предложить простейшую модель ее, такую, чтобы она в пределе совпадала с моделью, применяемой для линейной теории (есть соответствие между линейной теорией и КТН).

Тогда, основываясь на предыдущем уравнении (7), моделировать нелинейное уравнение можно следующим образом:

$$n_1'' + \frac{1}{r} n_1' + \frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\} = 0, \quad (12)$$

где $n_1(r)$ – функция, аналогичная функции $n(r)$, но уже для нелинейной задачи.

Выбор функции в виде $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, несомненно, содержит некоторый произвол для моделирования неизвестного функционала. Однако,

если разложить экспоненту $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, то можно получить уравнение (7).

С другой стороны, на наш взгляд, функция $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$ моделирует короткодействующую силу взаимодействия фрагментов, которая возникает в модели N -размерного фрактального кластера [12].

Физическое решение (с учетом нормировки) представляется в виде:

$$n_1 = 2 \ln[1 - X_1^2], \tag{13}$$

где (см. ниже):

$$X_1 = r / (2\sqrt{2}\delta_1). \tag{14}$$

Отметим, что мы выбрали решение, удовлетворяющее условиям:

$$n_1(0) = n_1'(0) = 0.$$

Введено соответствие между радиусом D и параметром Толмена δ_1 :

$$\int_0^\infty \frac{2\pi r dr}{1 + (r^2) / (8\delta_1^2)} = 8\pi\delta_1^2 = \pi D^2, \tag{15}$$

откуда получено, что

$$D = 2\sqrt{2}\delta_1. \tag{16}$$

Это означает, что радиус и длина Толмена связаны представленным здесь соотношением (16). Коэффициент связи этих величин, естественно, имеет модельный характер, но мы можем утверждать, что по порядку величины $D \sim \delta_1$.

Функцию объемной плотности частиц можно теперь представить в виде:

$$N = 1 + 2 \ln[1 - X_1^2]. \tag{17}$$

Отметим, что никакого аналитического соответствия между решениями (10) и (17) не отмечается. Для убедительности приведем график решения (17), который представлен на рис. 3.

Различие решений линейной и нелинейной задачи (рис. 2 и 3) принципиально. В первом случае, как уже отмечалось, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами ($R \sim \delta$) не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации (КТН). В случае нелинейной задачи (уравнение (12)) рост размеров зародыша принципиально ограничен, что будет обсуждено ниже.

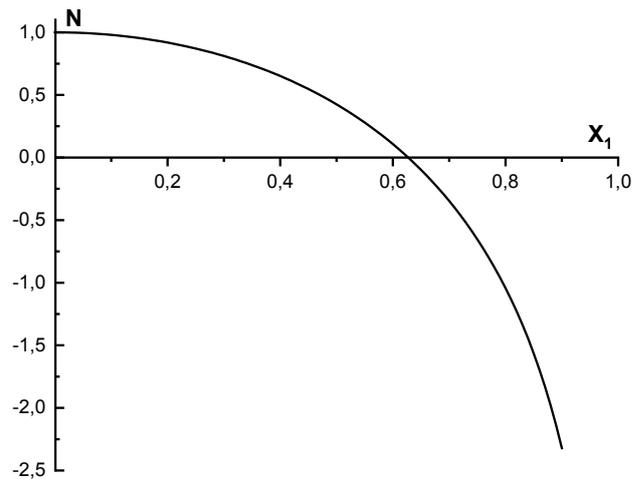


Рис. 3. График функции (17), полученной из решения (13). Физический смысл имеет только решение для N , когда эта функция больше или равна нулю

5. Поверхностная энергия для нанопроводов

Если размеры капли соизмеримы с длиной Толмена, то возникает проблема аддитивного выделения поверхностной энергии от объемной части энергии. Возможно, что именно неравномерные подходы к данной задаче и приводят в ряде случаев к результатам с отрицательной величиной длины Толмена.

Альтернативным способом построения теории в данном случае является использование модельного профиля плотности в концентрационном виде теории Ван-дер-Ваальса (см., например, [16]). Данная теория была в обобщенном виде предложена также и Л. Д. Ландау для описания фазовых переходов. Отметим, что все эти теории стали теоретической базой для серии работ Кана и Хилларда. Ниже использован вариант теории, близкий к теории В. Л. Гинзбурга, Л. Д. Ландау и А. А. Абрикосова.

Рассмотрим частный случай применения данных теорий, когда зародыш конденсированной фазы имеет форму длинного цилиндра. Используем цилиндрическую систему координат, для которой характеристическая спиновая функция [16] представляется угловой функцией $\theta(\rho)$ относительно оси цилиндра z . Физическая интерпретация спиновой функции отличается от интерпретации концентрационной плотности, но в духе теории Ландау можно считать, что эти величины одинаково являются параметрами порядка. В нашем случае этот параметр порядка характеризует энергетическое состояние (атома) в наночастице как функцию ради-

уса основания цилиндра. Свободная энергия в данной модели имеет вид [16]:

$$H_{g,c} = \frac{A}{2} \left[\theta'^2 + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \right], \quad (18)$$

где $\theta(r)$ – угол между осью цилиндра и вектором намагниченности; r – радиальная координата. Таким образом, в отличие от предыдущей трехмерной задачи рассмотрим здесь двумерную задачу. Решение трехмерной задачи сводится, как известно, к численным методам, и мы это осуществим в другой работе.

Модельная кинетическая энергия в (18) – это классический аналог обменной энергии в модели Гейзенберга для двумерного пространства в континуальном приближении, что соответствует в нашем случае модели бесконечного цилиндра. Можно считать, что кинетическая энергия в (18) совпадает по форме с кинетической энергией некоторой квазичастицы (в цилиндрических координатах). Данный факт не случаен и связан с тем, что рассматриваемая модель допускает точные аналитические решения в виде квазичастиц – нелинейных волн, которые называются инстантонами (или скирмионами [16]). Отметим также, что данные квазичастицы в нашем случае являются не динамическими частицами, а топологическими образованиями. Поэтому под кинетической энергией в нашем случае подразумевается виртуальная кинетическая энергия топологического инстантона.

Рассматриваемая далее теория является масштабно инвариантной, что и позволяет ввести относительную координату:

$$\rho = \frac{r}{R_c}, \quad (19)$$

где R_c – равновесный радиус капли. Теперь рассмотрим топологическое пространство как исходную каплю. Тогда будет иметь место условие $0 \leq \rho \leq 1$. Предложенная континуальная модель энергии (18), по существу, представляет собой модель Гейзенберга, в которой взаимодействующие спины имеют смысл энергетических состояний частиц, связанных с постоянным обменным взаимодействием A (с размерностью для обменной энергии Дж/м).

Используя (18), несложно получить уравнение Эйлера–Лагранжа:

$$\theta''(\rho) + \frac{\theta'(\rho)}{\rho} - \frac{\sin \theta \cos \theta}{\rho^2} = 0. \quad (20)$$

Для простоты достаточно использовать лишь частное решение этого уравнения, описывающее процесс нуклеации при простых граничных условиях:

$$\theta(\rho) = \begin{cases} \pi, & \rho = 0, \\ \frac{\pi}{2}, & \rho = 1. \end{cases} \quad (21)$$

Решение задач (20), (21) имеет простой вид:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{1}{\rho}, \quad (22)$$

что удобно для дальнейшего анализа.

Введем модельную поверхностную энергию так, чтобы получить уравнения Эйлера–Лагранжа также для масштабно инвариантной теории:

$$\theta_a''(\rho) + \frac{\theta_a'(\rho)}{\rho} - \frac{a^2 \sin \theta_a \cos \theta_a}{\rho^2} = 0, \quad (23)$$

где a^2 представляет собой отношение энергии анизотропии к константе обменного взаимодействия A . Параметр a^2 определен в [16]:

$$a^2 = \frac{B}{A} + 1, \quad (24)$$

где также дано определение функции анизотропии:

$$\frac{B \sin^2 \theta_a}{2\rho^2}, \quad (25)$$

где B – положительная энергетическая величина, размерность которой совпадает с A .

Для согласования с предыдущим решением будем считать, что в (23) при $B = 0$ анизотропия отсутствует, а при $B > 0$ – возникает. Решение уравнения (23) имеет вид:

$$\tan\left(\frac{\theta_a}{2}\right) = \frac{1}{\rho^a}. \quad (26)$$

Отметим, что решения (22) и (26) аналитически сшиваются, поэтому индексы далее будем опускать. Рассмотрим одно общее решение (26). График этого решения представлен на рис. 4.

Несложно показать, что функция $\theta(\rho)$ при $a = 1$ и $0 < \rho \leq 1$ не имеет точки перегиба. Такая точка появляется только при $a > 1$. Это означает, что поверхностный слой в нашей модели может существовать только при $a > 1$. В данном случае в качестве поверхностного слоя можно выбрать некоторый объем, энергия которого будет составлять поверхностную энергию цилиндрической частицы. Для определенности предпо-

ложим, например, что поверхностный слой начинает четко проявляться со значения $a > 4$. Таким образом, будем считать, что если $a = 1$, то в системе отсутствует анизотропия, и длина Толмена фактически совпадает с размерами капли. Если $a \gg 1$, то в предложенной модели специфическая анизотропия превышает обменное взаимодействие, и в капле появляется параметр – длина Толмена, характеризующий размер межфазной области. Случай $a < 1$ соответствует отрицательной поверхностной энергии (на рис. 4 этот случай представлен для $a = 0.5$) и в настоящей статье подробно не рассматривается, поскольку ассоциируется с неустойчивостью конденсированной фазы.

Можно оценить изменение свободной энергии от центра частицы до ее поверхности. Это позволит дать физическую интерпретацию введенных нами параметров модели и сопоставить их с традиционными энергетическими характеристиками, которые используются для описания процесса нуклеации.

Рассмотрим сначала послойное изменение данной свободной энергии цилиндрической капли. Еще раз вернемся к формуле для энергии, которую мы использовали для получения уравнения движения. Она имеет вид: $E(\rho) = T + U$. Учитывая здесь решение (26), получим, что кинетическая энергия равна потенциальной: $T = U$. Этот важный результат для замкнутой динамической системы связан с теоремой вириала для финитного движения, а в нашем случае является проверкой правильности подхода к решению задачи. Для полной энергии имеем:

$$E(\rho) = T + U = 4A \left(\frac{a}{\rho} \right)^2 \frac{\rho^{2a}}{(1 + \rho^{2a})^2}. \tag{27}$$

Из (27) следует, что при $a = 1$ и $\rho \rightarrow 1$ выполняется равенство $E(\rho) = A$. В случае, когда $B > 0$, энергия поверхности цилиндра стремится к $Aa^2 - B$, и этот предел будет тем резче, чем больше величина B . Следовательно, именно данный параметр B можно ставить в соответствие с параметром удельной термодинамической поверхностной энергии, который фигурирует в термодинамических теориях с оговоркой, что размерность этих энергий различна.

Резкое возрастание свободной энергии (см. рис. 5) в зависимости от параметра a отождествляется с фазовым переходом, который происходит в системе в случае возникновения бесконечно малой анизотропии. Для нахождения

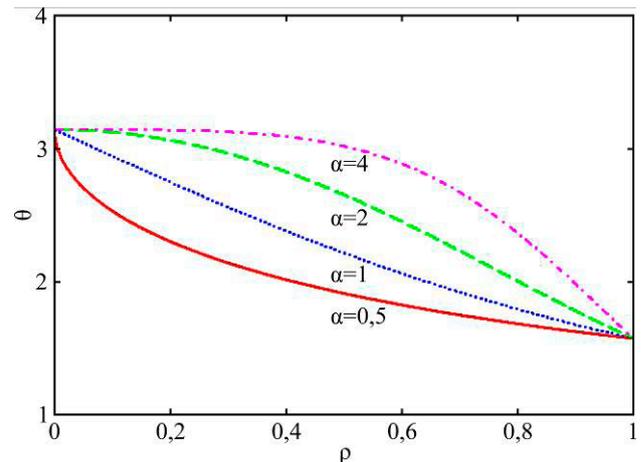


Рис. 4. Графики решения (26) при различных значениях параметра a

полной энергии частицы, отнесенной к единице длины цилиндра, необходимо взять интеграл от $E(\rho)$ по объему цилиндра. Приведем сначала качественный анализ модели. Сразу заметим, что для частного случая $a = 1$ и $B = 0$ данный интеграл должен равняться A (с точностью до множителя). Тогда другой энергии в системе нет; A здесь представляет собой единственную модельную внутреннюю энергию системы. В ином предельном случае достаточно большой величины a , чтобы полная энергия стремилась к энергии анизотропии B . В общем случае полная удельная энергия (приходящаяся на единицу длины цилиндра) будет равна:

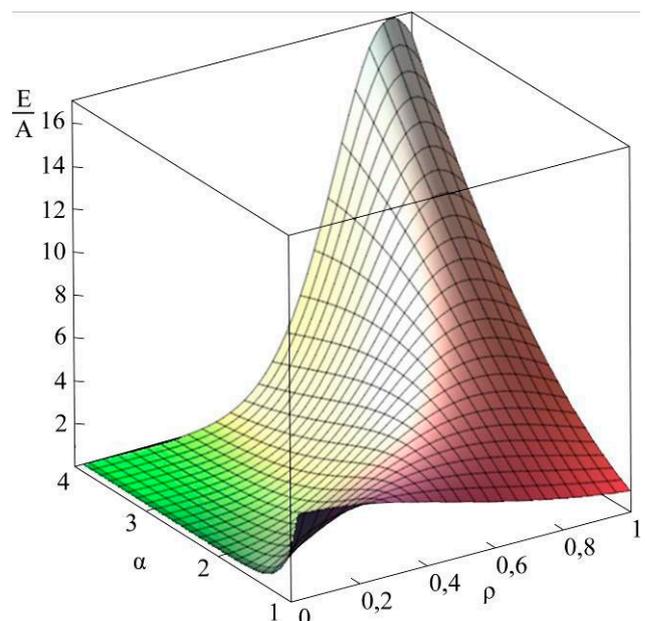


Рис. 5. Трехмерная зависимость энергии от параметров a и ρ

$$W = 2\pi \int_0^1 E(\rho) \rho d\rho = 8\pi a^2 A \int_0^1 \frac{\rho^{2a-1} d\rho}{(1+\rho^{2a})^2} = 2\pi a A. \quad (28)$$

В теории Кана и Хилларда энергия активационного барьера пропорциональна среднему геометрическому двух энергетических параметров: $E_c \sim \sqrt{AB}$. Теория Кана и Хилларда, в отличие от предлагаемой здесь теории, не является масштабно инвариантной, и величина B имеет размерность Дж/м³. В нашем случае интегральная формула, получаемая из (28) для энергии активации, имеет такой же вид, то есть можно говорить о совпадении этих теорий при вычислении средней энергии активации (в единице объема). Таким образом, приходим к выводу о том, что предложенная теория качественно совпадает с теорией Кана и Хилларда.

6. Заключение

С уменьшением размеров конденсированной фазы увеличивается относительная доля поверхностных атомов, поэтому возрастает влияние межфазных границ раздела. При этом размерная зависимость поверхностного натяжения обусловлена длиной Толмена, то есть фактически толщиной межфазного (переходного) слоя. Особенно это проявляется в наночастицах, радиус которых составляет единицы – десятки нанометров.

В заключительном параграфе получены результаты, связанные с градиентной теорией Ван-дер-Ваальса, которые можно резюмировать следующим образом. Если в образовании наночастицы присутствует только одна форма энергии, которая выступает в роли обменного взаимодействия A , то аддитивное разделение энергий системы на поверхностную энергию и энергию объема наночастицы в рамках предложенной модели делать некорректно. Однако в этом случае можно было бы ввести среднюю энергию всей наночастицы и из простых геометрических соображений получить линейную формулу Русанова для поверхностной энергии. Обычно формула Русанова считается достаточно универсальной. Этот факт не подтверждается в условиях усложнения нашей модели энергией анизотропии.

Введенное в теорию понятие энергии анизотропии в виде предложенной модели по типу модифицированного потенциала Рапини приводит к возникновению поверхностной энергии. Отметим, что в обычном потенциале Рапини отсутствует множитель вида $1/\rho^2$ [16]. Энергия анизотропии может приобрести смысл энергии двойного электрического слоя (в электрохимии), причем при создании очень маленьких равновесных частиц с дифференцированной поверхностной энергией необходимо увеличивать электроемкость наносистемы, где образуется данная наночастица. Это позволяет предположить наличие возможности эффективного управления процессом нанонуклеации.

Основным результатом, объединяющим все части работы, можно считать получение профиля поверхностной энергии от термодинамических параметров системы, который позволяет в определенной мере расширить представления о капиллярных явлениях в наносистемах.

Вопрос о длине Толмена, которая определяет размерный эффект поверхностного натяжения и область применимости теории, заслуживает отдельного рассмотрения. Согласно термодинамическому определению, длина Толмена численно равна расстоянию между эквимолекулярной поверхностью и поверхностью натяжения [4, 5]:

$$\delta = z_e - z_s, \quad (29)$$

где z_e и z_s – задают положения эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения на одной общей полуоси. Эквимолекулярная поверхность соответствует условию $\Gamma = 0$. Разделяющая поверхность, для которой справедливо уравнение Лапласа, является поверхностью натяжения. Поверхность натяжения, как правило, принимается за истинную разделяющую поверхность.

Эквимолекулярная поверхность и поверхность натяжения всегда расположены внутри межфазного переходного слоя, поэтому за максимальное значение длины Толмена δ можно принимать толщину этого слоя. Для не слишком малых капель длину Толмена допустимо считать постоянной величиной, относящейся к плоской поверхности. По определению длина Толмена для плоской разделяющей поверхности равна:

$$\delta = \frac{\Gamma}{\Delta n}, \quad \Delta n = n_1 - n_2, \quad (30)$$

где $n_{1,2}$ – объемные плотности равновесно сосуществующих фаз. Встречаются противоречивые сведения о численных значениях и даже знаке длины Толмена. Из (30) следует, что знак δ зависит от знака гиббсовской адсорбции на поверхности натяжения. Определить знак длины Толмена можно, если воспользоваться известной формулой для профиля распределения плотности в плоской межфазной области:

$$n(z) = \frac{n_1 + n_2}{2} - \frac{\Delta n}{2} \operatorname{th} \left(\frac{z}{z_0} \right), \quad \Delta n > 0, \quad (31)$$

где z – координата; z_0 – параметр, характеризующий наклон профиля распределения плотности. Формула (31) задает симметричный относительно точки $z = 0$ профиль распределения плотности. Более плотная и менее плотная фазы расположены на положительной и отрицательной полуосях. Для адсорбции имеем:

$$\Gamma = \int_{z_i}^{\infty} [n(z) - n_1] dz + \int_{-\infty}^{z_i} [n(z) - n_2] dz, \quad (32)$$

где z_i задает положение произвольной разделяющей поверхности. Интегрирование (32) с учетом (31) дает:

$$\Gamma = z_i \Delta n. \quad (33)$$

Для эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения:

$$z_i = 0 \text{ и } z_i = z_s,$$

поэтому из (30) и (32) для длины Толмена находим:

$$\delta = z_s, \quad (34)$$

где z_s отсчитывается от начала координат, то есть от середины профиля. Формула (34) позволяет заключить, что знак длины Толмена зависит от того, где расположена поверхность натяжения. Если поверхность натяжения находится вблизи плотной фазы (что, по нашему мнению, наиболее естественно), то длина Толмена будет положительной. Перемещение поверхности натяжения в область менее плотной фазы относительно эквимолекулярной поверхности меняет знак δ на отрицательный.

Отметим, что для определенных термодинамических систем параметр Толмена можно считать отрицательным, но данный случай здесь не рассматривается.

Для малой капли радиусом r условие устойчивости имеет вид $(\partial \sigma / \partial r)_{T,p} > 0$. Из этого следует, что функция $\sigma(r)$ должна быть возрастающей и для капли необходимо выполнение условия $\delta > 0$.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Dubrovskii V. G. Nucleation theory and growth of nanostructures. In: *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2014. pp. 1–73. https://doi.org/10.1007/978-3-642-39660-1_1
2. Vosel S. V., Onischuk A. A., Purtov P. A., Tolstikova T. G. Classical nucleation theory: account of dependence of the surface tension on curvature and translation-rotation correction factor. In: *Aerosols Handbook. Measurement, Dosimetry, and Health Effects*. L. S. Ruser and Naomi H. Harley (Eds.). London, New-York, Washington: CRC Press Boca Raton; 2012. pp. 503–528. <https://doi.org/10.1201/b12668-24>
3. Baranov S. A. *An engineering review about micro-wire*. Lambert, Academic publishing; 2017. 42 p.
4. Оно С., Кондо С. *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях*. М.: Иностранная литература; 1963. 284 с.
5. Роулинсон Дж. С., Уидом Б. *Молекулярная теория капиллярности*. М.: Мир; 1986. 376 с.
6. Русанов А. И. *Лекции по термодинамике поверхностей*. СПб: Лань, 2013. 240 с.
7. Ролдугин В. И. *Физикохимия поверхности*. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект»; 2008. 568 с.
8. Магомедов М. Н. *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах*. М.: Физмат. лит., 2010. 544 с.
9. Рехвиашвили С. Ш. *Размерные явления в физике конденсированного состояния и нанотехнологиях*. Нальчик; 2014. 250 с.
10. Baranov S. A. Surface energy of micro- and nanowire. *Annals of Advances in Chemistry*. 2023;7(1): 025–030. <https://doi.org/10.29328/journal.aac.1001039>
11. Baranov S. A. Surface energy for nanowire. *Annals of Mathematics and Physics*. 2022;5(2): 81–86. <https://doi.org/10.17352/amp.000043>
12. Baranov S. A., Dikusar A. I. Kinetics of electrochemical nanonucleation upon induced codeposition of iron-group metals with refractory metals (W, Mo, Re). *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2022;58 (5): 429–439. <https://doi.org/10.3103/s1068375522050027>
13. Baranov S. A. Non-classical cluster formation in minerology. *Aspects in Mining & Mineral Science*. 2022;10(2): 1128–1130. <https://doi.org/10.31031/amms.2022.10.000732>
14. Baranov S. A. Surface energy and production micro- and nanowire. *Journal of Nanosciences Research & Reports*. 2022;4(4): 1–4. [https://doi.org/10.47363/jnsrr/2022\(4\)142](https://doi.org/10.47363/jnsrr/2022(4)142)
15. Baranov S. A. The surface tension problem for micro- and nanowire. *Moldavian Journal of the Physical Scinces*. 2022;21(1): 78–85. <https://doi.org/10.53081/mjps.2022.21-1.08>

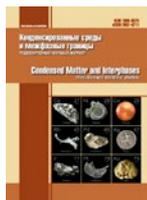
16. Baranov S. A., Rekhviashvili S. Sh., Sokurov A. A. Some problems of simulation of the thermodynamic properties of droplets. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2019;55(3): 286–293. <https://doi.org/10.3103/s1068375519030025>

Информация об авторе

Сергей Алексеевич Баранов, д. ф.-м. н., в. н. с. Молдавского государственного университета, Института прикладной физики, лаборатории электрической и электрохимической обработки материалов (Кишинев, Молдова); доцент Приднестровского госуниверситета им. Т. Г. Шевченко (Тирасполь, Приднестровская Молдавская Республика).

sabaranov07@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 25.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9; 530.1; 539

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11480>

Релятивистская модель межатомных взаимодействий в конденсированных системах

А. Ю. Захаров¹✉, М. А. Захаров¹

¹Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
ул. Большая Санкт-Петербургская, 41, Великий Новгород 173003, Российская Федерация

Аннотация

Предложен метод описания динамики систем взаимодействующих атомов в терминах вспомогательного поля, которое в состоянии покоя эквивалентно заданным межатомным потенциалам, а в динамическом режиме представляет собой классическое релятивистское поле. Установлено, что для центральных межатомных потенциалов, допускающих преобразование Фурье, вспомогательное поле представляет собой суперпозицию элементарных полей, удовлетворяющих уравнению типа Клейна-Гордона-Фока с комплексными параметрами массы.

Ключевые слова: межатомные потенциалы, классическая релятивистская динамика, запаздывающие взаимодействия, явление необратимости, уравнение Клейна-Гордона-Фока

Для цитирования: Захаров А. Ю., Захаров М. А. Релятивистская модель межатомных взаимодействий в конденсированных системах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 494–504. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11480>

For citation: Zakharov A. Yu., Zakharov M. A. Relativistic model of interatomic interactions in condensed systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 494–504. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11480>

✉ Захаров Анатолий Юльевич, e-mail: anatoly.zakharov@novsu.ru

© Захаров А. Ю., Захаров М. А., 2023



1. Введение

В настоящее время моделирование как термодинамических, так и кинетических свойств конденсированных систем выполняется главным образом в рамках нерелятивистского приближения. Малость скоростей атомных частиц по сравнению со скоростью света служит основанием для пренебрежения релятивистским эффектом запаздывания взаимодействий. В этих рамках система взаимодействующих атомов характеризуется гамильтонианом, дающим принципиальную (но пока – далеко не реальную) возможность вычисления статистической суммы или производящего функционала системы в рамках подхода Гиббса, либо решения уравнений цепочки для равновесных или неравновесных функций распределения в рамках подхода ББККИ (Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона). Однако точные решения в каждом из этих вариантов для сколько-нибудь «реалистичных» межатомных потенциалов пока неизвестны. Априорные оценки погрешностей используемых приближений не существуют.

Однако проблема моделирования конденсированных систем не сводится только к решению задач в рамках статистической механики. Дело в том, что микроскопическое обоснование термодинамики в рамках статистической механики, объединяющей классическую механику Ньютона (в гамильтоновой форме) с концепцией вероятности, не является полным, безупречным и единственно возможным вариантом. Кроме того, в рамках статистической механики так и не получены ответы на многие принципиально важные вопросы.

1. Нулевое начало термодинамики (утверждение о существовании состояния термодинамического равновесия в макроскопических системах) не нашло своего обоснования в рамках статистической механики, а является постулатом так же, как и в феноменологической термодинамике [1].

2. Классическая механика сама по себе находится в явном противоречии с термодинамикой, поэтому для микроскопического обоснования термодинамики требуется выход за пределы классической механики Ньютона. В конце XIX – начале XX века этот выход был направлен в сторону концепции вероятности (Максвелл, Больцман, Гиббс, Эйнштейн, Смолуховский, П. и Т. Эренфесты, ...). Однако в 1909 г. была опубликована дискуссионная заметка Ритца и Эйнштейна [2], в которой Ритц утверждал, что причина

необратимости связана с (релятивистским) эффектом запаздывания взаимодействий, а Эйнштейн утверждал, что причиной необратимости является исключительно вероятность. Наконец, в 1956 г. Кац предложил точно решаемую механическую модель – кольцевую модель Каца [3]. Он нашел точное решение этой модели, которое детерминировано, обратимо и не содержит никаких признаков термодинамического поведения. В этой же работе показано, что введение весьма правдоподобной вероятностной поправки в модель приводит к термодинамическому поведению системы и явлению необратимости. Таким образом, причина термодинамического поведения кольцевой модели находится не только вне классической механики, но и противоречит классической механике. Поэтому союз взаимоисключающих детерминистской механики Ньютона с концепцией вероятности не представляется убедительным.

3. За последующие годы было опубликовано несколько десятков работ, результаты которых являются существенными доводами в пользу гипотезы Ритца [2]. В работах [4–7] исследованы задачи двух тел с запаздывающими взаимодействиями между ними и установлено, что в пределе $t \rightarrow \infty$ системы необратимо переходят в состояние покоя. В работе [8] исследована динамика двухчастичного гармонического осциллятора с запаздывающим взаимодействием между частицами и установлено, что в этой системе всегда существуют нестационарные (как растущие, так и затухающие) свободные колебания. В работе [9] исследована динамика одномерной цепочки атомов с запаздывающими взаимодействиями и установлено, что стационарные свободные колебания в этой системы невозможны, т. е. неустранимое релятивистское запаздывание взаимодействий между атомами полностью разрушает классическую нерелятивистскую динамическую картину Борна. Кроме того, в этой работе установлен микроскопический динамический (т. е. свободный от вероятности) механизм достижения термодинамического равновесия в кристаллах.

4. Колмогоровская теория вероятностей основана на теории меры и является не единственной, а всего лишь одной из многих неэквивалентных между собой вероятностных моделей [10]. Вероятностные меры в фазовом пространстве (микроканонический, канонический и большой канонический ансамбли), аксиоматически введенные Гиббсом, также не единствен-

ны. В частности, даже принцип равных априорных вероятностей Гиббса в микроканоническом распределении является постулатом, применение которого не приводит к однозначному результату из-за особенностей распределения мер в многомерных (в пределе – бесконечномерных) пространствах [11,12] (в данном случае речь идет о мерах в фазовом пространстве системы).

Таким образом, основой нерелятивистской статистической механики являются две не вполне согласованные между собой концепции – ньютоновская классическая механика (в гамильтоновой форме) и концепция вероятности. Эти концепции могут быть совместимы лишь в том случае, когда известен внешний механизм стохастизации. В качестве имитации такого механизма в рамках кинетической теории могут быть использованы гипотеза молекулярного хаоса Больцмана, принцип ослабления корреляций Боголюбова, отдельный учет дальнедействующих и короткодействующих частей межчастичных потенциалов (уравнения Больцмана-Власова, Власова-Максвелла и др.), но доказательной базы для выбора какого-либо из этих вариантов не существует.

В то же время в рамках релятивистской динамики обнаруживаются признаки термодинамического поведения даже малочастичных систем без использования концепции вероятности. Поэтому моделирование релятивистской динамики систем частиц является перспективным направлением.

Цель данной работы состоит в построении классической релятивистской кинетической теории систем взаимодействующих частиц (атомов).

Работа содержит решение следующих конкретных задач.

1. Развита полевая форма релятивистской динамики системы взаимодействующих атомов.

2. Установлено, что межатомные центральные потенциалы общего вида допускают разложение по статическим потенциалам типа Клейна-Гордона-Фока, вообще говоря, с комплексными параметрами масс.

3. Разработана однозначная процедура перехода от классической нерелятивистской модели межатомных взаимодействий к релятивистскому вспомогательному полю, обеспечивающему взаимодействие между атомами.

4. Выполнен анализ качественных свойств решений уравнений динамики релятивистского вспомогательного поля.

2. Полевая форма межатомных взаимодействий и обоснование концепции вспомогательного поля

Рассмотрим модель конденсированной системы, состоящей из нейтральных частиц (атомов), которая в нерелятивистском приближении характеризуется двухчастичным центральным скалярным межатомным потенциалом общего вида $v(r)$, допускающим представление в виде интеграла Фурье:

$$v(r) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{v}(k^2) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1)$$

где

$$\tilde{v}(k^2) = \int d\mathbf{r} v(r) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2)$$

Этот потенциал служит отправной точкой для перехода от статических межатомных потенциалов к вспомогательному релятивистскому динамическому полю, которое только в статическом режиме эквивалентно межатомным потенциалам.

В настоящее время известно довольно много модельных межатомных потенциалов [13–15], часть которых используются в исследованиях на основе метода молекулярной динамики [16–18].

В нерелятивистском приближении взаимодействие между атомами является мгновенным, и потому атом и создаваемое им мгновенное поле являются единым целым, имеющим конечное число степеней свободы. В релятивистской теории каждое движение атома (источника поля) приводит к эволюции его поля, скорость распространения которого не превосходит скорости света. Поэтому эволюция системы взаимодействующих атомов включает в себя как динамику частиц, так и динамику релятивистского поля, создаваемого атомами.

Таким образом, сущность нерелятивистского приближения в динамике взаимодействующих атомов заключается в том, что учитывается конечное число степеней свободы атомов и пренебрегается бесконечным множеством степеней свободы сопутствующего поля.

2.1. Релятивизация физики

Долгий и сложный процесс “релятивизации” всех разделов физики от классической механики до термодинамики начался вскоре после создания теории относительности. Первые работы в релятивистском обобщении кинетической теории идеальных газов были выполнены Планком [19] и Ютнером [20, 21]. Синг [22] построил

релятивистскую газодинамику идеального газа. Далее были предприняты многочисленные интенсивные попытки построения релятивистской термодинамики [23–25], релятивистской статистической механики и кинетики [26–34].

Однако до настоящего времени не удалось выработать единый подход к построению релятивистской термодинамики, релятивистской статистической механики и релятивистской кинетической теории систем, состоящих из взаимодействующих частиц [35]. Ключевая трудность заключается в поиске ковариантной формы учета взаимодействий между частицами, поскольку в релятивистской теории понятие потенциальной энергии межчастичных взаимодействий не существует [36–38]. В связи с этим в релятивистской кинетической теории была развита модель только контактного взаимодействия между частицами: взаимодействие происходит лишь в точках пересечения их мировых линий [39–41]. Область применимости этой модели ограничена случаем предельно короткодействующего взаимодействия между частицами, что явно недостаточно для применений в теории конденсированных систем.

В релятивистской теории взаимодействие между атомами осуществляется через поле, поэтому система взаимодействующих частиц фактически состоит из двух субстанций: частиц и поля. Взаимодействие между атомами имеет электромагнитное происхождение, но для описания динамики системы взаимодействующих атомов достаточно ограничиться моделью (1) без детализации происхождения межатомных взаимодействий.

2.2. Уравнения для статических полей

Положим, что Фурье-трансформанта (2) межатомного потенциала (1) не имеет особенностей на полуоси $k^2 > 0$ комплексной плоскости k^2 . Следуя [42], уравнение для статического потенциала $v(r)$, создаваемого частицей, находящейся в начале координат $\mathbf{r} = 0$, будем искать в виде:

$$f(\Delta)\{v(\mathbf{r})\} = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(-k^2) \tilde{v}(k^2) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = -4\pi\delta(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $f(\Delta)$ – искомая функция от оператора Лапласа Δ .

Используя преобразование Фурье, найдем:

$$f(-k^2) = -\frac{4\pi}{\tilde{v}(k^2)}. \quad (4)$$

Это соотношение связывает Фурье-трансформанту статического потенциала $\tilde{v}(k^2)$ с дифференциальным уравнением (3), описывающим соответствующее статическое поле.

В частности:

- Фурье-трансформанте кулоновского потенциала $\tilde{v}_1(k^2) = \frac{4\pi}{k^2}$ соответствует уравнение

Пуассона:

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r}), \quad (5)$$

- Фурье-трансформанте потенциала Юкавы $\tilde{v}_1(k^2) = \frac{4\pi}{k^2}$ соответствует статическое уравнение Клейна–Гордона–Фока (или уравнение Дебая–Хюккеля [43]):

$$(\Delta - \mu^2)\phi(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Таким образом, статическому межатомному потенциалу $v(r)$, допускающему представление в виде интеграла Фурье (1), соответствует статическое поле $\phi(\mathbf{r})$, которое удовлетворяет линейному уравнению:

$$(\tilde{v}(-\Delta))^{-1}\phi(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ – плотность источников поля.

Общее решение этого уравнения представляет собой сумму общего решения соответствующего однородного уравнения:

$$(\tilde{v}(-\Delta))^{-1}\phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (8)$$

и любого частного решения уравнения (7).

2.3. Качественный анализ решений однородного уравнения для статического поля

Согласно уравнению (8), собственное значение оператора $(\tilde{v}(-\Delta))^{-1}$ равно нулю. С учетом соотношения (4) это означает, что при соответствующем значении k^2 функция $(\tilde{v}(k^2))^{-1}$ обращается в нуль:

$$\frac{1}{\tilde{v}(k^2)} = 0. \quad (9)$$

Это условие будем рассматривать как уравнение относительно k .

Поскольку функция $\tilde{v}(k^2)$ при всех вещественных значениях k вещественна и не имеет особенностей, то мнимые части всех корней уравнения (9) должны быть отличны от нуля:

$$k_s = \alpha_s + i\beta_s \Rightarrow k_s^2 = (\alpha_s^2 - \beta_s^2) + 2i\alpha_s\beta_s, \beta_s \neq 0. \quad (10)$$

В частности, k_s может быть чисто мнимым (при $\alpha_s = 0$), как это имеет место для потенциала Юкавы.

Введем обозначение:

$$\mu_s^2 = -k_s^2 \tag{11}$$

и приведем уравнение (9) к следующему виду:

$$\frac{1}{\tilde{v}(k^2)} = \left(\prod_s [k^2 + \mu_s^2]^{\gamma_s} \right) F(k^2) = 0, \tag{12}$$

где $F(k^2)$ – некоторая функция, не имеющая нулей, γ_s – кратность корня μ_s^2 .

Поскольку $k^2 = -\Delta$ и все операторы:

$$\hat{L}_s = [\Delta - \mu_s^2]^{\gamma_s}, \hat{L} = \prod_s [\Delta - \mu_s^2]^{\gamma_s}, F(-\Delta) \tag{13}$$

коммутируют между собой, то уравнение (8) эквивалентно семейству уравнений:

$$(\Delta - \mu_s^2)^{\gamma_s} \varphi_s(\mathbf{r}) = 0. \tag{14}$$

Чтобы избежать излишней громоздкости, в дальнейшем ограничимся случаем, когда кратность всех корней уравнения (9) равна единице $\gamma_s = 1$:

$$(\Delta - \mu_s^2) \varphi_s(\mathbf{r}) = 0. \tag{15}$$

Данное уравнение по форме напоминает задачу математической физики на собственные значения μ_s^2 оператора Лапласа, которые находятся из граничных условий, накладываемые на функцию $\varphi_s(\mathbf{r})$. Однако это сходство только внешнее. В данном случае μ_s^2 находятся не из граничных условий для функций $\varphi_s(\mathbf{r})$, а являются решениями уравнения (9).

В частном случае, когда $\tilde{v}(k^2)$ – рациональная алгебраическая функция, множество операторов \hat{L}_s конечно ($s = 1, 2, \dots, M$); в противном случае это множество может быть бесконечным.

Заметим, что каждая из функций $\varphi_s(\mathbf{r})$, удовлетворяющих уравнению (14), а также все линейные комбинации этих функций обращаются в нуль при действии на них оператором \hat{L} . Общее решение уравнения (8) есть линейная комбинация общих решений уравнений (14) с произвольными коэффициентами:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_s C_s \varphi_s(\mathbf{r}). \tag{16}$$

Таким образом, свободное вспомогательное статическое поле $\varphi(\mathbf{r})$, эквивалентное мгновенному центральному межатомному потенциалу, допускает представление в виде суперпозиции

элементарных полей $\varphi_s(\mathbf{r})$, удовлетворяющих уравнению (14).

В качестве примера выполним краткий анализ возможных вариантов **статических элементарных потенциалов**, зависящих от комплексного параметра μ_s и удовлетворяющих уравнению (14). При этом не будем исключать варианты решений этого уравнения, которые на первый взгляд могут показаться «нефизическими».

В случае центральных (т. е. сферически симметричных) потенциалов общее решение уравнения (14) имеет следующий вид:

$$\varphi_s(r) = \frac{1}{r} (A_s e^{\mu_s r} + B_s e^{-\mu_s r}), \tag{17}$$

где

$$\mu_s = ik_s = -\beta_s + i\alpha_s, \quad r = |\mathbf{r}|, \tag{18}$$

а α_s и β_s определяются формулой (10).

При $\alpha_s = 0$ потенциал $\varphi_s(r)$ представляет со-

бой линейную комбинацию двух членов $\frac{e^{-\beta_s r}}{r}$ и

$\frac{e^{\beta_s r}}{r}$, один из которых при $r \rightarrow \infty$ стремится к

нулю (потенциал Юкавы), а второй неограниченно возрастает по абсолютной величине и может показаться «нефизическим». Однако существует прецедент межчастичного потенциала, который не стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$ и обеспечивает пленение кварков в рамках квантовой хромодинамики [44, 45].

В более общем случае $\alpha_s \neq 0$ элементарные потенциалы $\varphi_s(r)$ являются комплекснозначными функциями от координаты r , зависящими от комплексных параметров μ_s . При этом полный потенциал (16) – линейная комбинация элементарных потенциалов – является вещественнозначной функцией. В частности, если число комплексных элементарных потенциалов равно двум, то параметры μ_1, μ_2 взаимно сопряжены друг другу:

$$\mu_2 = \mu_1^*, \tag{19}$$

и полный вещественный статический потенциал имеет вид:

$$\varphi(r) = \frac{1}{r} \left\{ e^{-ar} [A \cos(br) + B \sin(br)] + e^{ar} [C \cos(br) + D \sin(br)] \right\}, \tag{20}$$

где $a = \text{Re} \mu_1, b = \text{Im} \mu_1$, а A, B, C, D – произвольные вещественные константы. Этот потенциал пред-

ставляет собой линейную комбинацию синусоидальных функций от r , амплитуды которых изменяются по экспоненциальному закону.

Заметим, что статистическая термодинамика систем с модельными потенциалами типа (20) и убывающими амплитудами осцилляций исследована в работах [46, 47]. Однако статистическая термодинамика систем с модельными потенциалами, амплитуды осцилляций которых растут при $r \rightarrow \infty$, не существует из-за расходимости конфигурационных интегралов. Но это обстоятельство не является препятствием для исследования динамики систем с такими модельными потенциалами.

2.4. Уравнения для динамических полей

В рамках нерелятивистской теории статическое поле жестко «привязано» к породившим его частицам и не составляет отдельных степеней свободы. Ситуация радикально изменяется в рамках теории относительности: в игру вступает динамическое поле, которое создается частицами и описывается релятивистскими уравнениями движения.

Переход от статических уравнений поля к динамическим уравнениям применительно к электромагнетизму был выполнен Л. Лоренцем и Риманом [48, 49] в 1867 г. задолго до появления теории относительности. Результат заключается в замене оператора Лапласа Δ в уравнениях Лапласа и Пуассона на оператор Даламбера \square :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Rightarrow \Rightarrow \square = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}. \quad (21)$$

Таким образом, после преобразования Лоренца–Римана (21) поле становится составной частью системы взаимодействующих частиц. Последствия этой трансформации заключаются в следующем.

1. Система состоит из двух подсистем, одна из которых – частицы, а вторая – динамическое поле, создаваемое этими частицами.

2. Как прямое действие атомов друг на друга, так и прямое воздействие поля на самого себя (самодействие) не существуют.

3. Единственный вид взаимодействий, который существует в системе, это взаимодействие атомов с одной стороны и полем с другой стороны. Общеизвестным примером теорий такого типа является классическая электродинамика.

4. Множество степеней свободы системы «частицы + поле, которое обеспечивает взаимодействие между частицами», бесконечно даже в случае конечного числа частиц. В результате система взаимодействующих частиц уже не является динамической системой с конечным числом степеней свободы, и задание начальных условий только для частиц недостаточно для однозначной разрешимости задачи Коши для частиц.

5. Динамика системы взаимодействующих частиц в рамках полевой картины зависит не только от уравнений движения частиц и эволюции поля, но и от граничных условия для поля.

6. В микроскопическом обосновании термодинамики на основе нерелятивистской теории с мгновенными межатомными взаимодействиями в рамках статистической механики Гиббса учтено конечное число степеней свободы и проигнорировано бесконечное (континуальное) множество полевых степеней свободы всей системы в целом.

7. Существование поля, как посредника взаимодействий между частицами, приводит как к радикальному изменению физической картины динамики системы частиц, так и соответствующего математического аппарата. В частности, в релятивистской полевой динамике не имеют места ни уравнение Лиувилля, ни теорема Пуанкаре о возвращениях, ни существование интегральных инвариантов – это те результаты аналитической механики, которые играют ключевую роль в статистической механике Гиббса.

3. Функции Грина элементарных полей и множественность запаздываний взаимодействий

Функция Грина оператора Клейна–Гордона $\hat{L}_s = \square - \mu_s^2$ определяется уравнением:

$$(\square - \mu_s^2) G_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (22)$$

и имеет известный вид [50]:

$$G_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \frac{\delta\left(t - t' - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}\right)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \theta\left(t - t' - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}\right) \mu_s \frac{J_1\left(\mu_s \sqrt{c^2(t - t')^2 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}\right)}{4\pi\sqrt{c^2(t - t')^2 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}}, \quad (23)$$

где $\theta(t)$ – «ступенька» Хевисайда, $J_1(x)$ – функция Бесселя.

Отсюда следует запаздывающий потенциал поля Клейна–Гордона [50]:

$$\varphi_s(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \left[\frac{\rho\left(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}\right)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu_s \int_0^\infty \rho\left(\mathbf{r}', t - \frac{1}{c}\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}\right) \frac{J_1(\mu_s \xi)}{4\pi\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}} d\xi \right], \quad (24)$$

где

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(t)) - \quad (25)$$

мгновенная микроскопическая плотность числа частиц (атомов).

1. Первое слагаемое в правой части формулы (24) содержит однозначно определенное запаздывание τ_1 между точками \mathbf{r} и \mathbf{r}' , соответствующее волнам, распространяющимся со скоростью света c :

$$\tau_1 = \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}. \quad (26)$$

2. Второе слагаемое этой же формулы содержит бесконечное множество запаздываний $\tau_2(\xi)$ между теми же точками \mathbf{r} и \mathbf{r}' , зависящее не только от расстояния между точками, но и от параметра ξ :

$$\tau_2(\xi) = \frac{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}}{c} \geq \tau_1, \quad (0 \leq \xi < \infty), \quad (27)$$

зависящих от непрерывного параметра ξ и соответствующих волнам Клейна–Гордона, распространяющимся со скоростями от 0 до c . Отметим, что запаздывание $\tau_2(\xi)$ может принимать сколь угодно большие значения. Это означает, что сколь угодно далекое прошлое системы оказывает прямое влияние на ее эволюцию в текущий момент времени.

Заметим, что величина $\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}$ может быть формально математически интерпретирована как расстояние в четырехмерном пространстве x, y, z, ξ с метрикой $d_2 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2 + \xi^2}$, в котором скорость распространения поля Клейна–Гордона равна скорости света c . Соответственно, проекция скорости из четырехмерного пространства x, y, z, ξ на трехмерное подпространство x, y, z может принимать любые значения от 0 до c .

Таким образом, связь между эволюцией релятивистского вспомогательного поля $\varphi(\mathbf{r}, t)$ и

динамикой системы частиц, порождающих это поле, нелокальна как по пространственным переменным, так и по времени. Поэтому взаимодействие между частицами, переносимыми вспомогательным полем, также нелокально.

Рассмотрим вклад одной частицы из коллектива частиц (25), движущейся по закону $\mathbf{r} = \mathbf{r}_a(t)$, в запаздывающий потенциал Клейна–Гордона (24). Микроскопическая плотность, соответствующая одной частице, определяется выражением:

$$\rho_a\left(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}\right) = \delta\left(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_a\left(t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}\right)\right). \quad (28)$$

Этот вклад состоит из двух частей.

1.

$$\begin{aligned} \varphi_s^{(1)}(\mathbf{r}, t) &= \int d\mathbf{r}' \frac{\rho\left(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c}\right)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \\ &= \frac{1}{4\pi\left(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)| - \frac{((\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)) \cdot \dot{\mathbf{r}}_a(\tau))}{c}\right)}, \end{aligned} \quad (29)$$

где τ – переменная, связанная с t соотношением:

$$\tau + \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)|}{c} = t. \quad (30)$$

2.

$$\begin{aligned} \varphi_s^{(2)}(\mathbf{r}, t) &= \\ &= -\mu_s \int d\mathbf{r}' \int_0^\infty \frac{\rho\left(\mathbf{r}', t - \frac{1}{c}\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}\right)}{4\pi\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}} J_1(\mu_s \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (31)$$

Выражение (29) для $\varphi_s^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ представляет собой запаздывающий потенциал типа Лиенара–Вихерта [50,51], зависящий от положения $\mathbf{r}_a(\tau)$ a -й частицы и ее скорости $\dot{\mathbf{r}}_a(\tau)$ в один-единственный момент времени τ , определяемый соотношением (30).

Выражение (31) для $\varphi_s^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ имеет заметно более сложную структуру. Изменим порядок интегрирования по переменным ξ и \mathbf{r}' в формуле (31) и рассмотрим интеграл по \mathbf{r}' :

$$\begin{aligned} \Psi(\xi, \mathbf{r}, t) &= \\ &= \int d\mathbf{r}' \delta\left(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_a\left(t - \frac{1}{c}\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}\right)\right) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}}. \end{aligned} \quad (32)$$

Для того, чтобы выполнить интегрирование по \mathbf{r}' , умножим обе части этого соотношения на $\delta\left(\tau - t + \frac{1}{c}\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}\right)$ и проинтегрируем по переменной τ . В результате левая часть этого равенства остается неизменной, а правая часть преобразуется к следующему виду:

$$\Psi(\xi, \mathbf{r}, t) = \int d\tau \int d\mathbf{r}' \delta\left(\tau - t + \frac{1}{c}\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}\right) \times \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_a(\tau)) \quad (33)$$

$$= \int d\tau \delta\left(\tau - t + \frac{1}{c}\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)|^2}\right) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)|^2}}.$$

Последний интеграл имеет вид:

$$J(\xi, t, \mathbf{r}) = \int d\tau \delta(F(\xi, t, \tau, \mathbf{r})) f(\xi, \mathbf{r}, \tau), \quad (34)$$

где

$$F(\xi, t, \tau, \mathbf{r}) = \tau - t + \frac{1}{c}\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)|^2}, \quad (35)$$

и

$$f(\xi, \mathbf{r}, \tau) = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)|^2}}. \quad (36)$$

Интеграл (34) вычисляется по известной формуле:

$$J(\xi, t, \mathbf{r}) = \sum_k \frac{f(\xi, \mathbf{r}, \tau_k)}{|F'_\tau(\xi, t, \tau_k, \mathbf{r})|}, \quad (37)$$

где τ_k – корни уравнения:

$$F(\xi, t, \tau, \mathbf{r}) = \tau - t + \frac{1}{c}\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)|^2} = 0 \quad (38)$$

относительно τ . Покажем, что это уравнение имеет единственный корень, зависящий от ξ и t . Для этого найдем частную производную функции $F(\xi, t, \tau, \mathbf{r})$ по переменной τ :

$$F'_\tau(\xi, t, \tau, \mathbf{r}) = 1 - \frac{1}{c} \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)) \dot{\mathbf{r}}_a(\tau)}{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau)|^2}}. \quad (39)$$

Из неравенства:

$$F'_\tau(\xi, t, \tau, \mathbf{r}) > 0 \quad (40)$$

и асимптотик функции $F(\xi, t, \tau, \mathbf{r})$ при $\tau \rightarrow \pm\infty$ следует, что решение уравнения (38) относительно τ существует и единственно:

$$\tau = \tau(\xi, t). \quad (41)$$

Таким образом, при любых значениях ξ между t и τ существует взаимно-однозначное соответствие:

$$t = t(\xi, \tau), \quad \tau = \tau(\xi, t). \quad (42)$$

Подставляя (41), (39), (37) и (36) в (33), найдем:

$$\Psi(\xi, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau(\xi, t))|^2} - \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau(\xi, t))) \dot{\mathbf{r}}_a(\tau(\xi, t))}{c}}. \quad (43)$$

В результате выражение для $\varphi_s^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ преобразуется к следующему виду:

$$\varphi_s^{(2)}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\mu_s}{4\pi} \int_0^\infty \frac{J_1(\mu_s \xi)}{\left(\sqrt{\xi^2 + |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau(\xi, t))|^2} - \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(\tau(\xi, t))) \dot{\mathbf{r}}_a(\tau(\xi, t))}{c} \right)} d\xi. \quad (44)$$

Заметим, что использование этого представления для количественного анализа запаздывающего потенциала поля Клейна–Гордона предполагает знание функции $\tau(\xi, t)$, которая формально определяется как решение уравнения (38) относительно τ . Это уравнение трансцендентно, и найти точное аналитическое решение его в общем случае вряд ли возможно. Однако при определенных условиях может быть найдено приближенное решение, которое сколь угодно мало отличается от точного.

Между выражениями (29) для $\varphi_s^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ и (44) для $\varphi_s^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ имеется принципиальное различие.

1. Потенциал $\varphi_s^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ в точке \mathbf{r} в момент времени t зависит от мгновенного положения $\mathbf{r}_a(\tau)$ и мгновенной скорости $\dot{\mathbf{r}}_a(\tau)$ порождающей частицы в единственный момент времени τ , определяемый условием (30).

2. Потенциал $\varphi_s^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ в точке \mathbf{r} в момент времени t зависит от бесконечного ряда положений $\mathbf{r}_a(\tau(\xi, t))$ и бесконечного ряда мгновенных скоростей $\dot{\mathbf{r}}_a(\tau(\xi, t))$ порождающей частицы во все моменты времени, определяемые условием (38) и параметризуемые переменной $0 \leq \xi < \infty$.

Другими словами, наблюдатель, находящийся в точке \mathbf{r} в момент времени t и использующий для наблюдения поле $\varphi_s^{(1)}(\mathbf{r}, t)$, видит точечный источник этого поля.

Тот же наблюдатель, находящийся в точке \mathbf{r} в момент времени t и использующий для наблю-

дения поле $\varphi_s^{(2)}(\mathbf{r}, t)$, вместо точечного источника этого поля видит бесконечно много источников, заполнивших всю траекторию источника от удаленного прошлого до точки $\mathbf{r} = \mathbf{r}_a(t - \tau(\xi, t))|_{\xi=0}$.

4. Обсуждение и выводы

Основные принципы, лежащие в основе этой работы, состоят в следующем.

1. Межатомные взаимодействия имеют полевую природу. Поэтому любая реальная система состоит из частиц и поля, создаваемого этими частицами и передающего взаимодействия между этими частицами.

2. В случае покоящихся атомов взаимодействие между ними можно описать межатомными потенциалами, а в случае движущихся атомов взаимодействие описывается вспомогательным скалярным релятивистским полем.

3. Вспомогательное скалярное поле представляет собой суперпозицию элементарных полей, каждое из которых характеризуется своей, вообще говоря, комплексной массой и удовлетворяет уравнению Клейна–Гордона–Фока. Параметры элементарных полей однозначно выражаются через характеристики статических межатомных потенциалов.

4. В силу конечности масс элементарных полей скорость распространения полей Клейна–Гордона–Фока может принимать любые значения, меньшие скорости света. Это приводит к тому, что запаздывание взаимодействий между частицами может достигать сколь угодно больших значений.

5. Запаздывание взаимодействий между частицами является реальным физическим механизмом, приводящим к необратимости динамики как многочастичных, так и малочастичных систем.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Уленбек Дж., Форд Дж. *Лекции по статистической механике*. М.: Мир; 1965. 307 с.
2. Ritz W., Einstein A. Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. *Physikalische Zeitschrift*. 1909; 10(9): 323–324.

3. Кас М. Some remarks on the use of probability in classical statistical mechanics. *Bull. de l'Académie Royale de Belgique (Classe des Sciences)*. 1956;42(5): 356–361. <https://doi.org/10.3406/barb.1956.68352>

4. Synge J. L. The electromagnetic two-body problem. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1940;177(968): 118–139. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1940.0114>

5. Driver R. D. A two-body problem of classical electrodynamics: the one-dimensional case. *Annals of Physics*. 1963;21(1): 122–142. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916\(63\)90227-6](http://dx.doi.org/10.1016/0003-4916(63)90227-6)

6. Hsing D. K. Existence and uniqueness theorem for the one-dimensional backwards two-body problem of electrodynamics. *Physical Review D*. 1977;16(4): 974–982. <https://doi.org/10.1103/physrevd.16.974>

7. Hoag J. T.; Driver R. D. A delayed-advanced model for the electrodynamics two-body problem. *Nonlinear analysis: Theory, Methods & Applications*. 1990;15(2): 165–184. [https://doi.org/10.1016/0362-546x\(90\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0362-546x(90)90120-6)

8. Zakharov A. Yu. On physical principles and mathematical mechanisms of the phenomenon of irreversibility. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2019;525: 1289–1295. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.04.047>

9. Zakharov A. Y., Zakharov M. A. Microscopic dynamic mechanism of irreversible thermodynamic equilibration of crystals. *Quantum Reports*. 2021;3(4): 724–730. <https://doi.org/10.3390/quantum3040045>

10. Khrennikov A. Yu. *Interpretations of probability*. Berlin – New York: Walter de Gruyter; 2009. 237 p. <https://doi.org/10.1515/9783110213195>

11. Borel E. *Introduction géométrique à quelques théories physiques*. Paris: Gauthier-Villars; 1914. 147 p.

12. Леви П. *Конкретные проблемы функционального анализа*. М.: Наука, 1967; 511 с.

13. Rowlinson J. S. C. *A scientific history of intermolecular forces*. Cambridge: Cambridge University Press; 2002. 343 p.

14. Kaplan I. G. *Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials*. Chichester: Wiley; 2006. 375 p. <https://doi.org/10.1002/047086334x>

15. Stone A. *The theory of intermolecular forces*. Oxford: Oxford University Press; 2013. 352 p. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199672394.001.0001>

16. *Метод молекулярной динамики в физической химии* / Сб. статей под ред. Ю. К. Товбина. М.: Наука, 1996; 169 с.

17. Kamberaj H. *Molecular dynamics simulations in statistical physics: theory and applications*. Cham: Springer; 2020. 470 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-35702-3>
18. Kun Zhou, Bo Liu. *Molecular dynamics simulation: fundamentals and applications*. Amsterdam: Elsevier; 2022. 374 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816419-8.00006-4>
19. Planck M. Zur Dynamik bewegter Systeme. *Annalen der Physik*. 1908;331(6): 1–34. <https://doi.org/10.1002/andp.19083310602>
20. Jüttner F. Das Maxwell'sche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung in der Relativtheorie. *Annalen der Physik*. 1911;339(5): 856–882. <https://doi.org/10.1002/andp.19113390503>
21. Jüttner F. Die Dynamik eines bewegten Gases in der Relativtheorie. *Annalen der Physik*. 1911;340(6): 145–161. <https://doi.org/10.1002/andp.19113400608>
22. Synge J. L. *The relativistic gas*. Amsterdam: North-Holland; 1957. 119 p.
23. Tolman R. C. Thermodynamics and relativity. *Bulletin of the American Mathematical Society*. 1933;39(2): 49–74. <https://doi.org/10.1090/s0002-9904-1933-05559-3>
24. ter Haar D., Wergeland H. Thermodynamics and statistical mechanics in the special theory of relativity. *Physics Reports*. 1971;1(2): 31–54. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(71\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0370-1573(71)90006-8)
25. Nakamura T. K. Three views of a secret in relativistic thermodynamics. *Progress of Theoretical Physics*. 2012;128(3): 463–475. <https://doi.org/10.1143/ptp.128.463>
26. Chernikov N. A. Derivation of the equations of relativistic hydrodynamics from the relativistic transport equation. *Physics Letters*. 1963;5(2): 115–117. [https://doi.org/10.1016/s0375-9601\(63\)91750-x](https://doi.org/10.1016/s0375-9601(63)91750-x)
27. de Groot S. R., van Leeuwen W. A., van Weert Ch. G. *Relativistic kinetic theory: principles and applications*. Amsterdam: North-Holland; 1980. 433 p.
28. Trump M. A., Schieve W. C. *Classical relativistic many-body dynamics*. Dordrecht: Springer; 1999. 375 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-9303-8>
29. Cercignani C., Kremer G. M. *The relativistic Boltzmann equation: theory and applications*. Basel: Birkhäuser; 2002. 394 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-0348-8165-4>
30. Hakim R. *Introduction to relativistic statistical mechanics: classical and quantum*. New Jersey: World Scientific; 2011. 566 p. <https://doi.org/10.1142/7881>
31. Kuz'menkov L. S. Field form of dynamics and statistics of systems of particles with electromagnetic interaction. *Theoretical and Mathematical Physics*. 1991;86(2): 159–168. <https://doi.org/10.1007/bf01016167>
32. Liboff R. *Kinetic theory: classical quantum and relativistic descriptions*. New York: Springer; 2003. 587 p.
33. Balescu R., Kotera T. On the covariant formulation of classical relativistic statistical mechanics. *Physica*. 1967;33(3): 558–580. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90204-2](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90204-2)
34. Schieve W. C. Covariant relativistic statistical mechanics of many particles. *Foundations of Physics*. 2005;35(8): 1359–1381. <https://doi.org/10.1007/s10701-005-6441-9>
35. Lusanna L. From relativistic mechanics towards relativistic statistical mechanics. *Entropy*. 2017;19(9): 436. <https://doi.org/10.3390/e19090436>
36. Currie D. G. Interaction contra classical relativistic Hamiltonian particle mechanics. *Journal of Mathematical Physics*. 1963;4(12): 1470–1488. <https://doi.org/10.1063/1.1703928>
37. Currie D. G., Jordan T. F., Sudarshan E. C. G. Relativistic invariance and Hamiltonian theories of interacting particles. *Reviews of Modern Physics*. 1963;35(2): 350–375. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.35.350>
38. Leutwyler H. A no-interaction theorem in classical relativistic Hamiltonian particle mechanics. *Nuovo Cimento*. 1965;37(2): 556–567. <https://doi.org/10.1007/bf02749856>
39. Dirac P. A. M. Forms of relativistic dynamics. *Reviews of Modern Physics*. 1949,21(3): 392–399. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.21.392>
40. van Dam H., Wigner E. P. Classical relativistic mechanics of interacting point particles. *Physical Review*. 1965;138(6B): 1576–1582. <https://doi.org/10.1103/physrev.138.b1576>
41. van Dam H., Wigner E. P. Instantaneous and asymptotic conservation laws for classical relativistic mechanics of interacting point particles. *Physical Review*. 1966;142(4): 838–843. <https://doi.org/10.1103/physrev.142.838>
42. Zakharov A. Y., Zubkov V. V. Field-theoretical representation of interactions between particles: classical relativistic probability-free kinetic theory. *Universe*. 2022;8(281): 1–11. <http://dx.doi.org/10.3390/universe8050281>
43. Debye P., Hückel E. Zur Theorie der Elektrolyte. *Physikalische Zeitschrift*. 1923;24(9): 185–206.
44. Ali A., Kramer G. JETS and QCD: a historical review of the discovery of the quark and gluon jets and its impact on QCD. *The European Physical Journal*

H. 2011;36: 245–326. <https://doi.org/10.1140/epjh/e2011-10047-1>

45. Sazdjian H. The interplay between compact and molecular structures in tetraquarks. *Symmetry*. 2022;14: 515. <https://doi.org/10.3390/sym14030515>

46. Loktionov I. K. Application of two-parameter oscillating interaction potentials for specifying the thermophysical properties of simple liquids. *High Temperature*. 2012;50(6): 708–716. <https://doi.org/10.1134/S0018151X12050094>

47. Loktionov I. K. Studying equilibrium thermophysical properties of simple liquids based on a four-parameter oscillating interaction potential. *High Temperature*. 2014;52(3): 390–402. <https://doi.org/10.1134/S0018151X14020151>

48. Lorenz L. On the identity of the vibrations of light with electrical currents. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1867;34(230): 287–301. <https://doi.org/10.1080/14786446708639882>

49. Riemann B. A contribution to electrodynamics. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1867;34(231): 368–372. <https://doi.org/10.1080/14786446708639897>

50. Иваненко Д. Д.; Соколов А. А. *Классическая теория поля*. М: ГИТТЛ, 1949; 480 с.

51. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теория поля*. М.: Наука, 1988; 510 с.

Информация об авторах

Захаров Анатолий Юльевич, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры общей и экспериментальной физики, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7850-0086>

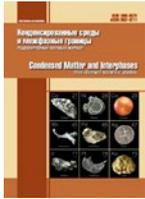
anatoly.zakharov@novsu.ru

Захаров Максим Анатольевич, д. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры физики твердого тела и микроэлектроники, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9144-340X>

maxim.zakharov@novsu.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023; одобрена после рецензирования 10.10.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 548.4

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11473>

Энергия парного взаимодействия пересекающихся дефектов дилатационного и дисклинационного типа

С. А. Красницкий^{1✉}, А. М. Смирнов¹

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»,
Кронверкский проспект, 49, литер А, Санкт-Петербург 197101, Российская федерация

Аннотация

В настоящей работе исследуется упругое взаимодействие пересекающихся дефектов дилатационного и дисклинационного типа в приближении линейно-изотропной среды.

В рамках теории собственных деформаций найдены аналитические выражения, описывающие парное взаимодействие пересекающихся дилатационных нитей и пересекающихся клиновых дисклинаций. Показано, что энергия взаимодействия таких дефектов монотонно зависит от угла между ними: наибольшей энергией взаимодействия обладают дефекты, линии которых сонаправлены, наименьшей энергией взаимодействия – дефекты, линии которых ортогональны. Кроме этого, показано, что энергия взаимодействия пересекающихся клиновых дисклинаций сильно зависит от упругих свойств среды: чем меньше коэффициент Пуассона, тем меньше энергия парного взаимодействия дисклинаций.

Полученные аналитические выражения представляют практическую ценность для описания процессов релаксации остаточных напряжений в неоднородных структурах с пентагональной симметрией, в частности, в икосаэдрических частицах.

Ключевые слова: дисклинация, дилатационная нить, парное взаимодействие

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 23-72-10014.

Для цитирования: Красницкий С. А., Смирнов А. М. Энергия парного взаимодействия пересекающихся дефектов дилатационного и дисклинационного типа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 505–513. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11473>

For citation: Krasnitskii S. A., Smirnov A. M. Pair interaction of intersecting dilatation and disclination defects. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 505–513. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11473>

✉ Красницкий Станислав Андреевич, e-mail: krasnitsky@inbox.ru

© Красницкий С. А., Смирнов А. М., 2023



1. Введение

Благодаря уникальным функциональным свойствам неоднородные наноструктуры находят широкое применение при конструировании современных устройств электроники [1], фотоники [2] и плазмоники [3]. Стабильность свойств таких наноструктур во многом определяется дефектами кристаллической структуры, возникающими в ходе релаксации механических напряжений [4–7]. К основным механизмам релаксации напряжений относятся образование комплексов точечных дефектов [8, 9], зарождение дислокационных [10–17] и дисклинационных [18–20] конфигураций, образование трещин и различных V-образных дефектов [21–23], диффузионное коробление поверхности [21, 24].

Особый интерес представляют процессы релаксации напряжений в неоднородных частицах с осями симметрии пятого порядка (пятиугольной призмы, декаэдра и икосаэдра) [25, 26]. Остаточные деформации и напряжения в них обусловлены пятикратным двойникованием вокруг осей симметрии пятого порядка и могут быть описаны в рамках дисклинационного подхода [27, 28]. Согласно этому подходу, пентагональные вискеры и декаэдрические частицы содержат по одной положительной клиновой дисклинации мощностью 0.128 рад, ось которой совпадает с осью симметрии пятого порядка, в то время как икосаэдрические частицы содержат шесть положительных клиновых дисклинаций мощностью 0.128 рад, проходящих через противоположные вершины икосаэдра и пересекающихся в его центре. Упругие поля клиновых дисклинаций являются мощными стоками для точечных дефектов и оказывают сильное влияние на их миграцию. Поэтому на ранних стадиях релаксации остаточных напряжений следует ожидать образование атмосфер примесных атомов и вакансий вдоль ядер клиновых дисклинаций. На развитых стадиях релаксации, когда концентрация вакансий (примесных атомов) достигает предельного значения, точечные дефекты могут конденсироваться образуя поры и включения второй фазы, наблюдавшиеся экспериментально [29, 30] и получившие теоретическое описание в [32–34].

Таким образом, анализ начальных стадий релаксации остаточных напряжений, связанных с сегрегацией точечных дефектов на ядрах дисклинаций в икосаэдрических частицах, требует определения энергий взаимодействия соответствующих дефектов. В данной работе представлены аналитические выражения для энергий

парного взаимодействия следующих дефектных конфигураций – пересекающихся дилатационных нитей и пересекающихся клиновых дисклинаций в рамках приближения неограниченной среды. Несмотря на то, что представленные результаты справедливы для приближения неограниченной среды, в дальнейшем они могут быть использованы в качестве отправной точки для расчета энергии парного взаимодействия пересекающихся дефектов в телах конечной формы со свободной поверхностью.

2. Теоретическая часть

В настоящем разделе рассматривается упругоизотропная среда, содержащая пересекающиеся прямолинейные дефекты, такие как дилатационные нити и клиновые дисклинации. Энергия парного взаимодействия таких дефектов может быть определена как работа по зарождению одного из дефектов в поле напряжений другого дефекта [35]:

$$W_{int}^{I-II} = -\int_V \beta_{ij}^I \sigma_{ij}^{II} dV = -\int_V \beta_{ij}^{II} \sigma_{ij}^I dV, \tag{1}$$

где β_{ij}^I и β_{ij}^{II} – компоненты тензора собственной дисторсии дефектов (I) и (II), σ_{ij}^I и σ_{ij}^{II} – компоненты тензора упругих напряжений дефектов (I) и (II), наведенные в материальном объеме V .

2.1. Энергия парного взаимодействия пересекающихся дилатационных нитей

Рассмотрим прямолинейные дилатационные нити L_I и L_{II} , пересекающиеся в точке O под углом α (рис. 1а). Введем декартовы системы координат $Oxyz$ и $Ox'y'z'$, связанные с линиями дефектов L_I и L_{II} соответственно (ось x перпендикулярна плоскости пересечения дефектов, оси z и z' направлены вдоль линий дефектов L_I и L_{II} , направление осей y и y' выбирается по правилу правой руки). Поле напряжений таких дефектов в неограниченной упругой среде известно (см., например, [36]). Приведем здесь ненулевые компоненты тензора напряжений дилатационной нити L_I в декартовой системе координат:

$$\sigma_{xx}^{L_I} = -C_0 \xi^2 \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2}, \tag{2a}$$

$$\sigma_{yy}^{L_I} = -C_0 \xi^2 \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2}, \tag{2б}$$

$$\sigma_{zz}^{L_I} = -2C_0 H(\xi - x)H(\xi - y) \tag{2в}$$

$$\sigma_{xy}^{L_I} = -C_0 \xi^2 \frac{2xy}{(x^2 + y^2)^2}, \tag{2г}$$

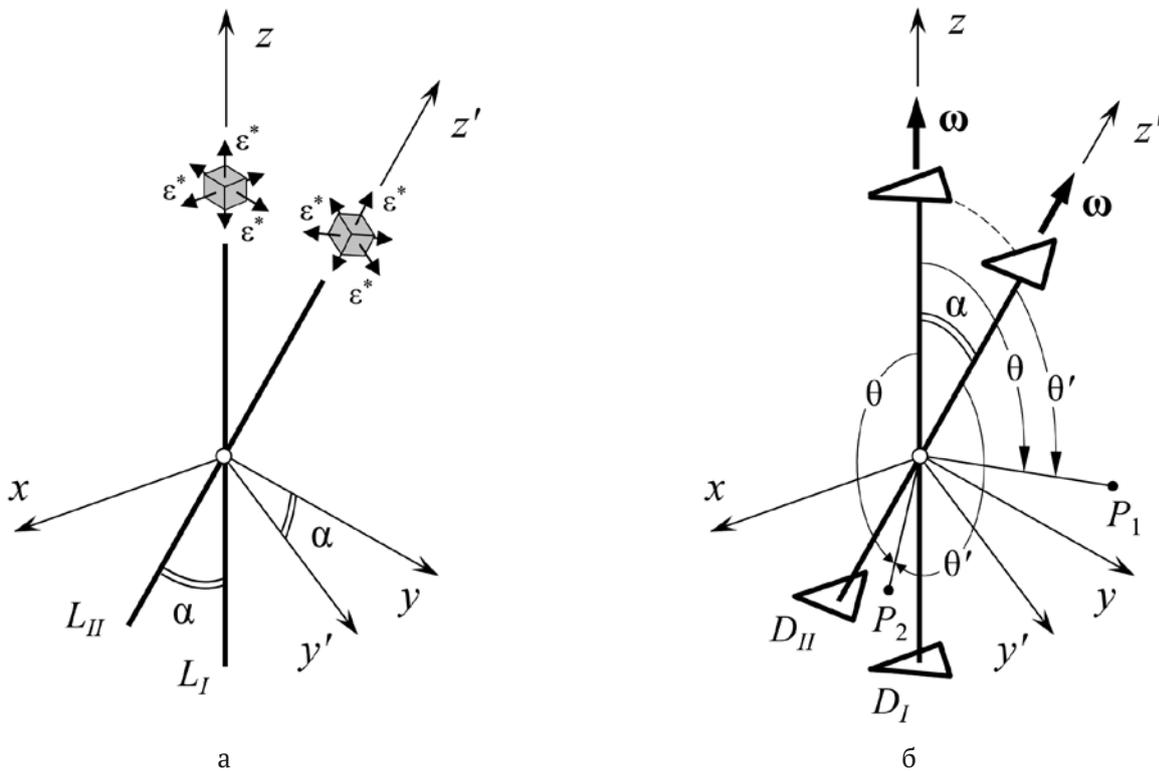


Рис. 1. Упругая модель пересекающихся под углом α дефектов: а) дилатационные нити L_I и L_{II} с собственной трехосной деформацией ε^* ; б) клиновые дисклинации D_I и D_{II} с мощностями ω . Точки P_1 и P_2 принадлежат областям $S_1 = \{R \geq 0, \varphi = \pi/2, \alpha \leq \theta \leq \pi\}$ и $S_2 = \{R \geq 0, \varphi = 3\pi/2, \pi - \alpha \leq \theta' \leq \pi\}$ соответственно

где $C_0 = G\varepsilon^*(1+\nu)/(1-\nu)$, G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона; ε^* – собственная дилатационная деформация дефекта; $H(\dots)$ – функция Хевисайда; ξ – малый параметр, определяющий радиус ядра линии дилатационного дефекта. Выражение (2в) для осевой компоненты тензора напряжений дилатационной нити представляет собой обобщенную функцию: напряжение обращается в нуль во всех точках среды, кроме точек соответствующих линии дилатационного дефекта.

Собственная дисторсия дилатационной нити характеризуется трехосной деформацией ε^* , распределенной вдоль линий дефектов. Согласно [36], ненулевые компоненты собственной дисторсии дилатационной нити (II) могут быть представлена в виде:

$$\beta_{ii}^{L_{II}} = \varepsilon^* s \delta(x) \delta(y'), \tag{3}$$

где $s = \pi \xi^2$, $\delta(\dots)$ – одномерная дельта функция Дирака.

Определим погонную энергию парного взаимодействия пересекающихся дилатационных нитей L_I и L_{II} . Для этого подставим (2) и (3) в выражение для расчета погонной энергии:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{int}^{L_I-L_{II}} &= - \int_S \beta_{ij}^{L_{II}} \sigma_{ij}^{L_I} dS = \\ &= 4\varepsilon^* s C_0 \iint_{-\xi}^{+\xi} H(\xi-x) H(\xi-y) \delta(x) \delta(y') dx dy = \tag{4} \\ &= 4\varepsilon^* s C_0 \int_{-\xi}^{\xi} \delta(x) dx \int_{-\xi}^{\xi} \delta(y') dy. \end{aligned}$$

Первый интеграл в (4) берется по определению дельта функции Дирака, второй – с помощью замены переменной $y = y' \cos \alpha$. Окончательно получим:

$$\tilde{W}_{int}^{L_I-L_{II}} = 4\varepsilon^* s C_0 |\cos \alpha|. \tag{5}$$

Рассмотрим вырожденный случай, когда линии дефектов L_I и L_{II} пересекаются под прямым углом ($\alpha = \pi/2$). В этом случае можно определить полную энергию взаимодействия дефектов по формуле (1), при $y' = z$ имеем:

$$\begin{aligned} W_{int}^{L_I-L_{II}} \Big|_{\alpha=\pi/2} &= \\ &= 4\varepsilon^* s C_0 \iiint_{-\xi}^{+\xi} H(\xi-x) H(\xi-y) \delta(x) \delta(z) dx dy dz = \tag{6} \\ &= 4\varepsilon^* s C_0 \int_{-\xi}^{\xi} \delta(x) dx \int_{-\xi}^{\xi} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(z) dz. \end{aligned}$$

Окончательно получим, что энергия парного взаимодействия пересекающихся под прямым углом дилатационных нитей энергии принимает конечное значение, равное:

$$W_{\text{int}}^{I-II} \Big|_{\alpha=\pi/2} = 8\epsilon^* s\xi C_0. \tag{7}$$

2.2. Энергия парного взаимодействия пересекающихся клиновых дисклинаций

Будем рассматривать равновеликие клиновые дисклинации D_I и D_{II} с равными по модулю векторами Франка. Пусть оси дисклинаций пересекаются в точке O и образуют угол α . Введем оси декартовых систем координат $Oxuz$ и $Ox'u'z'$ аналогично предыдущему пункту (см. рис. 1б).

Упругие поля напряжений клиновых дисклинаций в неограниченной среде известны (см., например, [28] и [37]). Приведем здесь ненулевые компоненты тензора напряжений клиновой дисклинации в сферической системе координат:

$$\sigma_{xx}^{D_I} = C_1 \left(\frac{\nu}{1-2\nu} + \frac{y^2}{r^2} + \ln r \right), \tag{8a}$$

$$\sigma_{yy}^{D_I} = C_1 \left(\frac{\nu}{1-2\nu} + \frac{x^2}{r^2} + \ln r \right), \tag{8б}$$

$$\sigma_{zz}^{D_I} = C_1 \left(\frac{\nu}{1-2\nu} + 2\nu \ln r \right), \tag{8в}$$

$$\sigma_{xy}^{D_I} = -C_1 \frac{xy}{r^2}, \tag{8г}$$

где $C_1 = G\omega/[2\pi(1-\nu)]$, ω – мощность дисклинации; полярный радиус $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$. Как видно из выражений (8), для компонент поля напряжений клиновой дисклинации, расположенной в неограниченной упругой среде, характерна логарифмическая расходимость. Такая расходимость устраняется при рассмотрении экранированных систем: дисклинационных диполей и квадруполь [38] или дисклинаций в телах конечных размеров, ограниченных, например, цилиндрическими [38] и сферическими [39] поверхностями.

Собственную дисторсию клиновой дисклинации D_{II} определим на полуплоскости $S_{II} = \{x = 0, y' > 0, z'\}$. Ненулевая компонента тензора собственной дисторсии дисклинации D_{II} будет иметь вид:

$$\beta_{xx}^{D_{II}} = -\omega y' \delta(x) H(S_{II}), \tag{9}$$

где $H(S_{II})$ – двумерная функция Хевисайда, равная 1 при $x, y \in S_{II}$ и равная 0 при $x, y \notin S_{II}$.

С учетом (8) и (9), энергия парного взаимодействия пересекающихся клиновых дисклинаций D_I и D_{II} примет вид:

$$\begin{aligned} W_{\text{int}}^{D_I-II} &= \omega \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{xx}^{D_I} y' \delta(x) H(S_{II}) dx dy' dz' = \\ &= \omega \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \sigma_{xx}^{D_I} \Big|_{S_{II}} y' dy' dz'. \end{aligned} \tag{10}$$

Введем сферические координаты (R, φ, θ) и (R, φ', θ') с полюсом в точке O . Полярные (зенитные) углы θ и θ' будем отсчитывать от осей дисклинацией D_I и D_{II} соответственно ($0 \leq \theta, \theta' \leq \pi$). Азимутальные углы φ и φ' будем отсчитывать от оси x ($0 \leq \varphi, \varphi' \leq 2\pi$). Принимая во внимание связь между сферическими и декартовыми координатами: $y' = R \sin \theta'$, $z' = R \cos \theta'$, $dy' dz' = -RdRd\theta'$, перепишем (10) в следующем виде:

$$W_{\text{int}}^{D_I-II} = -\omega \int_0^A \int_0^\pi \sigma_{xx}^{D_I} \Big|_{S_{II}} \sin \theta' d\theta' R^2 dR, \tag{11}$$

где A – параметр, в случае неограниченной среды $A \rightarrow +\infty$.

Далее заметим, что в системе координат, связанной с дисклинацией D_I , множество точек полуплоскости S_{II} будет определяться суммой подмножеств $S_1 = \{R \geq 0, \varphi = \pi/2, \alpha \leq \theta \leq \pi\}$ и $S_2 = \{R \geq 0, \varphi = 3\pi/2, \pi - \varphi \leq \theta \leq \pi\}$. С учетом замены переменной $\theta' = 2\pi - \alpha - \theta$, $d\theta' = -d\theta$ при $\pi - \alpha \leq \theta \leq \pi$ и $\theta' = \theta - \alpha$, $d\theta' = d\theta$ при $\alpha \leq \theta \leq \pi$, перепишем интеграл (11) в виде суммы интегралов по областям S_1 и S_2 :

$$W_{\text{int}}^{D_I-II} = -\omega \int_0^A \left(\int_{\pi-\alpha}^\pi \sigma_{xx}^{D_I} \Big|_{S_1} \sin(\theta+\alpha) d\theta + \int_\alpha^\pi \sigma_{xx}^{D_I} \Big|_{S_2} \sin(\theta-\alpha) d\theta \right) R^2 dR, \tag{12}$$

Интегралы в (12) с учетом (8а) при $x = 0$, $y = R \sin \theta$ могут быть вычислены аналитически, например, с помощью таблиц интегралов [40]. Приведем здесь окончательное выражение для энергии взаимодействия, запасаемой клиновыми дисклинациями D_I и D_{II} в подобласти, ограниченной поверхностью сферы радиуса A :

$$\begin{aligned} W_{\text{int}}^{I-II} &= \\ &= \omega C_1 \frac{A^3}{3} \left[-\frac{1-5\nu}{3(1-2\nu)} - \cos \alpha \ln \left(\text{tg} \frac{\alpha}{2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \ln(A \sin \alpha) \right]. \end{aligned} \tag{13}$$

Далее определим плотность энергии взаимодействия дисклинаций D_I и D_{II} , запасаемую в шаре радиуса A . С этой целью разделим выражение (13) на объем шара радиуса A и представим в следующем виде:

$$w_{\text{int}}^{D_I-II} = w_A + w_\alpha, \tag{14}$$

где первое слагаемое содержит логарифмическую особенность, характерную для дефектов дисклинационного типа и определяет вклад масштабного фактора в энергию парного взаимодействия дисклинаций:

$$w_A = \frac{\omega C_1}{4\pi} \ln A, \tag{15}$$

второе слагаемое содержит зависимость плотности энергии взаимодействия дисклинаций D_I и D_{II} от величины угла между ними:

$$w_\alpha = \frac{\omega C_1}{4\pi} \left[-\frac{1-5\nu}{3(1-2\nu)} + \cos \alpha \ln(1 + \cos \alpha) + (1 - \cos \alpha) \ln(\sin \alpha) \right]. \tag{16}$$

Таким образом, получены аналитические выражения (14), (15) и (16) для плотности энергии взаимодействия пересекающихся дисклинаций в неограниченной среде. Слагаемое (16) выражает зависимость плотности энергии взаимодействия от размера рассматриваемой области – с увеличением размера рассматриваемой области плотность энергии взаимодействия увеличивается по логарифмическому закону ($w_A \sim \ln A$ при $A \rightarrow +\infty$). В телах конечных размеров (частицы, вис커сы и др.) выражение (16) экранируется поверхностями тел, и плотность энергии w_A имеет конечное значение (см., например, аналогичные расчеты для энергии дисклинации в упругом шаре [41]). Второе слагаемое (16) показывает влияние угла между дисклинациями α на энергию парного взаимодействия и представляет основной интерес для данного исследования.

3. Результаты и обсуждение

Перейдем к анализу полученных выражений (5) и (7) для энергий парного взаимодействия пересекающихся дилатационных нитей L_I и L_{II} . Погонная энергии взаимодействия дефектов в зависимости от угла между ними представлена на рис. 2. Энергия взаимодействия $\bar{W}_z^{L_I-L_{II}}$ принимает наибольшее значение для углов $\alpha = 0, \pi$ и равняется погонной упругой энергии одной дилатационной нити с собственной деформацией $2\epsilon^*$. Погонная энергия принимает нулевое значение, когда линии дефектов пересекаются под прямым углом ($\alpha = \pi/2$). В этом вырожденном случае взаимодействие дефектов определяется полной энергией системы, представленной в (7). Таким образом, можно утверждать, что взаимодействие дилатационных нитей, пересекающих-

ся под прямым углом, полностью определяется их общей собственной деформацией в точке их пересечения, остальные участки не дают вклад в полную энергию взаимодействия. Заметим еще, что энергия парного взаимодействия в (7) равна удвоенной упругой энергии точечного дефекта с собственной трехосной деформацией ϵ^* .

Обратимся теперь к зависимостям плотности энергии взаимодействия пересекающихся клиновых дисклинаций. На рис. 3а представлены зависимости нормированной плотности энергии w_α от величины угла между ними α , построенные для различных значений коэффициента Пуассона среды $\nu = 0.1$ и 0.3 . Из рис. 3а видно, что плотности энергии принимают наименьшее значение ($\sim 0.6G\omega^2/(4\pi^2)$ для $\nu = 0.3$) в случае, когда оси дисклинаций пересекаются под прямым углом. Напротив, плотности энергии принимают наибольшее значение ($\sim 1.6G\omega^2/(4\pi^2)$ для $\nu = 0.3$) в случае, когда оси дисклинаций совпадают ($\alpha = 0, \pi$). Приведем здесь аналитические формулы для определения плотности энергии взаимодействия дисклинаций, пересекающихся под углами $\alpha = \pi/2$ и $0, \pi$, полученные из выражения (16):

$$w_{\alpha=\pi/2} = \frac{G\omega^2}{4\pi^2(1-\nu)} \left[-\frac{1-5\nu}{3(1-2\nu)} \right], \tag{17}$$

$$w_{\alpha=0, \pi} = \frac{G\omega^2}{4\pi^2(1-\nu)} \left[-\frac{1-5\nu}{3(1-2\nu)} + \ln 2 \right]. \tag{18}$$

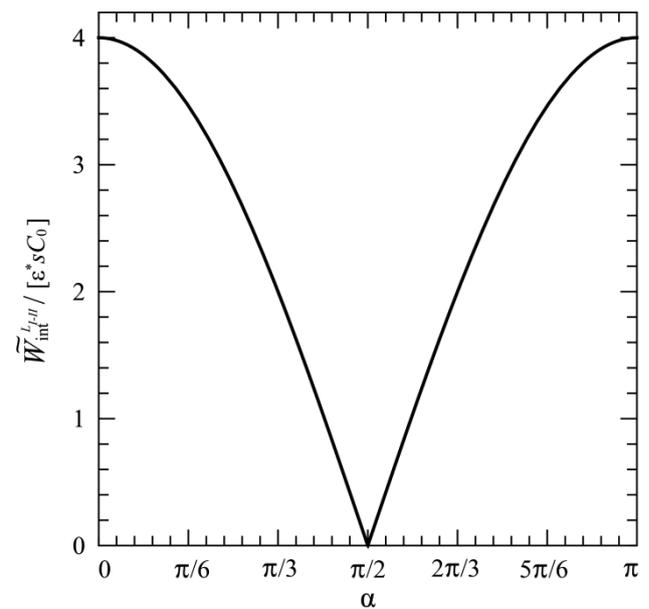


Рис. 2. Зависимость погонной энергии взаимодействия пересекающихся дилатационных нитей от угла пересечения линий дефектов α . Погонная энергии представлена в единицах $\epsilon^* s C_0$

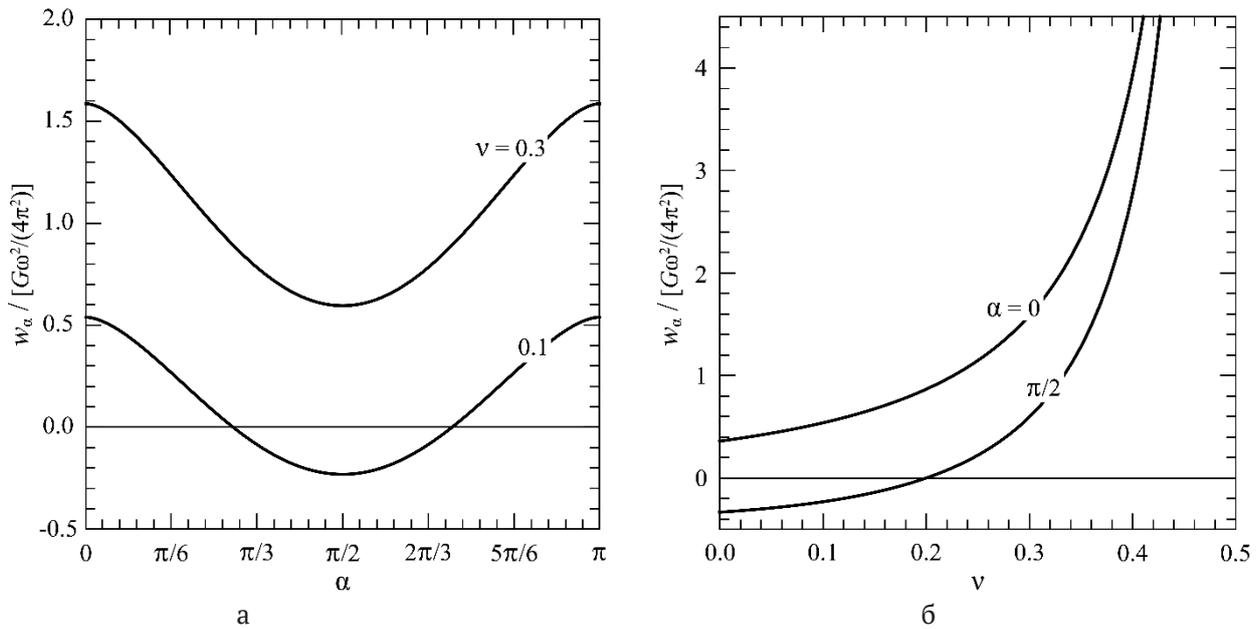


Рис. 3. Зависимости плотности энергии взаимодействия пересекающихся дисклинаций w_α : а) от угла пересечения осей дисклинаций α при $\nu = 0.1$ и 0.3 ; б) от коэффициента Пуассона среды ν при $\alpha = 0$ и $\pi/2$. Плотность энергии дана в единицах $G\omega^2/(4\pi^2)$

Выражение (18) также может быть использовано для определения независимой от R части плотности упругой энергии дисклинации мощностью 2ω .

Кроме этого, отметим, что согласно рис. 3а, большей плотностью энергии обладают дисклинации, расположенные в упругом пространстве с большим значением коэффициента Пуассона ν : с увеличением ν плотность энергии взаимодействия w_α возрастает. Обратимся к зависимостям плотности энергии взаимодействия дисклинаций w_α от коэффициента Пуассона среды ν ($0.0 < \nu < 0.5$), представленными на рис. 3б. В случае, когда оси дисклинаций совпадают ($\alpha = 0$ или π), плотность энергии взаимодействия всегда положительна. Напротив, в случае, когда оси дисклинаций пересекаются под прямым углом ($\alpha = \pi/2$), плотность энергии взаимодействия может принимать отрицательные значения. Значение коэффициента Пуассона, при котором плотность энергии меняет знак, определяется из выражения (17) и составляет 0.2. Это означает, что в средах с относительно низким значением коэффициента Пуассона дисклинация может расщепиться на две пересекающиеся дисклинации, тем самым понизив полную энергию системы. Подобные эффекты наблюдались экспериментально для случая трансляционного расщепления дисклинации, например, в декаэдрических частицах, содержащих одну клиновую положи-

тельную дисклинацию мощностью 0.128 рад: в процессе роста частиц зафиксировано расщепление дисклинации на две дисклинации, оси которых были параллельны [42].

4. Заключение

Таким образом, в работе представлен расчет энергий парного взаимодействия двух пересекающихся дефектов. В первой части работы определена погонная энергия пересекающихся дилатационных нитей в зависимости от угла между линиями дефектов. Показано, что энергия парного взаимодействия пересекающихся дилатационных нитей принимает конечное значение, полностью определяемое полями дефектов в окрестности точки пересечения их линий.

Во второй части работы энергия взаимодействия пересекающихся клиновых дисклинаций найдена в виде суммы двух слагаемых: первое слагаемое содержит логарифмическую особенность радиальной координаты, присущую упругим полям и энергиям дефектов дисклинационного типа, второе слагаемое показывает влияние угла между осями дисклинаций на энергию их взаимодействия. Последнее слагаемое подробно рассматривается в работе. В частности, показано, что дисклинации пересекающиеся под прямым углом обладают меньшей энергией взаимодействия, чем дисклинации оси которых сонаправлены. Кроме этого, показано, что энергия взаи-

модеиствия пересекающихся дисклинаций сильно зависит от свойств упругой среды, а именно от коэффициента Пуассона. Так, например, дисклинации в средах с большим значением коэффициента Пуассона обладают большей энергией парного взаимодействия. Энергия взаимодействия пересекающихся дисклинаций может принимать отрицательные значения в средах с относительно низким значением коэффициента Пуассона ($\nu < 0.2$). По всей видимости, это означает, что в средах с относительно низким значением коэффициента Пуассона существует возможность расщепления дисклинации на две пересекающиеся дисклинации, сопровождающегося уменьшением полной энергии. В заключение отметим, что полученные аналитические соотношения для энергии парного взаимодействия пересекающихся дилатационных нитей и дисклинаций представляют практическую ценность для дальнейшего исследования, в частности построения теоретической модели релаксации остаточных напряжений в икосаэдрических частицах, содержащих 6 пересекающихся клиновидных дисклинаций мощностью 0.128 рад, с учетом процессов сегрегации примесей на ядрах этих дисклинаций.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Martinez A. D., Fioretti A. N., Toberer E. S., Tamboli A. C. Synthesis, structure, and optoelectronic properties of II–IV–V 2 materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(23): 11418–11435. <https://doi.org/10.1039/C7TA00406K>
2. Zhou H., Xu J., Liu X., ... Fan T. Bio-inspired photonic materials: Prototypes and structural effect designs for applications in solar energy manipulation. *Advanced Functional Materials*. 2018;28(24): 1705309. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705309>
3. Shao L., Zhuo X., Wang J. Advanced plasmonic materials for dynamic color display. *Advanced Materials*. 2018;30(16): 1704338. <https://doi.org/10.1002/adma.201704338>
4. Matthews J. W., Blakeslee A. E. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations. *Journal of*

Crystal Growth. 1984;27: 118–125. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(74\)80055-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(74)80055-2)

5. Freund L. B., Suresh S. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge: Cambridge University Press; 2003. 803 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511754715>

6. Gutkin M. Yu., Kolesnikova A. L., Romanov A. E. Nanomechanics of stress relaxation in composite low-dimensional structures. *Encyclopedia of Continuum Mechanics*. 2020: 1778–1799. https://doi.org/10.1007/978-3-662-55771-6_161

7. Smirnov A. M., Kremleva A. V., Ivanov A. Yu., ... Romanov A. E. Stress-strain state and piezoelectric polarization in orthorhombic Ga₂O₃ thin films depending on growth orientation. *Materials and Design*. 2023;226: 111616. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111616>

8. Kukushkin S. A., Osipov A. V. A new mechanism of elastic energy relaxation in heteroepitaxy of monocrystalline films: Interaction of point defects and dilatation dipoles. *Mechanics of Solids*. 2013;48: 216–227. <https://doi.org/10.3103/S0025654413020143>

9. Ramdani R., Hounkpati V., Chen J., Ruterana P. Stress relaxation in III–V nitrides: investigation of metallic atoms interaction with the N-vacancy. *Europhysics Letters*. 2022;137(6): 66003. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/ac6067>

10. Gutkin M. Yu., Kolesnikova A. L., Romanov A. E. Misfit dislocations and other defects in thin films. *Materials Science and Engineering: A*. 1993;164(1-2): 433–437. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90707-L](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90707-L)

11. Bobylev S. V., Morozov N. F., Ovid'ko I. A., Semenov B. N., Sheinerman A. G. Misfit dislocation configurations at interphase boundaries between misoriented crystals in nanoscale film-substrate systems. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2012;32(1): 24–33.

12. Gutkin M. Yu., Kolesnikova A. L., Krasnitckii S. A., Romanov A. E., Shalkovskii A. G. Misfit dislocation loops in hollow core-shell nanoparticles. *Scripta Materialia*. 2014;83: 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.03.005>

13. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Bessolov V. N., Konenkova E. V., Panteleev V. N. Misfit dislocation locking and rotation during gallium nitride growth on SiC/Si substrates. *Physics of the Solid State*. 2017;59(4): 674–681. <https://doi.org/10.1134/S1063783417040114>

14. Krasnitckii S. A., Smirnov A. M., Gutkin M. Yu. Axial misfit stress relaxation in core-shell nanowires with polyhedral cores through the nucleation of misfit prismatic dislocation loops. *Journal of Materials Science*. 2020;55: 9198–9210. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04401-3>

15. Smirnov A. M., Krasnitckii S. A., Gutkin M. Yu. Generation of misfit dislocations in a core-shell

- nanowire near the edge of prismatic core. *Acta Materialia*. 2020;186: 494–510. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.018>
16. Smirnov A. M., Krasnitckii S. A., Rochas S. S., Gutkin M. Yu. Critical Conditions of Dislocation Generation in Core-Shell Nanowires: A Review. *Reviews on Advanced Materials and Technologies*. 2020;2(3): 19–43. <https://doi.org/10.17586/2687-0568-2020-2-3-19-4>
17. Smirnov A. M., Young E. C., Bougrov V. E., Speck J. S., Romanov A. E. Stress relaxation in semipolar and nonpolar III-nitride heterostructures by formation of misfit dislocations of various origin. *Journal of Applied Physics*. 2019;126(24): 245104. <https://doi.org/10.1063/1.5126195>
18. Sheinerman A. G., Gutkin M. Yu. Misfit disclinations and dislocation walls in a two-phase cylindrical composite. *Physica Status Solidi (a)*. 2001;184(2): 485–505. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200104\)184:2<485::AID-PSSA485>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200104)184:2<485::AID-PSSA485>3.0.CO;2-4)
19. Kolesnikova A. L., Ovidko I. A., Romanov A. E. Misfit disclination structures in nanocrystalline and polycrystalline films. *Solid State Phenomena*. 2002;87: 265–276. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.87.265>
20. Skiba N. V., Ovid'ko I. A., Sheinerman A. G. Misfit disclination dipoles in nanocrystalline films and coatings. *Physics of the Solid State*. 2009;51(2): 280–285. <https://doi.org/10.1134/S1063783409020127>
21. Telyatnik R. S., Osipov A. V., Kukushkin S. A. Pore- and delamination-induced mismatch strain relaxation and conditions for the formation of dislocations, cracks, and buckles in the epitaxial AlN (0001)/SiC/Si (111) heterostructure. *Physics of the Solid State*. 2015;57(1): 162–172. <https://doi.org/10.1134/S106378341501031X>
22. Argunova T. S., Gutkin M. Yu., Mokhov E. N., Kazarova O. P., Lim J. H., Shcheglov M. P. Prevention of AlN crystal from cracking on SiC substrates by evaporation of the substrates. *Physics of the Solid State*. 2015;57(12): 2473–2478. <https://doi.org/10.1134/S1063783415120057>
23. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Rozhavskaia M. M., Myasoedov A. V., Troshkov S. I., Lundin V. V., Sorokin L. M., Tsatsul'nikov A. F. Growth and structure of GaN layers on silicon carbide synthesized on a Si substrate by the substitution of atoms: a model of the formation of V-defects during the growth of GaN. *Physics of the Solid State*. 2015;57(9): 1899–1907. <https://doi.org/10.1134/S1063783415090218>
24. Schmidt V., McIntyre P. C., Gusele U. Morphological instability of misfit-strained core-shell nanowires. *Physical Review B*. 2008;77(23): 235302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235302>
25. Hofmeister H. Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2009;224(11): 528–538. <https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1034>
26. Ruditskiy A., Peng H. C., Xia Y. Shape-controlled metal nanocrystals for heterogeneous catalysis. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2016;7: 327–348. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-034503>
27. Romanov A. E., Kolesnikova A. L. Application of disclination concept to solid structures. *Progress in Materials Science*. 2009;54(6): 740–769. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.03.002>
28. Romanov A. E., Kolesnikova A. L. Elasticity boundary-value problems for straight wedge disclinations. A review on methods and results. *Reviews on Advanced Materials and Technologies*. 2021;3(1): 55–95. <https://doi.org/10.17586/2687-0568-2021-3-1-55-95>
29. Yasnikov I. S., Vikarchuk A. A. Voids in icosahedral small particles of an electrolytic metal. *JETP Letters*. 2006;83(1): 42–45. <https://doi.org/10.1134/S0021364006010103>
30. Huang J., Yan Y., Li X., Qiao X., Wu X., Li J., Shen R., Yang D., Zhang H. Unexpected Kirkendall effect in twinned icosahedral nanocrystals driven by strain gradient. *Nano Research*. 2020;13: 2641–2649. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2903-9>
31. Romanov A. E., Polonsky I. A., Gryaznov V. G., Nepijko S. A., Junghanns T., Vitrykhovski N. J. Voids and channels in pentagonal crystals. *Journal of Crystal Growth*. 1993;129(3-4): 691–698. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90505-Q](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90505-Q)
32. Gutkin M. Yu., Panpurin, S. N. Spontaneous formation and equilibrium distribution of cylindrical quantum dots in atomically inhomogeneous pentagonal nanowires. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2013;52(12): 1756–1769. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.808929>
33. Krasnitckii S. A., Gutkin M. Yu., Kolesnikova A. L., Romanov A. E. Formation of a pore as stress relaxation mechanism in decahedral small particles. *Letters on Materials*. 2022;12(2): 137–141. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-2-137-141>
34. Khramov A. S., Krasnitckii S. A., Smirnov A. M., Gutkin M. Yu. The void evolution kinetics driven by residual stress in icosahedral particles. *Materials Physics and Mechanics*. 2022;50(3): 401–409. https://doi.org/10.18149/MPM.5032022_4
35. Mura T. *Micromechanics of defects in solids*. Boston: Martinus Nijhoff Publishers; 1987. 587 p.
36. Kolesnikova A. L., Soroka R. M., Romanov A. E. Defects in the elastic continuum: classification, fields and physical analogies. *Materials Physics and Mechanics*. 2013;17(1): 71–91.
37. De Wit R. Partial disclinations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1972;5(5): 529–534. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/5/004>

38. Vladimirov V. I., Romanov A. E. *Disclinations in Crystals*. Leningrad: Izdatel'stvo Nauka; 1986. 224p.

39. Kolesnikova A. L., Gutkin M. Yi., Proskura A. V., Morozov N. F., Romanov A. E. Elastic fields of straight wedge disclinations axially piercing bodies with spherical free surfaces. *International Journal of Solids and Structures*. 2016;99: 82–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.06.029>

40. Prudnikov A. P., Brychkov I. A., Marichev O. I. *Integrals and series: special functions (Vol. 2)*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers; 1998. 740p.

41. Polonsky I. A., Romanov A. E., Gryaznov V. G., Kaprelov A. M. Disclination in an elastic sphere. *Philosophical Magazine A*. 1991;64(2): 281–287. <https://doi.org/10.1080/01418619108221185>

42. Mayoral A., Barron H., Estrada-Salas R., Vazquez-Duran A., Josй-Yacamбn M. Nanoparticle stability from the nano to the meso interval. *Nanoscale*. 2010;2(3): 335–342. <https://doi.org/10.1039/B9NR00287A>

Информация об авторах

Красницкий Станислав Андреевич, к. ф.-м. н., доцент Института перспективных систем передачи данных Университета ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4363-8242>

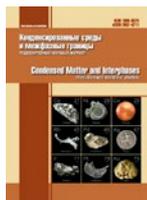
krasnitsky@inbox.ru

Смирнов Андрей Михайлович, к. ф.-м. н., доцент Института перспективных систем передачи данных Университета ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7962-6481>

smirnov.mech@gmail.com

Поступила в редакцию 21.09.2023; одобрена после рецензирования 28.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.52

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

Полуполярный GaN(11-22) на наноструктурированном Si(113): структура для снижения термических напряжений

В. Н. Бессолов[✉], Е. В. Коненкова, Т. А. Орлова, С. Н. Родин

ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

Аннотация

Сообщается о росте полуполярных GaN(11-22) слоев методом эпитаксии из металлоорганических соединений на нано-структурированной подложке NP-Si(113). Показано, что упругие деформированные структуры GaN(11-22)/NP-Si(113) при зарождении островкового слоя формируют нано-метровый “податливый” слой кремния на подложке, а упругие напряжения, обусловленные различием температурных коэффициентов GaN и Si в такой структуре, уменьшаются.

Ключевые слова: полуполярный нитрид галлия, наноструктурированный кремний, упругая и пластическая деформации структуры

Благодарности: Авторы благодарят В. К. Смирнова за предоставление наноструктурированных подложек Si(113), М. П. Щеглова, М. Е. Компана – за измерения.

Для цитирования: Бессолов В. Н., Коненкова Е. В., Орлова Т. А., Родин С. Н. Полуполярный GaN(11-22) на наноструктурированном Si(113): структура для снижения термических напряжений. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 514–519. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

For citation: Bessolov V. N., Konenkova E. V., Orlova T. A., Rodin S. N. Semi-polar GaN(11-22) on nanostructured Si(113): structure for reducing thermal stresses. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 514–519. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

✉ Бессолов Василий Николаевич, e-mail: bes@triat.ioffe.ru

© Бессолов В. Н., Коненкова Е. В., Орлова Т. А., Родин С. Н., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Полупроводниковые материалы широкозонных нитридов III группы (AlN, GaN) стали наиболее важными материалами для применения в излучателях и детекторах в видимом и ультрафиолетовом диапазоне спектра, а также в мощных электронных устройствах. Слои AlN, GaN в основном выращиваются на сапфировых, карбид кремниевых или кремниевых подложках. Кремниевая подложка более выгодна из-за ее низкой стоимости, высокой доступности и потенциальной интеграции нитрид галлиевой и кремниевой оптоэлектроники. Основными недостатками получения нитрида галлия на кремниевой подложке являются большое несоответствие кристаллических решеток (17 %) и различие в коэффициентах теплового расширения, которое вызывает растягивающее напряжение в слое при охлаждении от температуры роста до комнатной. В плоских слоях сильный изгиб и растрескивание слоя GaN проявляются при толщинах, превышающих 1 мкм [1]. Насколько нам известно, самый толстый слой GaN на Si подложке с применением огранки поверхности, был выращен без трещин с толщиной 19 мкм, с плотностью дислокаций $1.1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ [2].

В последние годы предложено для роста полуполярных слоев использовать структурированные поверхности Si(100) подложки в основном в виде линейных, прямоугольных, либо треугольных хребтов микронного и нано-микронного размеров. В этой технологии поверхность предварительно маскируют и обрабатывают в химическом травителе. Благодаря анизотропной скорости травления для различных кристаллографических направлений, можно оголить грань Si(111) и на структурированной Si(100) подложке вырастить слой GaN(10-11) [3], либо на структурированной Si(113) подложке получить GaN(11-22) слой [4]. Использование граней структурированной подложки для синтеза полуполярных структур отражено в ряде обзоров, например, [5, 6].

Для получения слоя полуполярной ориентации необходимо, чтобы угол между плоскостями грани зарождения и поверхностью подложки был равен углу между "с"-плоскостью GaN и целевой полуполярной плоскостью. Подложка Si(113) подходит для выращивания полуполярных GaN(11-22), поскольку угол между плоскостями Si(111) и поверхностью (113) кремниевой подложки близки к углам наклона полуполярной плоскости (11-22) к плоскости (0001).

При гетероэпитаксии GaN на кремниевой подложке основной проблемой эпитаксии является снижение упругой энергии, возникающей из-за несоответствия параметров решетки и различия коэффициентов температурного расширения, при этом следует сохранить низкую плотность дислокаций в слое.

Одним из перспективных технологических приемов, дающих возможность снизить упругие напряжения в слое GaN(0001), является использование «податливой» Si(111) подложки за счет организации пор в приповерхностном слое [7].

При гетероэпитаксии слоя GaN на подложке Si возможен рост упруго напряженных толстых эпитаксиальных слоев, если толщина подложки меньше, чем величина при которой произойдет её пластическая деформация [8]. В этом направлении было проведено несколько экспериментов, включая рост GaN на предварительно изготовленных кремниевых наномембранах [9] и на вытравленных с обратной стороны до толщины 10 мкм подложках Si [10]. Однако из-за трудностей обращения с наномембранами и тонкими подложками такой подход остается весьма сложным для получения эффективной «податливой» подложки. В наших экспериментах в качестве аналога «податливой» подложки использовался нано-размерный структурированный слой, который формировал полуполярный GaN(11-22) слой.

Данная работа посвящена снижению термических напряжений в полуполярных GaN(11-22) слоях при эпитаксии на нано-структурированных – NP-Si(113) подложках.

2. Экспериментальная часть

Эпитаксия полуполярного слоя проходила на наноструктурированной Si(113) подложке, у которой сформирована U-образная (рис. 1а) структура с периодом 30 нм, высотой наклонных нанохребтов 75 нм. Наномаска образуется в результате двухстадийного процесса, изложенного в [11]. Слои AlN и GaN на NP-Si(113) подложках были выращены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) на модифицированной установке EpiQuip с горизонтальным реактором аналогично [12]. Водород использовался в качестве несущего газа, а аммиак, триметилгаллий и триметилалюминий в качестве прекурсоров. Структуры были двух типов и состояли из буферного слоя AlN толщиной около 10 нм (рис. 1b) и, во-первых, островкового слоя GaN (рис. 1c) и,

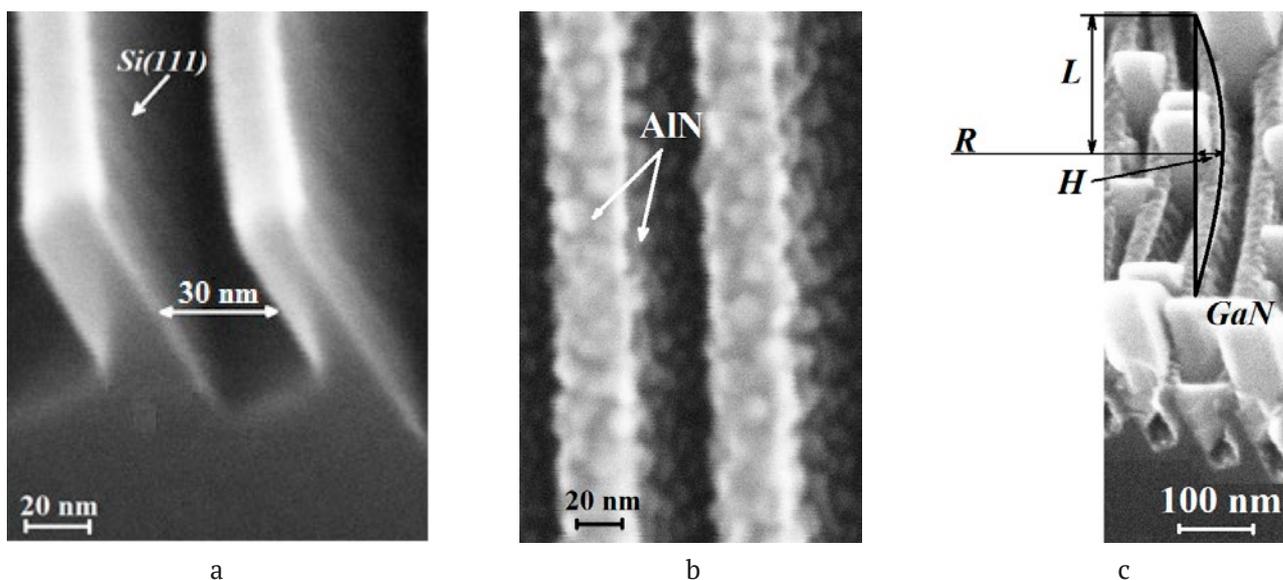


Рис. 1. РЭМ изображение скола NP-Si(113) подложки (а), подложки покрытой тонким слоем AlN (b) и островкового слоя GaN (c)

во-вторых, сплошного слоя GaN толщиной ~ 1 мкм. Рентгенодифракционный анализ показал, что сплошные структуры GaN(11-22)/NP-Si(113) имеют полуширину кривой рентгеновской дифракции $\omega_{\theta} \sim 30$ угл. мин.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) показала, что после роста буферного слоя AlN искажения поверхностного рисунка структуры не наблюдалось (рис. 1b), а после синтеза островкового слоя наблюдается деформация поверхностных хребтов Si.

Для оценки упругих напряжений структур со сплошным слоем измерялись спектры комбинационного рассеяния света в области фоновой моды $E_2(\text{high})$. Для GaN(11-22) линия $E_2(\text{high}) = 565.2 \text{ см}^{-1}$, а, как известно, для ненапряженной структуры положение $E_2(\text{high}) = 568 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии деформации растяжения GaN. Для слоев GaN(11-22) по выражению $\Delta\omega = K \cdot \sigma$, где $K = 4.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ оценивалась величина продольных упругих напряжений, которая оказалась равной -0.67 ГПа , в то время как подобная величина для слоя GaN, выращенного на плоской подложке Si(111), была -1.19 ГПа [12].

3. Результаты и их обсуждения

При гетероэпитаксии GaN на Si(111) величины упругих напряжений, которые возникают из-за несоответствия параметров решетки, существенно больше, чем величины термических напряжений. Мы положили, что в островковом слое отсутствует пластическая деформация и,

следовательно, поведение структурированной поверхности, которое определяли с помощью электронного микроскопа, будет определяться в основном различием постоянных решетки слоя и подложки. В сплошном GaN(11-22) слое толщиной 1 мкм произойдет пластическая деформация при температуре эпитаксии, и упругие напряжения, которые измеряли методом комбинационного рассеяния света, будут определяться термическими напряжениями.

В структуре с островковым слоем изгиб хребтов на поверхности NP-Si(113) однозначно свидетельствует о «податливости» структурируемой подложки. Дугообразный изгиб «хребта» (рис. 1c) позволил по формуле $R = \frac{L^2 + H^2}{2H}$, оценить радиус изгиба «податливого» Si слоя в направлении параллельно плоскости грани Si(111), опираясь на значения величин высоты дуги – H и половины длины хорды дуги – L (рис. 1c). Оказалось, что величина радиуса изгиба хребта около $R = 510 \text{ нм}$.

При эпитаксии гексагонального GaN на кубическом кремнии с толщиной около 400 мкм критическая толщина слоя, при котором происходит пластическая деформация будет невелика, поскольку даже при эпитаксии GaN на стандартной сапфировой подложке с тонким буферным слоем AlN она составляет около 29 \AA [13]. Мы полагаем, что для островков эта толщина несколько увеличивается, но в островках нет пластической деформации (рис. 2a). Упругие напряжения в слое GaN оказывают на грань подлож-

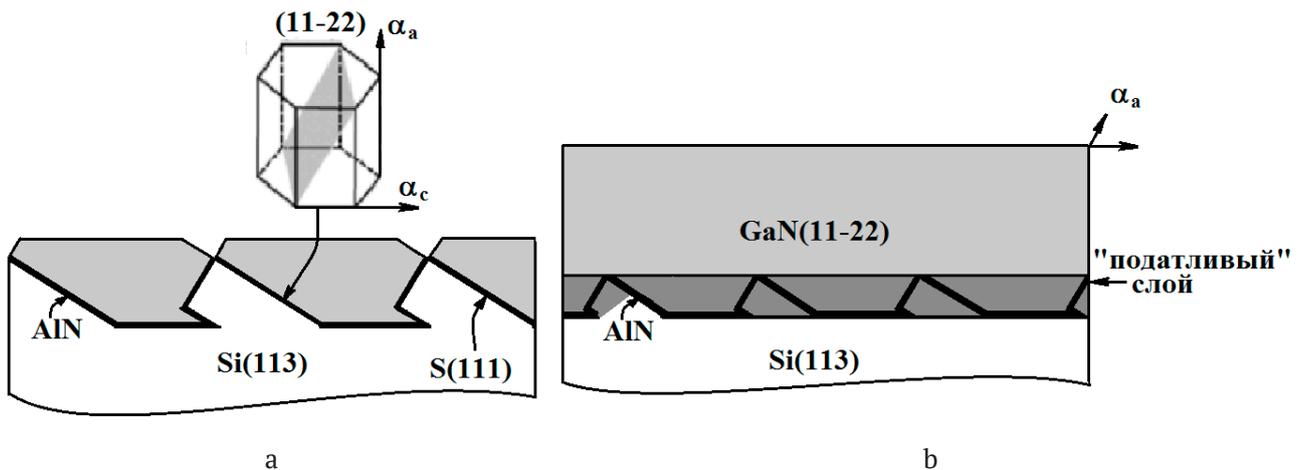


Рис. 2. Схематическое изображение роста слоев GaN(11-22) на NP-Si(113) подложке: а) островковый; б) сплошной

ки Si(111) изгибающий момент, который и приводит к искривлению хребта. Предполагая изотропное упругое поведение и пространственно-однородную двухосную деформацию несоответствия между GaN слоем и «податливым» слоем подложки можно вычислить кривизну $\kappa = 1/R$ из выражения [14, 15]:

$$\frac{1}{R} = 6m\epsilon_m \left(\frac{h}{h_s} \right) \left(\frac{1+h}{1+mh(4+6h+4h^2)+m^2h^4} \right), \quad (1)$$

где $m = \frac{M_f}{M_s}$, $h = \frac{h_f}{h_s} = 1$.

Тогда при величине $\epsilon = 0.17$, $E_{\text{GaN}} = 295$ ГПа и $\nu_{\text{GaN}} = 0.25$, и $E_{\text{Si}} = 165.5$ ГПа и $\nu_{\text{Si}} = 0.18$, величина $R =$ около 290 нм, что примерно в 2 раза меньше экспериментально определенной величины. Различие можно отнести к влиянию на радиус изгиба механических связей «податливого» слоя с остальной частью подложки.

При гетероэпитаксии сплошного GaN слоя величина возникающих при охлаждении упругих напряжений GaN(11-22)/NP-Si(113) структур зависит от различия коэффициентов термического расширения GaN и Si $\Delta\alpha = \alpha_{\text{GaN}} - \alpha_{\text{Si}}$. Коэффициенты термического расширения изотропной кремниевой подложки равен $\alpha_{\text{Si}} = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16], а коэффициенты термического расширения для анизотропного полуполярного GaN различаются в направлении осей: «а» – $\alpha_{\text{GaN(a)}}^1 = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и «с» – $\alpha_{\text{GaN(c)}}^1 = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [17]. Тогда, согласно выражению 2 [13], напряжения в направлении осей «а» и «с» будут иметь значения $\sigma_a = -0.78$ ГПа, $\sigma_c = -0.47$ ГПа:

$$\sigma_f = \frac{E_{\text{GaN}}}{1 - \nu_{\text{GaN}}} \frac{\Delta\alpha\Delta T}{1 + \frac{E_{\text{GaN}}(1 - \nu_{\text{Si}})h_{\text{GaN}}}{E_{\text{Si}}(1 - \nu_{\text{GaN}})H_{\text{Si}}}}, \quad (2)$$

где $\Delta T = 1000$ °C, $H = 400$ мкм, $h = 1$ мкм. При оценке напряжений для гетероструктуры со сплошным слоем играют существенную роль, во-первых, степень связи «податливого» слоя с объемной ее частью и, во-вторых, возможное влияние огранки поверхности кристаллизующегося слоя на величину термических напряжений, аналогично [18]. Величина термических напряжений, оцененная по выражению (2), удовлетворительно соответствует полученной методом КРС величине напряжений в структуре. Действительно, по данным КРС величина напряжений в слое GaN толщиной 1 мкм равна -0.67 ГПа, что соответствует эффективной величине коэффициента термического расширения для GaN(11-22).

При эпитаксии полуполярного слоя GaN(11-22) на нано-структурированной подложке NP-Si(113) в процессе образования островков происходит упругая деформация «податливого» приповерхностного слоя на нано-структурированной подложке Si(113), которая формирует «податливый» слой и снижает величину термической деформации полуполярного слоя (рис. 2б).

4. Заключение

Таким образом, обнаружено, что нано-структурированная подложка Si(113) на начальной стадии эпитаксии GaN(11-22) формирует «податливый» слой, который может снижать термические напряжения. Такой подход может быть по-

лезен для технологии интеграции структур на платформе GaN- на -Si.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье

Список литературы

1. Dadgar A. Sixteen years GaN on Si. *Physica Status Solidi (b)*. 2015;252(5): 1063–1068. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451656>

2. Tanaka A., Choi W., Chen R., Dayeh Sh. A. Si complies with GaN to overcome thermal mismatches for the heteroepitaxy of thick GaN on Si. *Advanced Materials*. 2017;29: 1702557. <https://doi.org/10.1002/adma.201702557>

3. Tanikawa T., Hikosaka T., Honda Y., Yamaguchi M., Sawaki N. Growth of semi-polar (11-22) GaN on a (113) Si substrate by selective MOVPE. *Physica Status Solidi (c)*. 2008;5: 2966–2968. <https://doi.org/10.1002/pssc.200779236>

4. Bai J., Yu X., Gong Y., Hou Y. N., Zhang Y., Wang T. Growth and characterization of semi-polar (11-22) GaN on patterned (113) Si substrates. *Semiconductor Science and Technology*. 2015;30: 065012. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/6/065012>

5. Li H., Zhang H., Song J., Li P., Nakamura Sh., DenBaars S. P. Toward heteroepitaxially grown semi-polar GaN laser diodes under electrically injected continuous-wave mode: From materials to lasers. *Applied Physics Reviews*. 2020;7: 041318. <https://doi.org/10.1063/5.0024236>

6. Wang T. Topical review: Development of overgrown semi-polar GaN for high efficiency green/yellow emission. *Semiconductor Science Technology*. 2016;31: 93003. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/9/093003>

7. Ishikawa H., Shimanaka K., Tokura F., Hayashi Y., Hara Y., Nakanishi M. MOCVD growth of GaN on porous silicon substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310: 4900–4903. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.08.030>

8. Lo Y. H. New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness. *Applied Physics Letters*. 1991;59(18): 2311–2313. <https://doi.org/10.1063/1.106053>

9. Wang K., Song Y., Zhang Y., Zhang Y., Cheng Z. Quality improvement of GaN Epi-layers grown with a strain-releasing scheme on suspended ultrathin Si

nanofilm substrate. *Nanoscale Research Letters*. 2022;17(1): 99. <https://doi.org/10.1186/s11671-022-03732-1>

10. Wang X., Wu A., Chen J., Wu Y., Zhu J., Yang H. Study of GaN growth on ultra-thin Si membranes. *Solid State Electron*. 2008;52(6): 986–989. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2008.01.026>

11. Smirnov V. K., Kibalov D. S., Orlov O. M., Graboshnikov V. V. Technology for nanoperiodic doping of a metal–oxide–semiconductor field–effect transistor channel using a self-forming wave-ordered structure. *Nanotechnology*. 2003;14(7): 709–715. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/304>

12. Бессолов В. Н., Компан М. Е., Коненкова Е. В. Родин С. Н. Деформация полуполярного и полярного нитрида галлия, синтезированного на подложке кремния. *Известия РАН, серия физическая*. 2022;86(7): 981–984. <https://doi.org/10.31857/S0367676522070109>

13. Kim Ch., Robinson I. K., Myoung J., Shim K., Yoo M. C., Kim K. Critical thickness of GaN thin films on sapphire (0001). *Applied Physics Letters*. 1996;69: 2358–2360. <https://doi.org/10.1063/1.117524>

14. Freund L. B., Floro J. A., Chason E. Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations. *Applied Physics Letters*. 1999;74: 1987–1989. <https://doi.org/10.1063/1.123722>

15. Krost A., Dadgar A., Strassburger G., Clos R. GaN-based epitaxy on silicon: stress measurements. *Physica Status Solidi (a)*. 2003;200(1): 26–35. <https://doi.org/10.1002/pssa.200303428>

16. Katona M., Speck J. S., Denbaars S. P. Effect of the nucleation layer on stress during cantilever epitaxy of GaN on Si (111). *Physica Status Solidi (a)*. 2002;194(2): 550–553. [https://doi.org/10.1002/1521-396x\(200212\)194:2<550::aid-pssa550>3.0.co;2-r](https://doi.org/10.1002/1521-396x(200212)194:2<550::aid-pssa550>3.0.co;2-r)

17. Wang K., Reeber R.R. Thermal expansion of GaN and AlN. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 1998;482: 863–868. <https://doi.org/10.1557/PROC-482-863>

18. Tanaka A., Choi W., Chen R., Dayeh Sh. A. Si complies with GaN to overcome thermal mismatches for the heteroepitaxy of thick GaN on Si. *Advanced Materials*. 2017;29(38): 1702557. <https://doi.org/10.1002/adma.201702557>

Информация об авторах

Бессолов Василий Николаевич, к. ф.-м. н., с. н. с., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7863-9494>
bes@triat.ioffe.ru

Коненкова Елена Васильевна, к. ф.-м. н., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5671-5422>

lena@triat.ioffe.ru

Орлова Татьяна Алексеевна, к. ф.-м. н., н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0007-8234-127X>

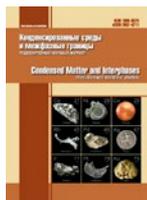
Shikina71@hotmail.com

Родин Сергей Николаевич, н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2236-8642>

s_rodin77@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023; одобрена после рецензирования 28.08.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 26.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.975

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11475>

Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов с градиентным химическим составом

В. О. Гридчин^{1-3✉}, Р. Р. Резник¹⁻⁴, К. П. Котляр¹, Д. А. Кириленко⁵, А. С. Драгунова⁶,
Н. В. Крыжановская⁶, Г. Э. Цырлин¹⁻⁵

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Университетская набережная, 7-9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук»,
ул. Хлопина, 8, к. 3, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

³ФГБОУН «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук»,
ул. Ивана Черных, 31-33, Санкт-Петербург 198095, Российская Федерация

⁴ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»,
Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург 197101, Российская Федерация

⁵ФГБНУ «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194064, Российская Федерация

⁶ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
ул. Союза Печатников, д. 16, наб., д. 123, лит. А, Санкт-Петербург 194100, Российская Федерация

Аннотация

В настоящее время значительный интерес для создания устройств разложения воды под действием солнечного света представляют тройные соединения InGaN. Однако основной трудностью в синтезе данной группы материалов является подверженность слоёв $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ фазовому распаду при x от 20 до 80 %. Одним из перспективных способов её решения могут являться нитевидные нанокристаллы. Целью данной работы является исследование структурных и оптических свойств нитевидных нанокристаллов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с градиентным содержанием x , находящемся внутри области фазового распада.

Нитевидные нанокристаллы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ выращивались на кремнии методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Структурные свойства нитевидных нанокристаллов исследуются методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Химический состав и оптические свойства нитевидных нанокристаллов оцениваются с помощью метода энергодисперсионного микроанализа и метода спектроскопии фотолюминесценции.

Впервые показано, что при использовании метода молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота возможно получение $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ нитевидных нанокристаллов, в которых доля In по отношению к Ga градиентно увеличивается от основания к вершине в диапазоне от 40 до 60 %. Полученные образцы демонстрируют фотолюминесценцию при комнатной температуре с максимумом вблизи 890 нм, что соответствует содержанию In около 62 % согласно модифицированному правилу Вегарда и результатам измерений химического состава с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Полученные результаты могут представлять интерес для создания устройств разложения воды под действием солнечного света и светоизлучающих устройств ближнего ИК-диапазона.

✉ Гридчин Владислав Олегович, e-mail: gridchinvo@gmail.com

© Гридчин В. О., Резник Р. Р., Котляр К. П., Кириленко Д. А., Драгунова А. С., Крыжановская Н. В., Цырлин Г. Э., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Ключевые слова: InGaN, структурные свойства, разрыв смешиваемости, молекулярно-пучковая эпитаксии, оптические свойства, фотолюминесценция, кремний

Источник финансирования: Синтез экспериментальных образцов и исследования их оптических свойств были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 23-79-00012. Морфологические свойства выращенных образцов были исследованы при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект тематики научных исследований №2019-1442 (код научной темы FSER-2020-0013). Структурные свойства выращенных образцов были исследованы при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках исследовательского гранта № 94033852.

Для цитирования: Гридчин В. О., Резник Р. Р., Котляр К. П., Кириленко Д. А., Драгунова А. С., Крыжановская Н. В., Цырлин Г. Э. Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов с градиентным химическим составом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 520–525. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11475>

For citation: Gridchin V. O., Reznik R. R., Kotlyar K. P., Kirilenko D. A., Dragunova A. S., Kryzhanoskaya N. V., Cirilin G. E. Structural and optical properties of composition-graded InGaN nanowires. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 520–525. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11475>

1. Введение

Одним из основных направлений развития современной полупроводниковой индустрии является создание устройств возобновляемых источников энергии, в частности устройств разложения воды под действием солнечного света. Среди большого количества материалов, используемых для создания фотоэлектрохимических ячеек устройств разложения воды, в настоящее время значительный интерес представляют тройные соединения $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (1–6). Это объясняется тем, что ширину запрещенной зоны $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ можно варьировать практически во всём спектре солнечного излучения (от 0.7 эВ для InN до 3.4 эВ для GaN) и, в том числе, подстраивать под энергию окислительно-восстановительного потенциала воды [1, 7]. Кроме того, тройные соединения $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ обладают высокой химической стабильностью и высокой каталитической активностью [1, 2, 8]. Однако основной трудностью в синтезе данной группы материалов является подверженность фазовому распаду $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при x от 20 до 80 %, что приводит к низкому кристаллическому и оптическому качеству выращиваемых структур [9, 10]. Одним из перспективных способов решения данной проблемы могут являться нитевидные нанокристаллы (ННК). Это объясняется тем, что ННК на основе тройных соединений менее подвержены фазовому распаду и могут быть выращены с заданным химическим составом [11–13]. Более того, ННК могут быть эпитаксиально выращены с высоким кристаллическим качеством на сильно-рассогласованных по параметрам решетки и температурным коэффициентам расширения по отношению к растущему материалу подложках, в том числе на кремнии [14, 15]. Тем не менее количество работ, посвященных выращиванию ННК $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с содержанием In внутри области фазового распада

методом молекулярно-пучковой эпитаксии на кремнии, довольно ограничено [16–21].

Данная работа посвящена исследованию структурных и оптических свойств нитевидных нанокристаллов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с содержанием x , находящемся внутри области фазового распада.

2. Экспериментальная часть

Образцы выращивались на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Riber Compact 12, оснащенной плазменным источником азота. Эксперименты проводились на подложках кремния диаметром 1/4 2" с кристаллографической ориентацией (111). Подложки загружались в ростовую камеру и отжигались при температуре 950 °C в течение 20 минут для термической очистки. Затем ростовая температура снижалась до 560 °C по значениям термодпары и поджигался источник плазмы азота. Мощность источника составляла 400 Вт. Поток азота составлял 0.4 см³/мин, что соответствовало давлению в ростовой камере $7.4 \cdot 10^{-6}$ Торр. После стабилизации давления в камере одновременно открывались заслонки источников Ga, In и Si. Поток Ga и In в эквивалентных давлению единицах («beam equivalent pressure») составляли $1 \cdot 10^{-7}$ Торр каждый. Температура источника кремния составляла 1350 °C. Образцы легировались кремнием для их дальнейшего использования в качестве анода фотоэлектрохимической ячейки. Время роста образцов составляло 20 ч 25 мин.

Морфология и структурные свойства образцов исследовались с помощью методов электронной микроскопии при использовании растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 25 фирмы Carl Zeiss и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100FTEM фирмы Jeol, оснащённого системой для энергодисперсионного микроанализа XFlash 6Ti30

фирмы Bruker. Исследования оптических свойств образцов выполнялись на уникальной научной установке «Комплексный оптоэлектронный стенд НИУ ВШЭ-Санкт-Петербург» с помощью метода спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре и использовании He-Cd лазера (325 нм) мощностью накачки 6.5 мВ. Сигнал ФЛ от образцов детектировался с использованием монохроматора Sol instruments MS5204i и кремниевого фотодетектора.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а-в представлены типичные РЭМ изображения выращенных InGaN нитевидных нанокристаллов. Результаты РЭМ измерений показывают, что ННК формировались в несколько стадий. На первой, вблизи поверхности подложки были сформированы нанотрубки. Их высота составила 560 нм, диаметр ~ 50 нм (рис. 1в). Выше сформированы ННК с диаметром от 100 до 200 нм. Увеличение диаметра ННК по сравнению с диаметром нанотрубок свидетельствует о локальном увеличении соотношения III/V.

Поскольку ростовая температура в нашем случае находится вблизи термической диссоциации InN в вакууме [22–24], формирование нанотрубок предположительно связано с восходящей диффузией In внутри наноструктур, которая, в свою очередь, может приводить к локальному увеличению соотношения III/V выше нанотрубок [21, 25, 26]. Высота ННК составила 2–2.5 мкм. Средняя плотность ННК равняется $1.1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (рис. 1б).

Исследования внутренней структуры и химического состава образцов показали, что содержание In по отношению к Ga в нанотрубках составляет около 20 %. Кристаллическая структура нанотрубок вюрцитного типа. В свою очередь, содержание In в ННК, сформированных выше нанотрубок находится в диапазоне от 40 до 60 % (рис. 2а-г). Более того, у основания и в середине ННК (рис. 2а-в) наблюдается спонтанно-сформированная структура «ядро-оболочка» с x в «ядрах» ННК 40-50 % и в «оболочках» от 0 до 5 %. При этом в вершинах ННК доля In по отношению к Ga достигает 60 %. Диаметр «ядер» вдоль ННК увеличивается от 60 до 120 нм при со-

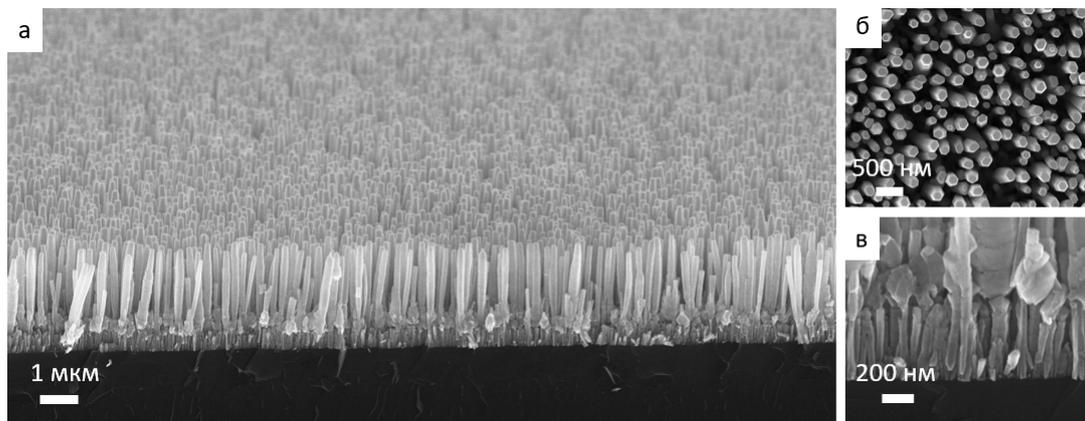


Рис. 1. Типичные РЭМ изображения от выращенных ННК в изометрии (а) и в виде сверху (б). Типичное РЭМ изображение нанотрубок в изометрии (в)

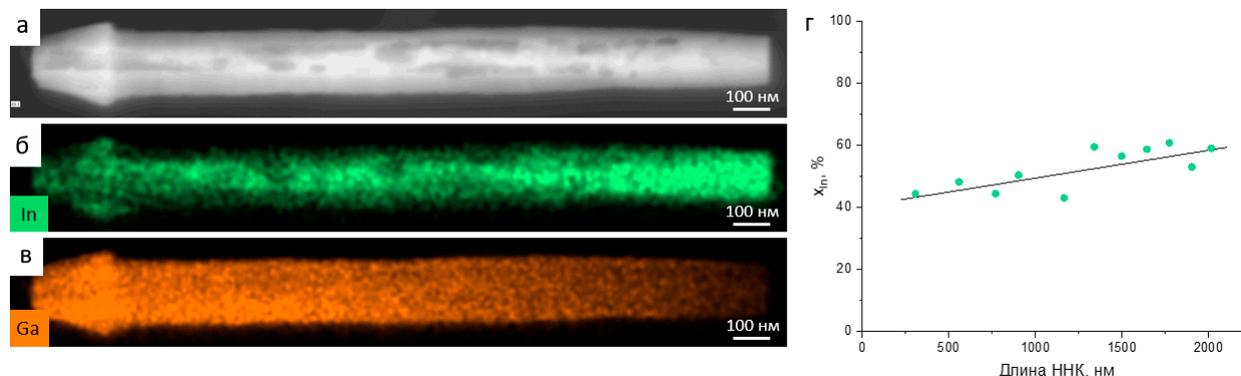


Рис. 2. Типичное ПЭМ изображение ННК (а); распределение Ga (б) и In внутри ННК (в); график распределения In по отношению к Ga вдоль ННК, полученный с помощью энергодисперсионного микроанализа (г)

ответствующем уменьшении диаметра «оболочек», что, по-видимому, связано с увеличением содержания In в ННК.

Образцы демонстрируют фотолюминесценцию при комнатной температуре в диапазоне от 450 до 1000 нм (рис. 3). Максимум ФЛ находится вблизи 890 нм. Как было показано ранее, содержание In в InGaN в диапазоне от 0 до 50 % можно с хорошей точностью оценить с помощью спектров фотолюминесценции [13,16,27,28] по модифицированному правилу Вегарда с параметром изгиба b равным 1.43 эВ: $E_g = xE_g^{\text{InN}} + (1-x)E_g^{\text{GaN}} - bx(1-x)$, где E_g^{InN} и E_g^{GaN} – ширины запрещенных зон InN и GaN (0.7 и 3.4 эВ соответственно), x – содержание In в InGaN, b – параметр изгиба, равный 1.43 эВ. Применяя данное правило к спектру ФЛ от выращенных ННК (рис. 3), максимуму излучения должен соответствовать InGaN с содержанием In 62 %, что согласуется с химическим составом в вершинах ННК, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Таким образом, наблюдаемый максимум ФЛ связан с излучением от вершин ННК. В то же время, на спектре наблюдаются относительно низкоинтенсивные области ФЛ в диапазоне от 500 до 700 нм, которые, по-видимому, связаны с излучением низкосоставных областей ННК.

4. Заключение

В работе были исследованы структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов с градиентным химическим составом. Показано, что при относительно высоких ростовых температурах по значениям термопары (580 °C) ННК могут формироваться в несколько этапов, которые состоят из образования нанотрубок, и роста ННК выше. Результаты ПЭМ измерений показали, что содержание In вдоль ННК увеличивается от 40 до 60 %. Выращенные нитевидные нанокристаллы демонстрируют фотолюминесценцию с максимумом вблизи 890 нм, что соответствует содержанию In около 62 % согласно модифицированному правилу Вегарда с параметром изгиба b равным 1.43 эВ. Полученные результаты могут представлять практический интерес для создания устройств разложения воды под действием солнечного света и светоизлучающих устройств ближнего ИК-диапазона.

Заявленный вклад авторов

Гридчин В. О. – выращивание образцов, анализ результатов, написание текста, итоговые вы-

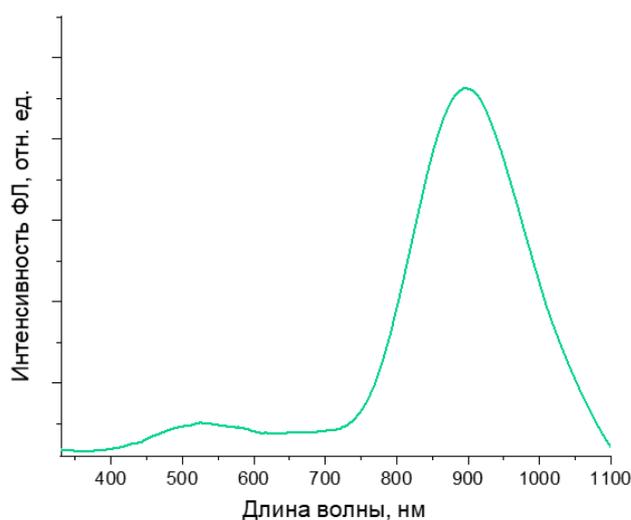


Рис. 3. Типичный спектр ФЛ при комнатной температуре от выращенных ННК

воды. Резник Р. Р. – выращивание образцов. Котляр К. П. – измерения образцов с помощью методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Кириленко Д. А. – измерения образцов с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Драгунова А. С. – измерения образцов с помощью метода спектроскопии фотолюминесценции. Крыжановская Н. В. – измерения образцов с помощью метода спектроскопии фотолюминесценции. Цырлин Г. Э. – постановка задачи, руководство.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Yang J., Liu Q., Zhao Z., Yuan Y., Redko R., Li S., Gao F. Hydrogen production strategy and research progress of photoelectro-chemical water splitting by InGaN nanorods. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.061>
2. Tijent F. Z., Voss P., Faqir M. Recent advances in InGaN nanowires for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting. *Materials Today Energy*. 2023;33: 101275. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101275>
3. Vanka S., Zhou B., Awni R. A., ... Mi Z. InGaN/Si double-junction photocathode for unassisted solar water splitting. *ACS Energy Letters*. 2020;5(12): 3741–3751. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c01583>

4. Lin J., Wang W., Li G. Modulating surface/interface structure of emerging InGaN nanowires for efficient photoelectrochemical water splitting. *Advanced Functional Materials*. 2020;30(52): 2005677. <https://doi.org/10.1002/adfm.202005677>
5. Lin J., Zhang Z., Chai J., ... Li. G. Highly efficient InGaN nanorods photoelectrode by constructing Z-scheme charge transfer system for unbiased water splitting. *Small*. 2021;17(3): 2006666. <https://doi.org/10.1002/sml.202006666>
6. Chen H., Wang P., Wang X., ... Nötzel R. 3D InGaN nanowire arrays on oblique pyramid-textured Si (311) for light trapping and solar water splitting enhancement. *Nano Energy*. 2021;83:105768. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105768>
7. Morkoç H. *Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth*. Vol. 1. John Wiley & Sons; 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527628438>
8. Hwang Y. J., Wu C. H., Hahn C., Jeong H. E., Yang P. Si/InGaN core/shell hierarchical nanowire arrays and their photoelectrochemical properties. *Nano Letters*. 2012;12(3): 1678–1682. <https://doi.org/10.1021/nl3001138>
9. Ho I., Stringfellow G. Solid phase immiscibility in GaInN. *Applied Physics Letters*. 1996;69(18): 2701–2703. <https://doi.org/10.1063/1.117683>
10. Karpov S. Strategies for creating efficient, beautiful whites. *Compound Semiconductor*. 2015; 44–47. Available at: https://compoundsemiconductor.net/article/96572/Strategies_For_Creating_Efficient_Beautiful_Whites/feature
11. Dubrovskii V. G. Liquid-solid and vapor-solid distributions of vapor-liquid-solid III-V ternary nanowires. *Physical Review Materials*. 2023;7(9): 096001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.096001>
12. Kuykendall T., Ulrich P., Aloni S., Yang P. Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach. *Nature Materials*. 2007;6(12): 951–956. <https://doi.org/10.1038/nmat2037>
13. Roche E., Andre Y., Avit G., ... Trassoudaine A.. Circumventing the miscibility gap in InGaN nanowires emitting from blue to red. *Nanotechnology*. 2018;29(46): 465602. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaddc1>
14. Dubrovskii V., Cirilin G., Ustinov V. Semiconductor nanowhiskers: synthesis, properties, and applications. *Semiconductors*. 2009;43(12): 1539–1584. <https://doi.org/10.1134/S106378260912001X>
15. Consonni V. Self-induced growth of GaN nanowires by molecular beam epitaxy: A critical review of the formation mechanisms. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*. 2013;7(10): 699–712. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307237>
16. Gridchin V. O., Kotlyar K. P., ... Cirilin G. G. Multi-colour light emission from InGaN nanowires monolithically grown on Si substrate by MBE. *Nanotechnology*. 2021;32(33): 335604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac0027>
17. Chen H., Wang P., Ye H., ... Nötzel R. Vertically aligned InGaN nanowire arrays on pyramid textured Si (1 0 0): A 3D arrayed light trapping structure for photoelectrocatalytic water splitting. *Chemical Engineering Journal*. 2021;406: 126757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126757>
18. Pan X., Hong H., Deng R., Luo M., Nötzel R. In desorption in InGaN nanowire growth on Si generates a unique light emitter: from In-Rich InGaN to the intermediate core-shell InGaN to pure GaN. *Crystal Growth & Design*. 2023;23(8): 6130–6135. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00622>
19. Gridchin V. O., Reznik R. R., Kotlyar K. P., ... Cirilin G. E. MBE growth of InGaN nanowires on SiC/Si (111) and Si (111) substrates. *Technical Physics Letters*. 2022;48(14): 24–25. <https://doi.org/10.21883/TPL.2022.14.52105.18894>
20. Lu Y. J., Wang C. Y., Kim J., ... Gwo S. All-color plasmonic nanolasers with ultralow thresholds: auto-tuning mechanism for single-mode lasing. *Nano Letters*. 2014;14(8): 4381–4388. <https://doi.org/10.1021/nl501273u>
21. Morassi M., Largeau L., Oehler F., ... Gogneau N. Morphology tailoring and growth mechanism of Indium-rich InGaN/GaN axial nanowire heterostructures by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Crystal Growth & Design*. 2018;18(4): 2545–2554. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00150>
22. Calleja E., Ristić J., Fernández-Garrido S., ... Sánchez B. Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks. *Physica Status Solidi (b)*. 2007;244(8): 2816–2837. <https://doi.org/10.1002/pssb.200675628>
23. Koblmüller G., Gallinat C., Speck J. Surface kinetics and thermal instability of N-face InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 2007;101(8): 083516. <https://doi.org/10.1063/1.2718884>
24. Casallas-Moreno Y., Gallardo-Hernández S., Yee-Rendón C., ... López-López M. Growth mechanism and properties of self-assembled InGaN nanocolumns on Al-covered Si (111) substrates by PA-MBE. *Materials*. 2019;12(19): 3203. <https://doi.org/10.3390/ma12193203>
25. Gridchin V., Dragunova A., Kotlyar K., ... Cirilin G. E. Morphology transformation of InGaN nanowires grown on Si substrate by PA-MBE. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;2086(1): 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012013>
26. Zhang X., Haas B., Rouvière J. L., Robin E., Daudin B. Growth mechanism of InGaN nano-umbrellas. *Nanotechnology*. 2016;27(45): 455603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/45/455603>

27. Orsal G., El Gmili Y., Fressengeas N., ... Salvestrini J. P. Bandgap energy bowing parameter of strained and relaxed InGaN layers. *Optical Materials Express*. 2014;4(5): 1030–1041. <https://doi.org/10.1364/OME.4.001030>

28. Tourbot G., Bougerol C., Grenier A., ... Daudin B. Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE. *Nanotechnology*. 2011;22(7): 075601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/7/075601>

Информация об авторах

Гридчин Владислав Олегович, к. ф.-м. н., м. н. с., Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6522-3673>
gridchinfo@gmail.com

Резник Родион Романович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1420-7515>
moment92@mail.ru

Котляр Константин Павлович, к. ф.-м. н., м. н. с., Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0305-0156>
konstantin21kt@gmail.com

Кириленко Демид Александрович, д. ф.-м. н., н. с., Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1571-209X>
info.unifel@yandex.ru

Драгунова Анна Сергеевна, м. н. с., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0181-0262>
oliandra@gmail.com

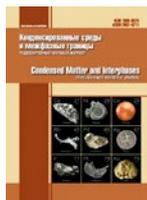
Крыжановская Наталья Владимировна, д. ф.-м. н., заведующая лабораторией, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4945-9803>
nataliakryzh@gmail.com

Цырлин Георгий Эрнстович, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук; Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>
cirlin.beam@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 27.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.975

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11474>

Подтверждение методом картирования тока, наведенного электронным пучком, самопроизвольного легирования GaN нитевидных нанокристаллов из вицинальной подложки SiC/Si

Р. Р. Резник^{1-3✉}, В. О. Гридчин¹⁻³, К. П. Котляр¹⁻³, В. В. Неплох², А. В. Осипов⁴,
С. А. Кукушкин⁴, О. Saket⁵, М. Tchernycheva⁵, Г. Э. Цырлин¹⁻³

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Университетская набережная, 7-9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

²ФГБОУ ВОИ «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук»,
ул. Хлопина, 8, к. 3, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

³ФГБОУН «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук»,
ул. Ивана Черных, 31-33, Санкт-Петербург 198095, Российская Федерация

⁴ФГБУН «Институт Проблем Машиноведения Российской академии наук»,
Большой проспект В.О, 61, Санкт-Петербург 199178, Российская Федерация

⁵Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), Univ. Paris-Saclay,
10 Boulevard Thomas, Gobert, Palaiseau 91120, Франция

Аннотация

Данная работа посвящена подтверждению спонтанного легирования GaN нитевидных нанокристаллов, выращенных на вицинальных гибридных подложках SiC/Si, методом картирования тока, наведенного электронным пучком. Нитевидные нанокристаллы (ННК) GaN выращивались на сингулярных и вицинальных подложках SiC/Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Морфологические свойства нитевидных нанокристаллов исследуются методами растровой электронной микроскопии. Электрофизические свойства выращенных наноструктур исследуются методом картирования тока, наведенного электронным пучком.

Методом картирования тока, наведенного электронным пучком, нами было подтверждено спонтанное легирование GaN ННК, выращенных на вицинальных пластинах SiC/Si. В свою очередь, было показано, что выращенные на сингулярных подложках SiC/Si GaN ННК не демонстрирует сигнала наведенного тока, что указывает на отсутствие легирования в таком ННК.

Ключевые слова: полупроводники, GaN, нитевидные нанокристаллы, молекулярно-пучковая эпитаксия, спонтанное легирование, кремний, карбид кремния, метод наведенного тока

Источник финансирования: синтез экспериментальных образцов был выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 23-79-00012. Исследования морфологических свойств выращенных образцов были выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (FSRM 2023-0007). Исследования электрофизических свойств выращенных образцов были выполнены при финансовой поддержке проекта РНС KOLMOGOROV № 43784UJ (2019).

✉ Резник Родион Романович, e-mail: moment92@mail.ru

© Резник Р. Р., Гридчин В. О., Котляр К. П., Неплох В. В., Осипов А. В., Кукушкин С. А., Saket О., Tchernycheva М., Цырлин Г. Э., 2023



Для цитирования: Резник Р. Р., Гридчин В. О., Котляр К. П., Неплох В. В., Осипов А. В., Кукушкин С. А., Saket O., Tchernycheva M., Цырлин Г. Э. Подтверждение методом картирования тока, наведенного электронным пучком, самопроизвольного легирования GaN нитевидных нанокристаллов из вицинальной подложки SiC/Si. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 526–531. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11474>

For citation: Reznik R. R., Gridchin V. O., Kotlyar K. P., Neploh V. V., Osipov A. V., Kukushkin S. A., Saket O., Tchernycheva M., Cirilin G. E. Confirmation of spontaneous doping of GaN nanowires grown on vicinal SiC/Si substrate by electron beam induced current mapping. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 526–531. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11474>

1. Введение

В наши дни широкозонные полупроводниковые наноструктуры на основе нитридных соединений привлекают повышенный интерес исследователей благодаря своим уникальным оптическим, электрофизическим, транспортным и другим свойствам [1–3]. Нитридные наноструктуры уже являются основой для создания ряда приложений, таких как светодиоды, солнечные элементы, транзисторы, источники одиночных фотонов и др. [4–7]. Современные методы формирования полупроводниковых наноструктур позволяют выращивать двумерные, одномерные и нульмерные объекты на основе нитридных соединений, а также их комбинации [8–11]. Одним из наиболее распространённых методов роста таких наноструктур является метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Преимущества этого метода заключаются в поддержании сверхвысокого уровня вакуума в ростовой камере, малой скорости роста, строгом контроле ростовых процессов и, как следствие, росте наноструктур высокого кристаллографического и оптического качества [12–14]. Важно отметить, что создание непланарных нитридных наноструктур, например, нитевидных нанокристаллов (ННК), в ряде случаев позволяет увеличить эффективность приборов или создавать приборы нового поколения [15, 16]. Более того, рост наноструктур в форме ННК позволяет решить проблему интеграции нитридных соединений с рассогласованными подложками [17, 18]. Тем не менее в большинстве случаев для создания приложений на основе нитридных ННК необходимо формировать участки наноструктур *p* и/или *n* типов проводимости для возможности создания контактов к ННК или образования *p-n* переходов. Для получения эффективных приборов необходимо учитывать все механизмы легирования полупроводниковых наноструктур. Как нами было показано ранее, подложка, на которой происходит рост, также может влиять на тип и уровень легирования ННК [19]. В этой работе мы продемонстрировали принципиальную возможность роста GaN ННК на сингулярных и вицинальных

гибридных подложках Si с тонким слоем SiC на поверхности, благодаря результатам оптических исследований обнаружили эффект спонтанного легирования выращенных на вицинальных подложках GaN ННК атомами Si и описали механизм легирования GaN ННК атомами Si из слоя SiC. Стоит отметить, что уровень легирования ННК оказался выше уровня растворимости Si в GaN, что открывает перспективы создания новых приложений на основе этого материала.

Данная работа посвящена подтверждению спонтанного легирования GaN ННК, выращенных на вицинальных гибридных подложках SiC/Si, методом картирования тока, наведенного электронным пучком (методом наведённого тока).

2. Экспериментальная часть

Рост GaN ННК был выполнен с помощью установки МПЭ Riber Compact 12, оснащённой эффузионным источником Ga и плазменным источником азота. В качестве подложек использовались сингулярные и вицинальные пластины Si(111) с тонким буферным слоем SiC. Технология роста GaN ННК на подложках SiC/Si подробно описана в работе [19]. Условия роста для всех образцов были идентичны. На первом этапе подложку помещали в ростовую камеру и увеличивали температуру подложки до 950 °C для термической очистки поверхности. После выдержки подложки при высокой температуре в течение 20 минут температуру подложки понижали до ростовой температуры – 870 °C. На следующем этапе инициировалась плазма азота при мощности источника 520 Вт, а поток N⁺ устанавливается на уровне 1.5 scam. Затем открывался источник Ga для роста GaN ННК на поверхности подложки. Общее время роста GaN ННК составляло 16 часов. Поток Ga из источника соответствовал давлению $1.6 \cdot 10^{-7}$ согласно предварительным калибровкам с помощью датчика Баярда–Альперта.

Изменения морфологии поверхности регистрировались *in situ* методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО), который указывал на вюрцитную кристаллографическую фазу растущих наноструктур. Морфоло-

гические свойства выращенных наноструктур и карты наведённого тока были исследованы при комнатной температуре с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi SU8000, оборудованного приставкой Gatan DigiScan для картирования тока, наведенного электронным пучком. Контакт с выращенными наноструктурами осуществлялся с помощью микроманипуляторов (зондов), подключенных к малому шумящему предусилителю тока SR570. Методика измерений методом наведённого тока подробно описана в работе [20].

3. Результаты и обсуждение

GaN ННК сформировались в направлении (111) на сингулярной подложке SiC/Si и на ровной поверхности вицинальной подложки SiC/Si, однако на склонах вицинальной подложки ННК сформировались и в другом направлении. Средняя высота GaN ННК составила 1.5 мкм, а средний диаметр ННК – 300 нм.

Легирование GaN ННК, выращенных на вицинальных подложках SiC/Si, было напрямую подтверждено методом картирования тока, наведенного электронным пучком. В эксперименте по методу наведённого тока вольфрамовый зонд контактирует с верхней частью GaN ННК, что приводит к появлению встроенного поля вблизи контакта зонда с ННК в связи с образованием барьера Шоттки на интерфейсе вольфрам/GaN. Это встроенное электрическое поле эффективно раз-

деляет электронно-дырочные пары, генерируемые электронным пучком, таким образом, сигнал наведённого тока может быть зарегистрирован внешним измерительным контуром, подключенным к зондам. Более того, уровень легирования GaN ННК может быть оценен через размер области пространственного заряда (ОПЗ), отображаемый на картах наведённого тока как плато на профиле сигнала [21]. При исследовании ННК, удельное сопротивление которых велико из-за отсутствия легирования, величина поля барьера Шоттки низкая и, соответственно, размер ОПЗ большой, так что электронно-дырочные пары не могут быть эффективно разделены во встроенном поле, что в совокупности с высоким сопротивлением ННК приводит к очень малому измеряемому значению сигнала наведённого тока.

Типичное РЭМ изображение с исследовательским зондом и характерная карта наведённого тока для GaN ННК, выращенного на вицинальной подложке SiC/Si, приведена на рис. 1а и 1б соответственно. На рис. 1а видно, что зонд касается вершины GaN ННК. Как видно из рис. 1б, выращенный на вицинальной подложке SiC/Si GaN ННК демонстрирует ясно различимую область сигнала наведённого тока вблизи интерфейса зонд/ННК, что указывает на крайне высокую степень легирования ННК.

Противоположная картина наблюдается для GaN ННК, выращенных на сингулярных подложках SiC/Si. На рис. 2а и 2б приведены типичное

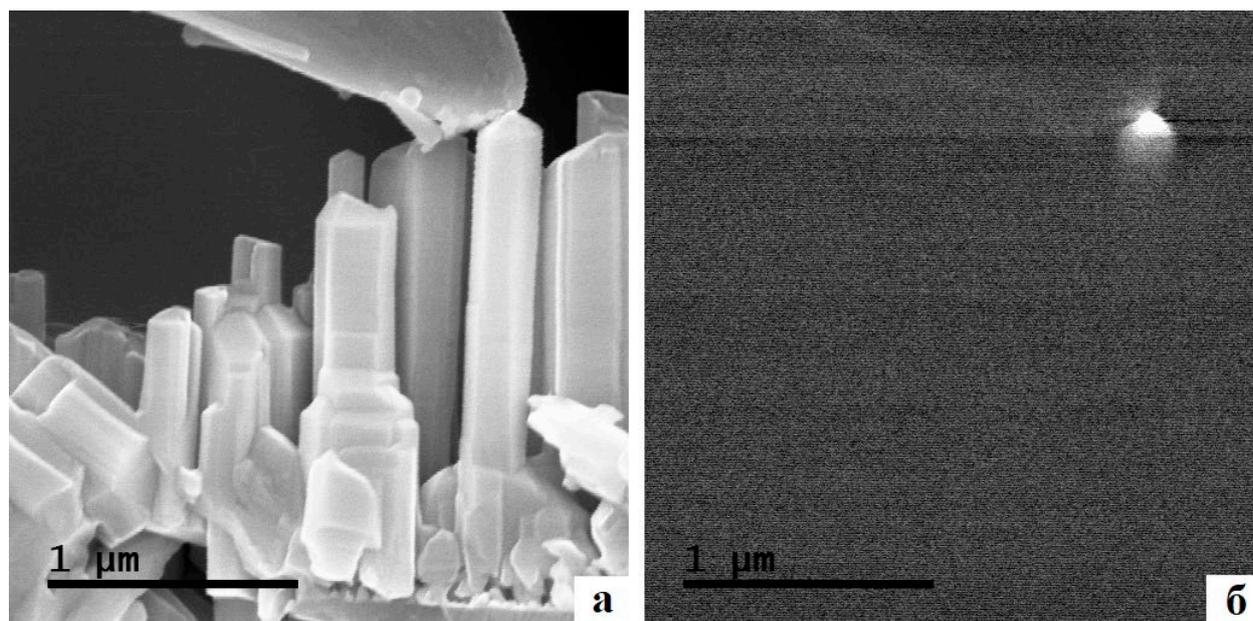


Рис. 1. Типичное РЭМ изображение с исследовательским зондом (а) и характерная карта наведённого тока для GaN ННК, выращенного на вицинальной подложке SiC/Si (б)

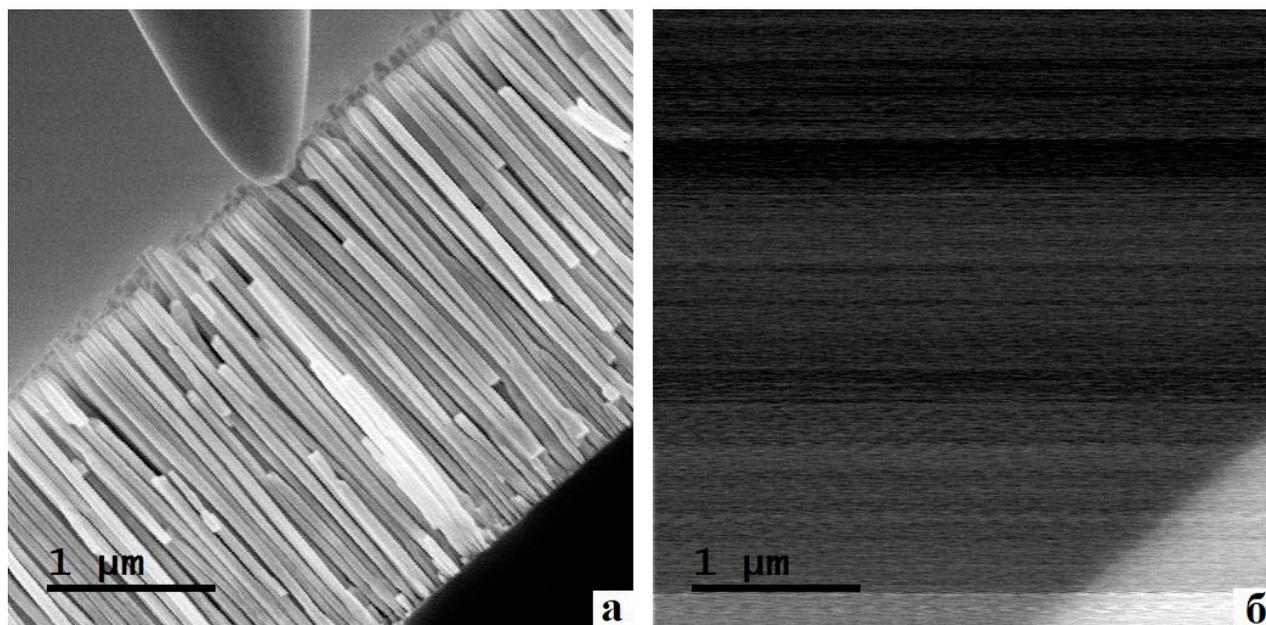


Рис. 2. Типичное РЭМ изображение с исследовательским зондом (а) и характерная карта наведённого тока для GaN ННК, выращенного на сингулярной подложке SiC/Si (б)

РЭМ изображение с исследовательским зондом и характерная карта наведённого тока для такого ННК. Как видно из рисунков, выращенный на сингулярной подложке GaN ННК не демонстрирует сигнала наведённого тока, что указывает на отсутствие легирования в таком ННК.

4. Заключение

Таким образом, методом картирования тока, наведенного электронным пучком, нами было подтверждено спонтанное легирование GaN ННК, выращенных на вицинальных пластинах SiC/Si. В свою очередь, было показано, что выращенные на сингулярных подложках SiC/Si GaN ННК не демонстрирует сигнала наведённого тока, что указывает на отсутствие легирования в таком ННК.

Заявленный вклад авторов

Резник Р. Р. – выращивание образцов, планирование эксперимента, написание текста, итоговые выводы. Гридчин В. О. – выращивание образцов. Котляр К. П. – измерения образцов с помощью РЭМ. Неплох В. В. – анализ полученных результатов. Осипов А. В. – изготовление подложек для роста. Кукушкин С. А. – изготовление подложек для роста. Saket O. – исследование электрофизических свойств образцов. Tchernycheva M. – исследование электрофизических свойств образцов, анализ результатов. Цырлин Г. Э. – планирование экспериментов, анализ результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kente T., Mhlanga S. D. Gallium nitride nanostructures: Synthesis, characterization and applications. *Journal of Crystal Growth*. 2016;444: 55–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.033>
2. Patra S. K., Schulz S. Electrostatic built-in fields in wurtzite III-N nanostructures: Impact of growth plane on second-order piezoelectricity. *Physical Review B*. 2017;96(15): 155307. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155307>
3. Gridchin V. O., Kotlyar K. P., Reznik R. R., Borodin B. R., Kudryashov D. A., Alekseev P. A., Ciriln G. E. Electrical properties of InGaN nanostructures with branched morphology synthesized via MBE on p-type Si (111). *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1695(1): 012030. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1695/1/012030>
4. Pearton S. J., Ren F. GaN electronics. *Advanced Materials*. 2000;12(21): 1571–1580. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200011\)12:21<1571::AID-ADMA1571>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200011)12:21<1571::AID-ADMA1571>3.0.CO;2-T)
5. Chen F., Ji X., Lau S. P. Recent progress in group III-nitride nanostructures: From materials to applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2020;142: 100578. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100578>

6. Gridchin V. O., Kotlyar K. P., Reznik R. R., ... Cirlin G. G. Multi-colour light emission from InGaN nanowires monolithically grown on Si substrate by MBE. *Nanotechnology*. 2021;32(33): 335604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac0027>
7. Tijent F. Z., Voss P., Faqir M. Recent advances in InGaN nanowires for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting. *Materials Today Energy*. 2023;33: 101275. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101275>
8. Mäntynen H., Anttu N., Sun Z., Lipsanen H. Single-photon sources with quantum dots in III–V nanowires. *Nanophotonics*. 2019;8(5): 747–769. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0007>
9. Leandro L., Gunnarsson C. P., Reznik R., ... Akopian, N. Nanowire quantum dots tuned to atomic resonances. *Nano Letters*. 2018;18(11): 7217–7221. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03363>
10. Heiss M., Fontana Y., Gustafsson A., ... Fontcuberta i Morral A. Self-assembled quantum dots in a nanowire system for quantum photonics. *Nature Materials*. 2013;12(5): 439–444. <https://doi.org/10.1038/NMAT3557>
11. Deshpande S., Frost T., Yan L., ... Bhattacharya P. Formation and nature of InGaN quantum dots in GaN nanowires. *Nano Letters*. 2015;15(3): 1647–1653. <https://doi.org/10.1021/nl5041989>
12. Consonni V. Self-induced growth of GaN nanowires by molecular beam epitaxy: A critical review of the formation mechanisms. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*. 2013;7(10): 699–712. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307237>
13. Arthur J. R. Molecular beam epitaxy. *Surface Science*. 2002;500(1-3): 189–217.
14. Dubrovskii V. G. Theory of diffusion-induced selective area growth of III–V nanostructures. *Physical Review Materials*. 2023;7(2): 026001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.026001>
15. Tribu A., Sallen G., Aichele T., ... Kheng K. A high-temperature single-photon source from nanowire quantum dots. *Nano Letters*. 2008;8(12): 4326–4329. <https://doi.org/10.1021/nl802160z>
16. Alekseev P. A., Sharov V. A., ... Lähderanta E. Piezoelectric current generation in wurtzite GaAs nanowires. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2018;12(1): 1700358. <https://doi.org/10.1002/pssr.201700358>
17. Cirlin G. E., Reznik R. R., Shtrom I. V., ... Akopian N. AlGaAs and AlGaAs/GaAs/AlGaAs nanowires grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017;50(48): 484003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9169>
18. Cirlin G. E., Dubrovskii V. G., Soshnikov I. P., ... Glas F. Critical diameters and temperature domains for MBE growth of III–V nanowires on lattice mismatched substrates. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2009;3(4): 112–114. <https://doi.org/10.1002/pssr.200903057>
19. Talalaev V. G., Tomm J. W., Kukushkin S. A., ... Cirlin G. E. Ascending Si diffusion into growing GaN nanowires from the SiC/Si substrate: up to the solubility limit and beyond. *Nanotechnology*. 2020;31(29): 294003. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab83b6>
20. Lavenus P., Messanvi A., Rigutti L. ... Tchernycheva M. Experimental and theoretical analysis of transport properties of core–shell wire light emitting diodes probed by electron beam induced current microscopy. *Nanotechnology*. 2014;25(25): 255201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/25/255201>
21. Yakimov E. B., Borisov S. S., Zaitsev S. I. EBIC measurements of small diffusion length in semiconductor structures. *Semiconductors*. 2007;41: 411–413. <https://doi.org/10.1134/s1063782607040094>

Информация об авторах

Резник Родион Романович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1420-7515>
moment92@mail.ru

Гридчин Владислав Олегович, к. ф.-м. н., м. н. с., Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6522-3673>
gridchinfo@gmail.com

Котляр Константин Павлович, к. ф.-м. н., м. н. с., Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0305-0156>
konstantin21kt@gmail.com

Неплов Владимир Владимирович, к. ф.-м. н., с. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8158-0681>
vneplon@gmail.com

Осипов Андрей Викторович, д. ф.-м. н., гл. н. с., Институт проблем машиноведения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2911-7806>
andrey.v.osipov@gmail.com

Кукушкин Сергей Арсеньевич, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт проблем машиноведения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2973-8645>
sergey.a.kukushkin@gmail.com

Omar Saket, к. ф.-м. н., н. с., Центр нанонаук и нанотехнологий (C2N), Университет Париж-Сакле (Палезо, Франция).

<https://orcid.org/0000-0002-9002-5871>
omar.saket@c2n.upsaclay.fr

Maria Tchernycheva, д. ф.-м. н., заведующая лабораторией, Центр нанонаук и нанотехнологий (C2N), Университет Париж-Сакле (Палезо, Франция).

<https://orcid.org/0000-0003-4144-0793>
maria.tchernycheva@c2n.upsaclay.fr

Цырлин Георгий Эрнстович, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>
cirlin.beam@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 28.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11482>

Микро- и наноструктуры GaN, селективно выращенные на профилированных подложках сапфира методом ПА-МПЭ без использования литографии

А. Н. Семенов^{1✉}, Д. В. Нечаев¹, С. И. Трошков¹, Д. С. Березина¹,
Арва Сауд Аббас (Arwa Saud Abbas)², В. Н. Жмерик¹

¹ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

²Центр науки и технологий короля Абдулазиза (King Abdulaziz City for Science and Technology),
King Abdullah Rd, Al Raed, Riyadh 12354, Саудовская Аравия

Аннотация

Цель статьи – разработка технологии формирования упорядоченных массивов наноколонн (НК) и микрокристаллов GaN методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии (ПА-МПЭ) на профилированных подложках сапфира (ППС) большого диаметра с микроконусным профилем. В предлагаемом методе исключено использование низкопроизводительных и дорогостоящих методов нанолитографии. Статья направлена на более глубокое понимание процессов, определяющих кинетику роста наноколонн III-N методом ПА МПЭ на профилированных подложках сапфира с множественной ориентацией различных неполярных и полярных плоскостей.

Предложен новый технологический процесс изготовления НК GaN с помощью ПА-МПЭ, в котором обеспечивается селективность их роста на вершинах микроконусов ППС и подавляется рост на полуполярных плоскостях этих подложек. НК и микрокристаллы GaN были выращены методом ПА-МПЭ на коммерчески доступных ППС.

Разработана технология формирования разряженных массивов наноколонн GaN без применения литографических процедур. Установлены режимы, позволяющие формировать микрокристаллы и НК с различным диаметром: от 30 нм до нескольких микрон. Построена диаграмма роста GaN методом ПА МПЭ на ППС, демонстрирующая границы технологических режимов формирования GaN НК и микрокристаллов с различной топографией поверхности.

Ключевые слова: пространственно селективный рост, нитевидные кристаллы, микрокристаллы, наноколонки, плазменно-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия, широкозонные полупроводниковые соединения A³N

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2022-1224 Био-Свет)

Для цитирования: Семенов А. Н., Нечаев Д. М., Трошков С. И., Березина Д. С., Аббас А. С., Жмерик В. Н. Микро- и наноструктуры GaN, селективно выращенные на профилированных подложках сапфира методом ПА-МПЭ без использования литографии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 532–541. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11482>

For citation: Semenov A. N., Nechaev D. M., Troshkov S. I., Berezina D. S., Abbas A. S., Jmerik V. N. Micro- and nanostructures of GaN selectively grown on patterned sapphire substrates by PA-MBE without lithography techniques. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 532–541. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11482>

✉ Семенов Алексей Николаевич, e-mail: semenov@beam.ioffe.ru

© Семенов А. Н., Нечаев Д. М., Трошков С. И., Березина Д. С., Аббас А. С., Жмерик В. Н., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последнее время широко исследуются трехмерные (3D) нано- и микрокристаллы на основе нитридов металлов третьей группы (A^3N) с преимущественной ориентацией вдоль осей c или $-c$, которые также принято называть наноколоннами (НК) или нанопроводами. Такие структуры важны как для фундаментальных исследований свойств A^3N соединений, так и для создания на их основе новых электронных и оптоэлектронных приборов. В последнем случае наноколончатые гетероструктуры позволяют в значительной степени улучшить параметры светоизлучающих и фотоприемных устройств, работающих в различных спектральных диапазонах [1–4]. На основе гетероструктур InGaN/GaN и GaN/AlGaIn типа “core-shell” успешно реализованы высокоэффективные светодиоды видимого и ультрафиолетового (УФ) диапазонов соответственно [5–10]. В частности, на основе НК AlIn структур Zhao et al. [9] были продемонстрированы самые коротковолновые УФ-светодиоды, излучающие на длине волны $\lambda = 207$ нм, которые показали не только высокое структурное совершенство из-за отсутствия в них прорастающих дислокаций, но и высокую эффективность вывода ТМ-поляризованного излучения через верхнюю c -плоскость отдельных НК [11]. Кроме того, для AlGaIn НК была обнаружена повышенная эффективность p -легирования атомами Mg по сравнению с планарными слоями того же состава [12]. И наконец, НК в системе материалов A^3N перспективны для разработки новых типов излучателей, в том числе и источников одиночных фотонов в видимом и УФ диапазонах [13–16].

Одним из основных требований к конструкциям большинства приборных структур на основе НК является их регулярное расположение по поверхности подложки с различным расстоянием между индивидуальными НК – от минимального $\ll 1$ мкм (в светодиодах) до нескольких микрон (в источниках одиночных фотонов). Для решения этой задачи были разработаны методы пространственно-селективного эпитаксиального роста НК на основе A^3N , в которых формирование предпочтительных мест зародышеобразования для адатомов группы III обеспечивается с помощью нанолитографических операций на поверхности различных диэлектрических масок. В большинстве этих работ используются процессы нанолитографии (нанопечати) [17] или электронно-лучевой литографии [18, 19]. Селективность роста НК обеспечивается за счет его про-

текания в открытых областях наномасок, т. е. на поверхности нижележащих подложек, при его полном отсутствии на поверхности масочных диэлектриков. Эти методы обеспечивают пространственное разрешение от нескольких сотен до десятков нанометров, а также характеризуются относительно высокими показателями пространственной селективности и однородности роста НК.

Однако данным методам присущи и некоторые недостатки. Для электронно-лучевой литографии это, в первую очередь, низкая производительность метода, исключая его применение в промышленном производстве приборов на подложках большого диаметра. Высокая стоимость матриц для нанолитографии также сдерживает широкое применение этого метода. Кроме того, несмотря на успехи нанолитографических методов, для них все еще не до конца решены технологические проблемы обеспечения высокой однородности структур на подложках большой площади и достижения достаточной селективности роста с подавлением паразитного роста в промежутках между НК [14]. Кроме того, для всех нанолитографических методов характерны краевые эффекты, связанные с чрезмерным накоплением адатомов вблизи края диэлектрической маски. И, наконец, используемые в этих методах резистивные маски из органических материалов могут служить источником загрязнения НК.

Для решения вышеназванных проблем ведется активный поиск методов роста регулярно распределенных НК без использования нанолитографических процессов [20–25]. В наших прошлых работах [20–22] для селективного роста НК A^3N методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии (ПА МПЭ) было предложено использовать профилированные подложки c -сапфира (ППС) с отдельными микроконусами с характерными значениями диаметров оснований, высот и расстояний между вершинами несколько микрон. Такие подложки сравнительно легко изготавливаются с помощью стандартных фотолитографических методов и жидкостного травления коммерческих планарных подложек c -сапфира [26]. В настоящее время ППС используются главным образом для изготовления светодиодных гетероструктур, эффективность которых повышается благодаря эффектам снижения концентраций протяженных дефектов (дислокаций) и улучшения вывода излучения через полуполярные плоскости таких подложек [27].

В нашей работе [21] была продемонстрирована возможность селективного роста азот-поляр-

ных НК GaN(000-1) методом ПА МПЭ в азот-обогащенных условиях на вершинах микроконусов ППС и была представлена качественная модель, описывающая такой рост с учетом особенностей термодинамики (поверхностной энергии) и поверхностной подвижности адатомов на различных полярных и полуполярных кристаллографических плоскостях. Было изучено влияние на кинетику роста одиночных НК геометрии ППС, шероховатости исходной поверхности, температуры подложки, отношения потоков атомов третьей группы (*Ga*) к активированному азоту Ga/N_2^* . В ходе этих исследований была определена важная роль начальных стадий роста в обеспечении селективного роста НК GaN. Кроме того, было изучено влияние потока In в качестве сурфактанта на рост светоизлучающих НК с квантовыми ямами (КЯ) InGaN/GaN и определены оптимальные отношения потоков всех ростовых потоков и температуры подложки, обеспечивающие максимальную селективность роста НК GaN, а также формирование КЯ InGaN/GaN в них [22].

Применение ППС для селективного роста микроколонн A^3N было продемонстрировано и другими группами. В частности, в недавней работе Ahn et al. [25] данный подход использовался для получения GaN НК с диаметром несколько микрон на таких подложках с помощью газовой эпитаксии из металл-органических соединений. В этой работе варьирование диаметров вершин микроконусов достигалось с помощью предэпитаксиальной химико-механической полировки ППС, во время которой происходило расширение плоских вершин.

В данной работе представлены результаты исследования особенностей роста GaN методом ПА МПЭ на ППС с микроконусами в широком диа-

пазоне варьирования температур роста и соотношения потоков галлия и плазменно-активированного азота. Изменение параметров роста позволило варьировать размеры GaN НК в широком диапазоне от нескольких десятков нм до 1 мкм, а также переходить от роста обычных цилиндрических (гексагональных) НК к росту микрокристаллов со сложной топологией полярных и полуполярных кристаллографических плоскостей.

2. Экспериментальная часть

Образцы были выращены методом ПА-МПЭ на коммерчески доступных ППС с микроконусами с диаметром оснований 2 мкм, высотой 1.4 мкм и расстоянием между ними 2.1 мкм, как показано на изображениях, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) и приведенных на рис. 1.

Перед началом роста НК GaN проводился отжиг подложек при температуре 800 °С и ее нитризация при той же температуре в потоке активного азота 0.5 монослоев (МС)/сек (где толщина 1МС = 0.25нм), калибровка которого проводилась по измерениям скорости роста AlN в металл-обогащенных условиях. Затем во всех образцах выращивались зародышевые слои GaN в галлий-обогащенных условиях с отношением потоков $Ga/N_2^* = 2.2$ ($N_2^* = 0.1$ МС/с) при температуре подложки 760–770 °С. Толщина этого слоя в планарных областях ППС составляла ~55 нм. Дальнейший рост GaN НК проводился с использованием двух режимов, различавшихся, в первую очередь, значениями потоков галлия (*Ga*) при одинаковом потоке активного азота ($N_2^* = 0.4$ МС/с). В первом режиме рост двух образцов проводился в азот-обогащенных условиях с одинаковым соотношением потоков $Ga/N_2^* \sim 0.25$ и при раз-

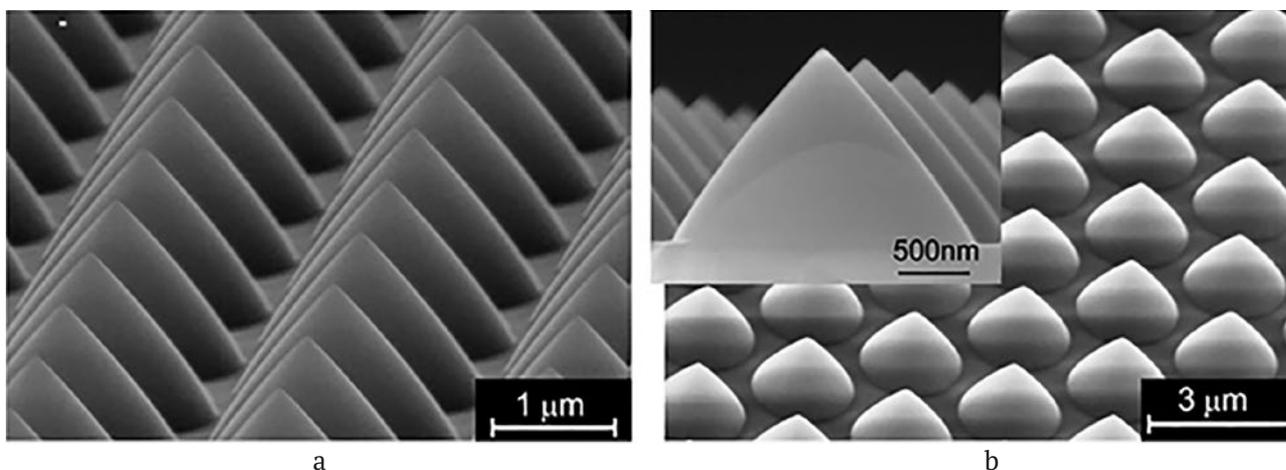


Рис. 1. Изображения РЭМ исходной поверхности ППС, полученные с различным увеличением. На вставке в (b) приведено РЭМ-изображение поперечного сечения одного микроконуса

личной температуре подложки (см. ниже) в течение 4 часов в импульсном режиме с прерыванием роста через каждые 30 секунд за счет перекрытия всех ростовых потоков с помощью главной заслонки. В ходе этой ростовой паузы в течение 30 с наблюдалось повышение температуры подложки почти по линейному закону от начальных (ростовых) значений 760 и 780 °C вплоть до 785 и 805 °C соответственно. Величины температур измерялись с помощью инфракрасного пирометра. После роста НК часть образцов травилась в КОН растворе (10 %) в течение 10 минут при 20 °C. Во втором режиме GaN НК выращивались на тех же ППС в течение 5 ч в Ga-обогащённых условиях роста при $Ga/N_2^* \sim 1.5$ (без учета десорбции Ga) и различных температурах подложки от 695 до 795 °C. Во всех процессах роста НК, описанных выше, в качестве сурфактанта использовался поток индия $In = 0.2-0.4$ МС/сек.

Топографии поверхностей НК GaN исследовались с помощью РЭМ CamScan 4-88-DV-100.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Селективный рост GaN НК на ППС в азот-обогащённых условиях

В данной работе по сравнению с нашей предыдущей работой [21] для повышения селек-

тивности роста GaN НК (т. е. подавления роста паразитных НК на боковых гранях микроконусов) и уменьшения их диаметра использовались относительно малые потоки Ga ($Ga \sim 0.1$ МС/с) и низкие отношения потоков ($Ga/N_2^* = 0.25$). Кроме того, повышению селективности на наш взгляд способствовал переход от постоянного к импульсному режиму роста с кратковременным отжигом образца для стимуляции восходящей диффузии атомов Ga к вершине микроконусов. Повышение температуры подложки на 20 °C позволяло большему числу адатомов достичь вершин микроконусов ППС. Высокую степень пространственной селективности роста НК GaN с высотой 500–700 нм и диаметром вплоть до 35 нм подтвердили их РЭМ-изображения на рис. 2а-с. Отметим, что в прошлой работе [21] типичные диаметры GaN НК составляли 50–100 нм.

Однако рост НК наблюдался лишь при относительно низких температурах подложки 760/785 °C во время роста/отжига НК соответственно, а при их повышении до 780/805 °C рост НК на вершинах ППС отсутствовал, о чем свидетельствуют РЭМ изображения на рис. 2 д,е. Отсутствие роста при повышении температуры связывается нами с возрастанием десорбции атомов Ga и термическим разложением НК GaN.

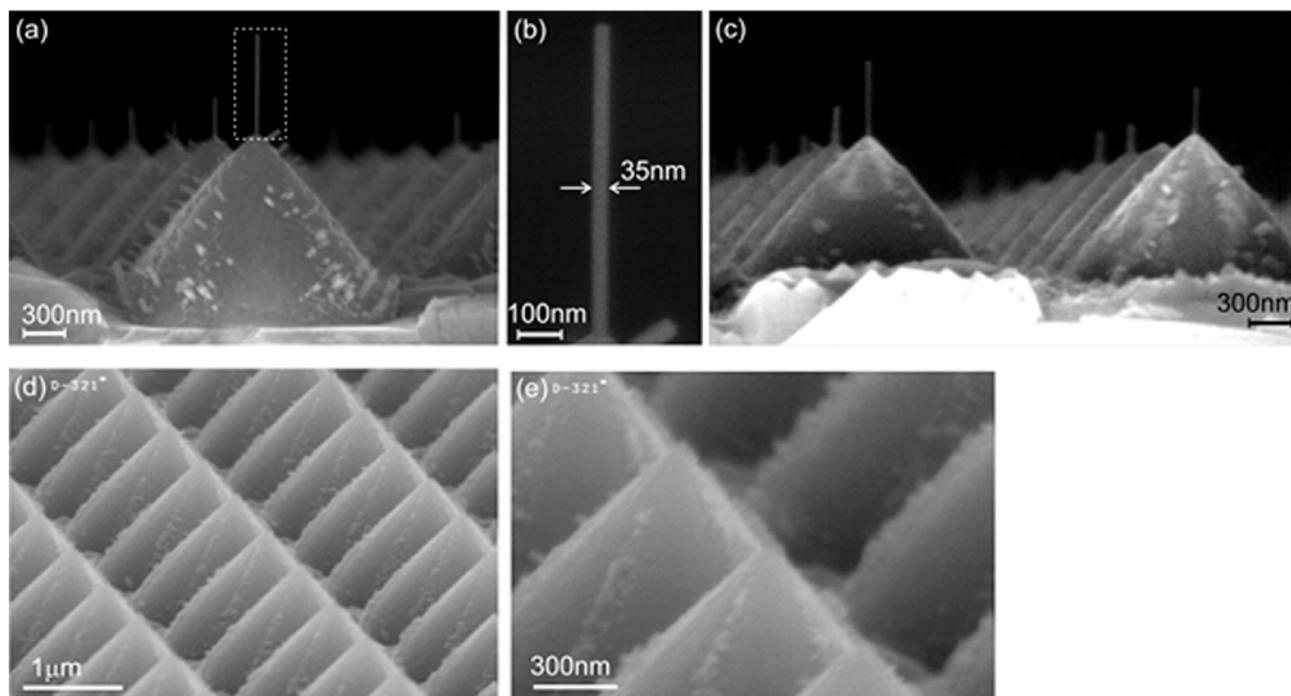


Рис. 2 РЭМ изображения НК GaN, выращенных с использованием азот-обогащенных условий ($Ga/N_2^* = 0.25$) и кратковременных прерываний роста с повышением температуры от 760 до 785 °C (а-с) и от 780 до 805 °C (д, е). (а) – общий вид НК после роста; (б) – увеличенное изображение НК, выделенной на (а) пунктирной линией; (с) общий вид НК после травления в КОН

К сожалению, зарождение GaN НК на вершинах ППС носило вероятностный характер, и рост НК наблюдался не на каждой вершине даже при относительно низких температурах подложки, как показано на рис. 2а. Это, скорее всего, связано с разбросом параметров подложек и отсутствием на некоторых вершинах плоских нанобластей с ориентацией (0001), на которых происходит зарождение НК с азотной полярностью [000-1] [21]. Отметим, что на полуполярных плоскостях ППС также наблюдалось формирование паразитных GaN НК меньшей высоты, которые были направлены перпендикулярно этим плоскостям.

Отметим, что образцы после травления в KOH не обнаружили существенных изменений формы НК на вершинах ППС, но при этом наблюдалось полное травление (т. е. исчезновение) паразитных НК на полуполярных плоскостях. Этот результат свидетельствует об относительно медленном травлении полярно ориентированного GaN [000-1] на вершинах НК и

подтверждает высокую химическую стабильность неполярных плоскостей {1-100} к травлению в растворах KOH, что недавно было продемонстрировано Tautz et al. [28].

3.2. Рост GaN на ППС в металл-обогащённых условиях

Рис. 3 показывает РЭМ изображения микрокристаллов и наноколонн, сформировавшихся в одинаковых Ga-обогащенных условиях ($Ga/N_2^* = 1.5$) при температуре подложки, варьирующейся от 695 до 795 °C. На изображениях всех микро- и нанокристаллов GaN наблюдалось полное соответствие между их плотностью и плотностью исходных микроконусов на поверхности ППС. Более того, при низких температурах роста (695–707 °C) многие (> 50 %) верхние части микрокристаллов GaN имели форму гексагональных параллелепипедов с высотой ~300 нм и плоскими вершинами диаметром ~0.5 мкм, как показано на рис. 3а, б.

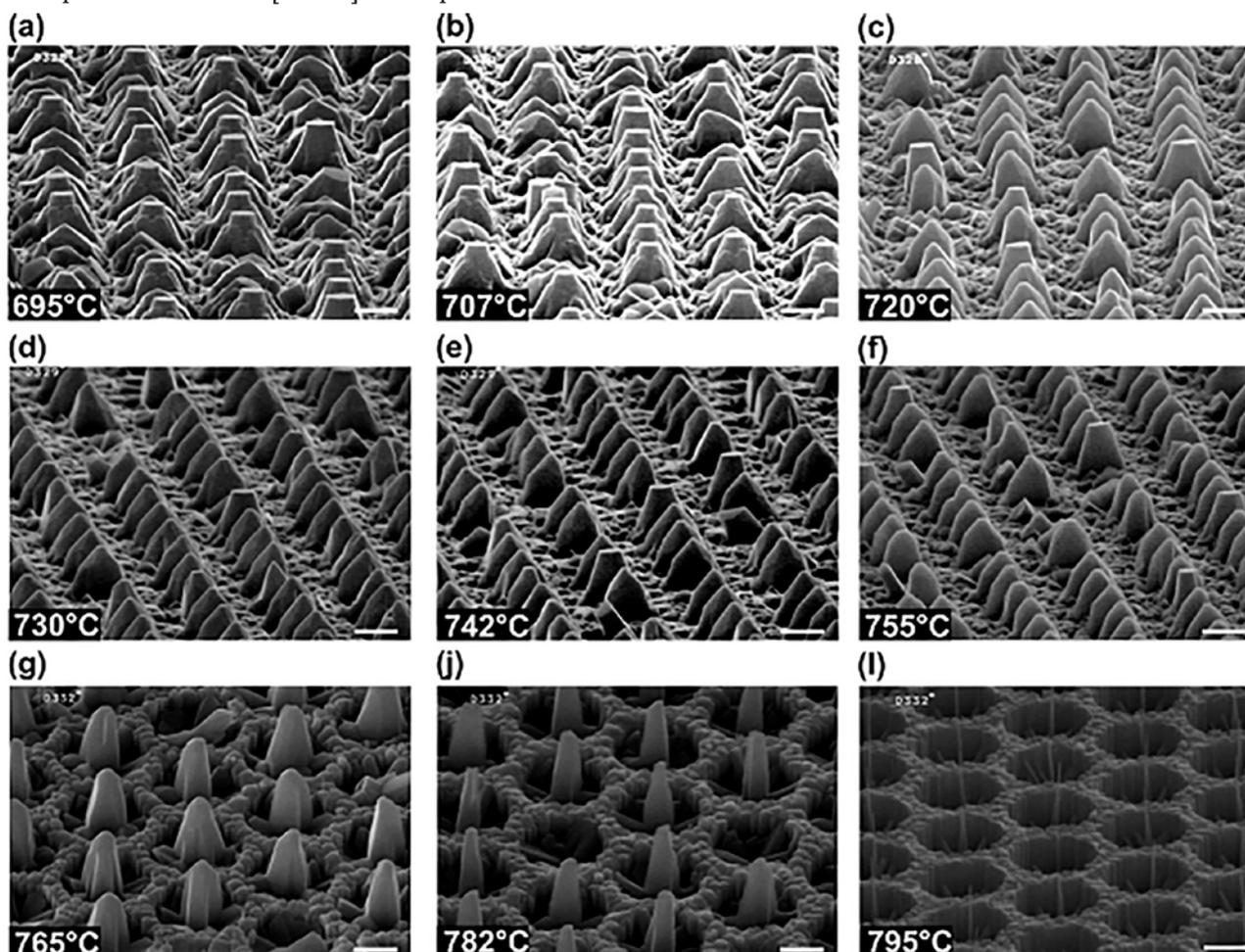


Рис. 3. РЭМ-изображения микро- и нанокристаллов GaN, выращенных в Me- (Ga) обогащенных условиях ($Ga/N_2^* = 1.5$) при различных температурах подложки (а) – 695 °C, (б) – 707 °C, (с) – 720 °C, (д) – 730 °C, (е) – 742 °C, (ф) – 755 °C, (г) – 765 °C, (и) – 782 °C, (и) – 795 °C

При возрастании температуры роста вплоть до 755 °C наблюдалось уменьшение числа таких микрокристаллов GaN с плоскими вершинами, диаметры которых также уменьшались и, более того, наблюдалась наклонная (pencil-like) огранка вершин, как показано на рис. 3b–f. Дальнейшее повышение температуры до 795 °C приводило к уменьшению диаметра микрокристаллов GaN вплоть до перехода к росту одиночных наноколонн с диаметром, уменьшающимся в направлении вершин вплоть до минимальных значений диаметра < 50 нм. Важно, что эти одиночные НК были точно расположены в центрах регулярных микроотверстий диаметром 2 мкм (т. е. в полном соответствии с топологией конусов ППС). Слои GaN, выросшие на плоских участках ППС, образуют «сотовую» плоскую морфологию поверхности, как показано на рис. 3g–i.

Рис. 4a–с показывают поперечные изображения сколов нескольких структур с НК GaN, выращенных при различных температурах подложки, и общий вид которых приводится на рис. 3. На рис. 4a видно, что рост GaN при низких температурах (695 °C) начинается на вершине ППС в виде инвертированной пирамиды (т. е. с вершиной ориентированной вниз) подобно гексагональным пирамидам, которые наблюдались

нами в аналогичной работе по росту InN на ППС в металл-обогащенных условиях [20].

Во время роста этой пирамиды при достижении ею высоты ~1 мкм ее наклонные (полуполярные) плоскости роста зеркально изменяли ориентацию, и рост продолжался в виде нормально ориентированной пирамиды (т. е. с вершиной наверху). Однако при достижении этой пирамидой высоты около 1 мкм угол наклонных плоскостей опять изменялся, и дальнейший рост GaN происходил в виде гексагональной плосковершинной пирамиды, ориентированной в вертикальном направлении. Отметим, что одновременно с этим ростом от вершин ППС наблюдался рост GaN и на наклонных (полуполярных) плоскостях перпендикулярно им, как показано на рис. 4a. На плоских участках поверхности ППС происходил рост сплошных слоев GaN с относительно гладкой топографией поверхности по сравнению с шероховатой топографией слоев, выращенных на тех же плоских участках ППС в азот-обогащенных условиях (см. рис. 2a).

При повышении температуры роста, в первую очередь, наблюдалось уменьшение диаметров НК и переход к их более вертикально-ориентированному росту боковых стенок. При этом в области средних температур подложки (720–765 °C) НК демонстрировали изменение угла

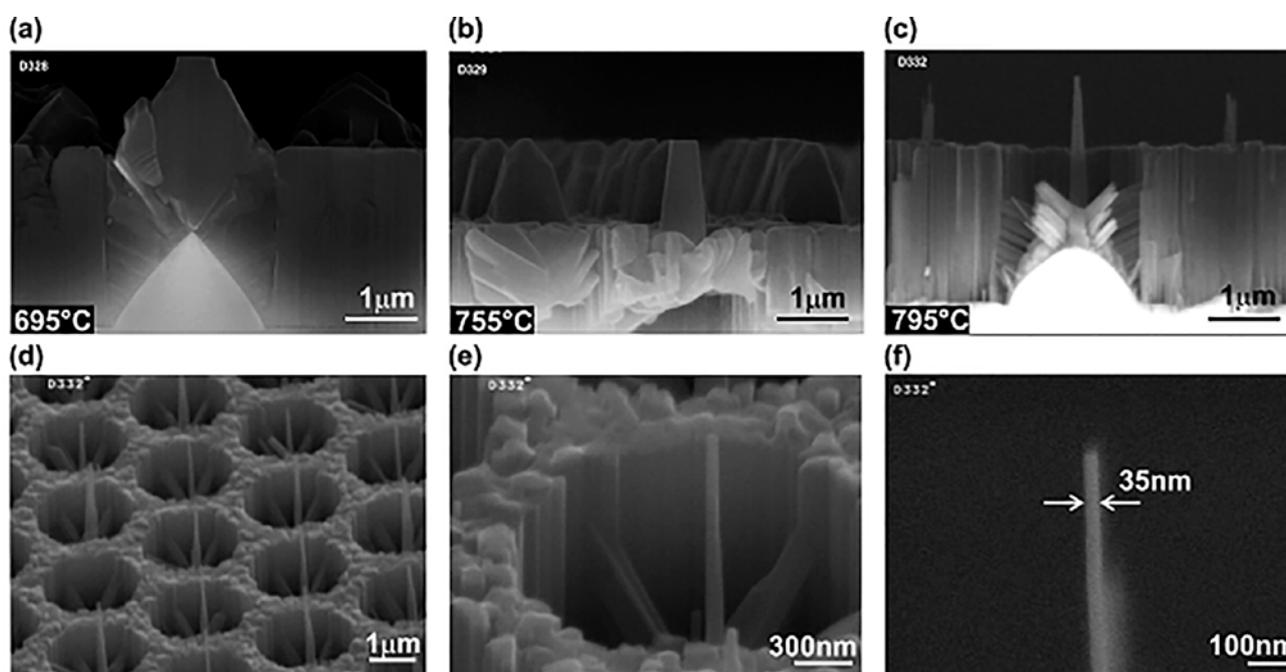


Рис. 4. РЭМ-изображения поперечных сечений микрокристаллов и НК GaN, выращенных в Ga-обогащенных условиях ($Ga/N_2^* = 1.5$) при различных температурах подложки: (a) – 695 °C, (b) – 755 °C, (c) – 795 °C. (d–f) – РЭМ изображения с различным увеличением последней НК (с), выращенной при максимальной температуре подложки 795 °C

наклона стенок. Однако в образце, выращенном при максимальной в этой работе температуре 795 °С, диаметр НК изменялся от ~250 нм у основания до 35 нм в верхней части при высоте НК более 2 мкм. Важно, что скорость роста НК существенно превышала скорость роста объемного слоя GaN над плоской областью ППС, что за пять часов роста приводило к превышению высот вершин НК над уровнем сплошного слоя примерно на 1 мкм.

Таким образом, серия экспериментов по росту GaN на ППС методом ПА МПЭ при существенно различных условиях роста показали возможности существенного варьирования формы растущих НК и микро(нано)-кристаллов.

Согласно теореме Вульфа равновесная форма любого кристалла определяется минимальной поверхностной энергией его граней – различно ориентированных кристаллографических плоскостей [29]. Для гексагонального полупроводникового соединения GaN расчеты из первых принципов показывают существенно меньшие поверхностные энергии неполярных плоскостей [1-100] и [11-20] по сравнению с полярными и полуполярными плоскостями [0001], [000-1], [11-22], [1-101], [1-102] и др. [30]. Поэтому НК GaN в равновесных условиях должны демонстрировать преимущественный вертикальный рост в одном из двух полярных направлений – [0001] или [000-1].

Результаты этой работы по росту N-полярных НК GaN на ППС в сильно азот-обогащенных условиях ПА МПЭ в целом подтверждают вышеприведенный вывод (см. рис. 2) и полностью соответствуют результатам нашей прошлой работы [21]. Рост подобных НК в металл-обогащенных условиях при высоких температурах подложки (~800 °С) обнаружен впервые и его важной особенностью является рост НК почти на всех вершинах микроконусов ППС в отличие от НК, случайно формирующихся на этих же вершинах в азот-обогащенных условиях. Следует также отметить возможность формирования микро- и нанокристаллов GaN сложной формы с множественными гранями полуполярной ориентации с помощью их роста в Ga-обогащенных условиях при низких и средних значениях температуры подложки (695–720 °С и 720–765 °С соответственно).

Результаты по росту НК GaN на ППС в Me-обогащенных условиях свидетельствует о значительной роли кинетических факторов ПА МПЭ в этом режиме роста. Действительно, при повы-

шении температуры подложки во время роста GaN в номинально металл-обогащенных условиях в первую очередь можно предположить существенное возрастание скорости тепловой десорбции Ga выше температуры 700 °С (Ga^{TD}), где ее значение для плоскости [0001] превышает 0.3 МС/с [31, 32]. Это приводит к исчезновению адсорбционных слоев Ga на поверхности GaN (монослой для (000-1)-GaN и бислои в случае роста (0001) GaN), обеспечивающих высокую подвижность всех адатомов и, как следствие, 2D режимы роста с атомарно-гладкой морфологией поверхности. При повышении температур подложки (> 750 °С) следует ожидать начала теплового конгруэнтного разложения GaN со скоростью (Ga^{CD}) [33, 34]. Эти процессы приводят к существенному изменению эффективного отношения потоков ($Ga - Ga^D - Ga^{CD}$)/($N_2^* - N_2^{CD}$), которое снижалось по мере повышения температуры.

Таким образом, форма НК GaN определяется не только равновесными значениями поверхностных энергий различно ориентированных плоскостей. К сожалению, точный количественный расчет процессов роста НК GaN в неравновесных металл-обогащенных условиях невозможен, поскольку в известной нам литературе отсутствуют параметры тепловой десорбции и конгруэнтного разложения для различных кристаллических граней GaN. Тем не менее, для качественного объяснения переходов между сложными формами микро- и нанокристаллов GaN на ППС можно использовать зависимости теоретически рассчитанных значений относительных поверхностных энергий различных плоскостей от химического потенциала азота в варьируемых стехиометрических условиях ПА МПЭ. Такие зависимости были построены в работе Lee et al. [30], и согласно им только в азот-обогащенных условиях плоскость (000-1)_N является наиболее стабильной, т. е. имеет меньшую поверхностную энергию по сравнению с энергиями других плоскостей. Однако при переходе в Me-обогащенные условия (т. е. при уменьшении химического потенциала азота) наблюдается другое соотношение между поверхностными энергиями плоскостей, и наименьшую энергию имеют полуполярные плоскости {11-2-2}_{Ga}. Это объясняет наблюдавшийся нами начальный рост инвертированных пирамид в сильно Ga-обогащенных условиях. Эти исследования особенностей кристаллографии роста GaN на ППС в различных условиях ПА МПЭ будут продолжены в будущем.

На настоящем этапе исследований можно построить схематичную диаграмму различных режимов роста НК GaN на ППС в зависимости от температуры подложки и номинального отношения потоков Ga/N_2^* , которая представлена на рис. 5

4. Заключение

Исследованы особенности пространственно-селективного роста nano- и микрокристаллов GaN без использования методов литографии. Продемонстрированы возможности такого роста методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии на профилированных подложках с-сапфира с микроконусным профилем. Показано, что при использовании азот-обогащенных условий роста (с отношением потоков $Ga/N_2^* = 0.25$) повышение селективности роста GaN наноколонн и уменьшение их диаметра до 35 нм (при высоте несколько сотен нм) достигается за счет проведения процесса в импульсном режиме при температуре подложки 780 °C с кратковременными отжигами, при которых температура подложки повышается на 25 °C. Однако в данном режиме роста зарождение наноколонн на вершинах микроконусов характеризуется вероятностью не более 50 %.

В противоположном случае металл (Ga)-обогащенных условий роста GaN с отношением потоков $Ga/N_2^* = 1.5$ рост нанокристаллов определяется температурой подложки. В случае высоких значений (~800 °C) наблюдается формирование наноколонн GaN с диаметром в верх-

ней части ~30 нм, которые зарождаются почти на каждой вершине профилированной подложки. Важно, что вершины индивидуальных регулярных GaN наноколонн почти на 1 микрон выше уровня плоского слоя GaN, выращенного между микронусами. В случае более низких температур роста наблюдается рост сложных микро- и нанокристаллов с различной топологией поверхности и ориентацией полуполярных боковых стенок. При предельно низких температурах роста (~700 °C) наблюдается рост сложных GaN микрокристаллов, которые в верхней части имеют правильную форму гексагональных параллелепипедов с плоскими вершинами.

Заявленный вклад авторов

Семенов А. Н. – концепция исследования, написание текста, итоговые выводы, проведение эпитаксиальных ростов. Нечаев Д. В. – проведение эпитаксиальных ростов, обсуждение результатов и редактирование текста. Трошков С. И. – проведение измерений на растровом электронном микроскопе и обсуждение результатов, Жмерик В. Н. - идеи, развитие методологии, научное руководство и редактирование текста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

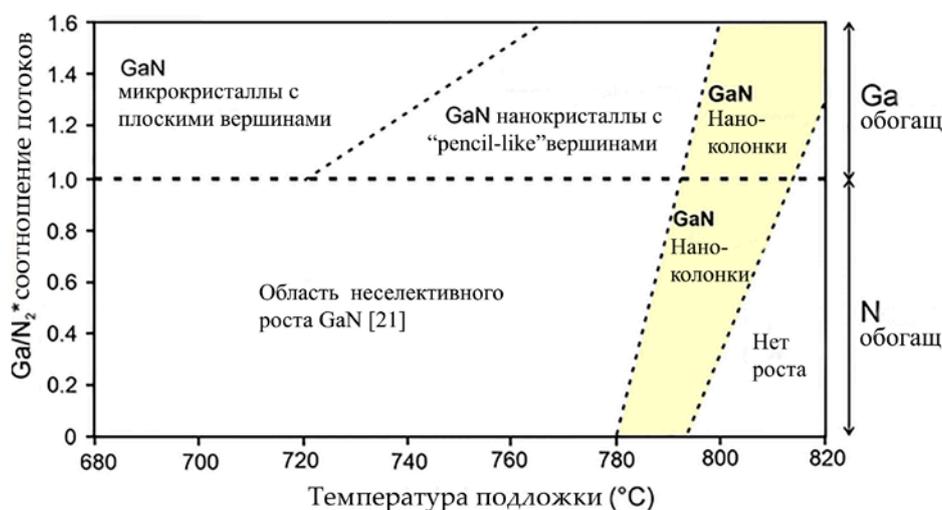


Рис. 5. Схематическая диаграмма различных режимов роста микро-, nano-кристаллов и наноколонн GaN, формируемых при ПА-МПЭ на ППС при различных значениях температуры подложки и отношения потоков Ga/N_2^*

Список литературы

1. Li S., Waag A. GaN based nanorods for solid state lighting. *Journal of Applied Physics*. 2012;111: 071101. <https://doi.org/10.1063/1.3694674>
2. Mandl M., Wang X., Schimpke T., ... Strassburg M. Group III nitride core-shell nano- and microrods for optoelectronic applications. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2013;7(10): 800–814. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307250>
3. Zhao C.; Alfaraaj N.; Subedi R. C., ... Ooi B. S. III-nitride nanowires on unconventional substrates: From materials to optoelectronic device applications. *Progress in Quantum Electronics*. 2018;61: 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2018.07.001>
4. Chen F., Ji X., Lau S. P. Recent progress in group III-nitride nanostructures: from materials to applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2020;142: 100578. <https://doi.org/10.1016/j.mserr.2020.100578>
5. Schimpke T., Mandl M., Stoll I., ... Strassburg M. Phosphor-converted white light from blue-emitting InGaN microrod LEDs. *Physica Status Solidi A*. 2016;213(6): 1577–1584. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532904>
6. Sun H., Li X. Recent advances on III-nitride nanowire light emitters on foreign substrates – toward flexible photonics. *Physica Status Solidi A*. 2019;216: 1800420. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800420>
7. Meier J., Bacher G. Progress and challenges of InGaN/GaN-based core-shell microrod LEDs. *Materials*. 2022;15: 1626. <https://doi.org/10.3390/ma15051626>
8. Adhikari S., Kremer F., Lysevych M., Jagadishae C., Tan H. H. Core-shell GaN/AlGaIn nanowires grown by selective area epitaxy. *Nanoscale Horizons*. 2023;8: 530. <https://doi.org/10.1039/d2nh00500j>
9. Zhao S., Djavaid M., Mi Z. Surface emitting, high efficiency near-vacuum ultraviolet light source with aluminum nitride nanowires monolithically grown on silicon. *Nano Letters*. 2015;15: 7006–7009. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03040>
10. Mi Z., Zhao S., Woo S. Y., ... Botton G. A. Molecular beam epitaxial growth and characterization of Al(Ga)N nanowire deep ultraviolet light emitting diodes and lasers. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016;49: 364006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/36/364006>
11. Djavaid M., Mi Z. Enhancing the light extraction efficiency of AlGaIn deep ultraviolet light emitting diodes by using nanowire structures. *Applied Physics Letters*. 2016;108: 051102. <https://doi.org/10.1063/1.4941239>
12. Zhao C., Ebaid M., Zhang H., ... Ooi B. S. Quantified hole concentration in AlGaIn nanowires for high-performance ultraviolet emitters. *Nanoscale*. 2018;10: 15980–15988. <https://doi.org/10.1039/C8NR02615G>
13. Holmes M. J., Choi K., Kako S., Arita M., Arakawa Y. Room-temperature triggered single photon emission from a III-nitride site-controlled nanowire quantum dot. *Nano Letters*. 2014;14(2): 982–986. <https://doi.org/10.1021/nl404400d>
14. Yamamoto T., Maekawa M., Imanishi Y., Ishizawa S., Nakaoka T., Kishino K. Photon correlation study of background suppressed single InGaIn nanocolumns. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2016;55: 04EK03. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.04EK03>
15. Mäntynen H., Anttu N., Sun Z., Lipsanen H. Single-photon sources with quantum dots in III–V nanowires. *Nanophotonics*. 2019;8(5): 747–769. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0007>
16. Arakawa Y., Holmes M. J. Progress in quantum-dot single photon sources for quantum information technologies: A broad spectrum overview. *Applied Physics Reviews*. 2020;7: 021309. <https://doi.org/10.1063/5.0010193>
17. Dai J., Liu B., Zhuang Z., ... Xie, Fabrication of AlGaIn nanorods with different Al compositions for emission enhancement in UV range. *Nanotechnology*. 2017;28: 385205. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa7ba4>
18. Nami M., Eller R. F., Okur S., Rishinaramangalam A. K., Liu S., Brener I., Feezell D. F. Tailoring the morphology and luminescence of GaN/InGaIn core-shell nanowires using bottom-up selective-area epitaxy. *Nanotechnology*. 2017;28: 025202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/28/2/025202>
19. Hasan S. M. N., You W., Ghosh A., Sadaf S. Md., Arafin S. Selective area epitaxy of GaN nanostructures: MBE growth and morphological analysis. *Crystal Growth & Design*. 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01506>
20. Shubina T. V., Pozina G., Jmerik V. N., ... Ivanov S. V. III-nitride tunable cup-cavities supporting quasi whispering gallery modes from ultraviolet to infrared. *Scientific Reports*. 2015;5: 17970. <https://doi.org/10.1038/srep17970>
21. Jmerik V. N., Kuznetsova N. V., Nechaev D. V., ... Ivanov S. V. Selective area growth of N-polar GaN nanorods by plasma-assisted MBE on micro-cone-patterned c-sapphire substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2017;477: 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.05.014>
22. Семенов А. Н., Нечаев Д. В., Трошков С. И., ... Иванов С. В. Особенности селективного роста наноколонн GaN на профилированных подложках с-сапфира различной геометрии. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(13): 1663–1667. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.13.46884.8894>

23. Kim J., Choi U., Pyeon J., So B., Nam O. Deep-ultraviolet AlGaN/AlN core-shell multiple quantum wells on AlN nanorods via lithography-free method. *Scientific Reports*. 2018;8: 935. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19047-6>
24. Shen J., Yu Y., Wang J., Zheng Y., Gan Y., Li G. Insight into the Ga/In flux ratio and crystallographic plane dependence for MBE self-assembled growth of InGaN nanorods on patterned sapphire substrates. *Nanoscale*. 2020;12(6): 4018–4029. <https://doi.org/10.1039/c9nr09767h>
25. Ahn M. J., Jeong W. S., Shim K. Y., ... Byun D. Selective-area growth mechanism of GaN microrods on a plateau patterned substrate. *Materials*. 2023;16: 2462. <https://doi.org/10.3390/ma16062462>
26. Wang J., Guo L. W., Jia H. Q., ... Zhou J. M. Fabrication of patterned sapphire substrate by wet chemical etching for maskless lateral overgrowth of GaN. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006;153(3): C182. <https://doi.org/10.1149/1.2163813>
27. Takano T., Mino T., Sakai J., Noguchi N., Tsubaki K., Hirayama H. Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency. *Applied Physics Express*. 2017;10: 031002. <https://doi.org/10.7567/APEX.10.031002>
28. Tautz M., Weimar A., Graßl C., Welzel M., Díaz D. D. Anisotropy and mechanistic elucidation of wet-chemical gallium nitride etching at the atomic level. *Physica Status Solidi A*. 2020;217(21): 2000221. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000221>
29. Sun Q., Yerino C. D., Leung B., Han J., Coltrin M. E. Understanding and controlling heteroepitaxy with the kinetic Wulff plot: A case study with GaN. *Journal of Applied Physics*. 2011;110: 053517. <https://doi.org/10.1063/1.3632073>
30. Li H., Geelhaar L., Riechert H., Draxl C. Computing equilibrium shapes of wurtzite crystals: the example of GaN. *Physical Review Letters*. 2015;115: 085503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.085503>
31. Jmerik V. N., Nechaev D. V., Ivanov S. V. Kinetics of metal-rich PA molecular beam epitaxy of AlGaIn heterostructures for mid-UV photonics. In: *Molecular beam epitaxy (second edition)*. M. Henini (ed.). Elsevier; 2018. pp. 135–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812136-8.00008-6>
32. Koblmüller G., Averbeck R., Riechert H., Pongratz P. Direct observation of different equilibrium Ga adlayer coverages and their desorption kinetics on GaN (0001) and (000-1) surfaces. *Physical Review B*. 2004;69: 035325. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035325>
33. VanMil B. L., Guo H., Holbert L. J., ... Myers T. H. High temperature limitations for GaN growth by RF-plasma assisted molecular beam epitaxy: Effects of active nitrogen species, surface polarity, and excess Ga-overpressure. *Physica Status Solidi (c)*. 2005;2(7): 2174–2177. <https://doi.org/10.1002/pssc.200461573>
34. Fernández-Garrido S., Koblmüller G., Calleja E., Speck J. S. In situ GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction. *Journal of Applied Physics*. 2008;104: 033541. <https://doi.org/10.1063/1.2968442>

Информация об авторах

Семенов Алексей Николаевич, к. ф.-м. н., с. н. с., ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0719-0236>
semenov@beam.ioffe.ru

Нечаев Дмитрий Валерьевич, к. ф.-м. н., с. н. с., ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4420-8420>
nechayev@mail.ioffe.ru

Трошков Сергей Иванович, к. ф.-м. н., с. н. с., ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3307-6226>
S.Troshkov@mail.ioffe.ru

Березина Дарья Сергеевна, аспирант, м. н. с., ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9190-1768>
Dariya.Burenina@mail.ioffe.ru

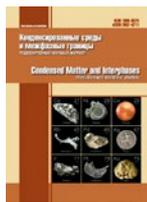
Аббас Арва Сауд, Ph.D., исследователь, Центр науки и технологий короля Абдулазиза (Эр-Риад, Саудовская Аравия).

arwasaudabdullah@gmail.com

Жмерик Валентин Николаевич, д. ф.-м. н., гл. н. с., ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8759-7273>
jmerik@pls.ioffe.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023; одобрена после рецензирования 13.10.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 66.017

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11476>**Создание гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методами газофазной эпитаксии****П. Н. Бутенко¹✉, Р. Б. Тимашов¹, А. И. Степанов¹, А. И. Печников^{1,2}, А. В. Чикиряка¹, Л. И. Гузилова¹, С. И. Степанов², В. И. Николаев^{1,2}**¹ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук», Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация²ООО «Совершенные Кристаллы», пр-кт Тореза, 38, Санкт-Петербург 194223, Российская Федерация**Аннотация**

Оксид хрома со структурой корунда ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$), обладающий возможностью иметь проводимость p -типа, является привлекательным кандидатом для создания высококачественных p - n -гетеропереходов с корундоподобным оксидом галлия ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$). При изготовлении гетероструктуры использовались два метода выращивания из газовой фазы (CVD). Слой $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ толщиной ~ 0.2 мкм был выращен на сапфировой подложке (0001) с использованием метода ультразвукового осаждения мелкодисперсного аэрозоля (mist-CVD) при температуре 800 °С. Обнаружено, что полученный слой обладает высокой морфологической однородностью и низкой шероховатостью, что приемлемо для дальнейших эпитаксиальных процессов. В дальнейшем слой $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированный Sn, толщиной ~ 1.5 мкм был выращен на слое $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с использованием метода гидридной парофазной эпитаксии (HVPE) при 500 °С. Показана возможность изготовления данной гетероструктуры с заданной толщиной слоя и приемлемой морфологией поверхности методами CVD.

Ключевые слова: оксид галлия, оксид хрома, сапфировая подложка, гетероэпитаксия, газофазная эпитаксия, метод ультразвукового осаждения мелкодисперсного аэрозоля, метод гидридной парофазной эпитаксии

Источник финансирования: П. Н. Бутенко, А. И. Печников и Л. И. Гузилова выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 23-29-10196).

Для цитирования: Бутенко П. Н., Тимашов Р. Б., Степанов А. И., Печников А. И., Чикиряка А. В., Гузилова Л. И., Степанов С. И., Николаев В. И. Создание гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методами газофазной эпитаксии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 542–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11476>

For citation: Butenko P. N., Timashov R. B., Stepanov A. I., Pechnikov A. I., Chikiryaka A. V., Guzilova L. I., Stepanov S. I., Nikolaev V. I. Fabrication of $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ heterostructure by mist CVD and HVPE. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 542–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11476>

✉ Павел Николаевич Бутенко, e-mail: pavel.butenko@mail.ioffe.ru

© Бутенко П. Н., Тимашов Р. Б., Степанов А. И., Печников А. И., Чикиряка А. В., Гузилова Л. И., Степанов С. И., Николаев В. И., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Оксид галлия – полупроводник нового поколения, открывающий перспективы своего применения в силовой и высокочастотной электронике [1–3]. Этот многообещающий материал по своим транспортным, оптоэлектрическим, химическим и механическим свойствам превосходит все известные коммерческие полупроводники [4]. $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ обладает корундо-подобным типом кристаллической структуры (R3c). Среди всех пяти полиморфных модификаций Ga_2O_3 , $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ имеет наиболее широкую ширину запрещенной зоны ($E_g = 5.3$ эВ), обладает высокими напряжением пробоя ($E_c = 8.5$ МВ·см⁻¹) и диэлектрической постоянной ($\epsilon = 10$) [5–7]. Sn или Si-легирование Ga_2O_3 позволяет достичь проводимости *n*-типа с увеличением концентрации носителей заряда до 10^{19} см⁻³ [8]. Однако метод, позволяющий достичь проводимости *p*-типа, пока не найден. Это, возможно, является самым большим недостатком данного материала и ограничивает его потенциальное применение.

Однако возможно создание гетероперехода $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с материалом, обладающим тем же типом кристаллической решетки и демонстрирующим проводимость *p*-типа, например, оксид хрома ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) [9]. Оба материала имеют одинаковую ромбоэдрическую структуру и очень низкое несоответствие решеток в *a*-плоскости (0.4 %). Другим кандидатом может служить оксид иридия ($\alpha\text{-Ir}_2\text{O}_3$), здесь несоответствие решеток составляет 0.3 % [10]. Однако высокая стоимость иридия делает его применение нецелесообразным. Кроме того, возможно использование слоев корундоподобного оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), но в данном случае несоответствие решеток $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ составляет уже 1.2 %, его ширина запрещенной зоны 2.3 эВ против 3.0 эВ для $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [11]. Стоит отметить, что рассогласование решеток в паре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ велико (3.74 % [12]), но в данном случае выбор ограничен.

Создание гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ /сапфир было ранее нами описано в [13]. Нашей задачей было создать буферный слой $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с целью повышения кристаллического качества слоя $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Осаждение слоя $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ толщиной 150 нм при помощи магнетронного распыления и последующий отжиг полученного слоя при 500–800 °С позволили вырастить монокристаллический слой $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и снизить плотность прорастающих дислокаций в 4 раза. Полученные результаты свидетельствуют об изоструктурной

природе данных оксидов и потенциале для их последующих исследований.

С недавнего времени наблюдается особый интерес к выращиванию слоев Ga_2O_3 методами газовой эпитаксии (CVD), в частности, методом ультразвукового осаждения мелкодисперсного аэрозоля (mist-CVD) и методом гидридной паровой эпитаксии (HVPE) [14–17]. Среди всех доступных CVD методов только эти две технологии позволяют получать толстые слои оксида галлия [18,19]. Осаждение слоев вышеуказанными методами обеспечивает высокую скорость роста (несколько микрон в час) и простые схемы их легирования. Их использование позволяет достичь высокого кристаллического качества полученных слоев наряду с высоким качеством морфологии поверхности. Кроме того, они не требуют использования вакуумных установок, следовательно, эти методы экономически более эффективны.

В данной работе для создания гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ /сапфир использовались методы mist-CVD и HVPE. Главной задачей было выявить принципиальную возможность выращивания такой гетероструктуры методом CVD при достижении заданной толщины слоя и сохранении приемлемой морфологии поверхности.

2. Эксперимент

Гетероструктуры $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ были выращены на подготовленных для эпитаксии сапфировых подложках с ориентацией (0001).

На первом этапе методом mist-CVD осаждался слой Cr_2O_3 . Для этого использовался разработанный нами mist-CVD-реактор, оснащенный ультразвуковым преобразователем 2.4 МГц, который производит «капли» диаметром в диапазоне 10–100 нм. Время роста составляло 180 мин, температура подложки поддерживалась в диапазоне 700–850 °С. Подробное описание параметров технологического процесса роста приведено в [20].

На втором этапе происходило осаждение слоя Ga_2O_3 на слой Cr_2O_3 методом HVPE. Для этого процесса был также использован разработанный нами HVPE-реактор. В реакторе, представляющем собой горизонтальную систему с горячими стенками, в качестве прекурсоров использовались хлорид галлия (GaCl) и кислород (O_2). Скорость роста составляла примерно 2.4 мкм/ч, а температура осаждения – 500 °С. Дополнительную информацию о параметрах процесса можно найти также в [20].

Фазовый состав полученных гетероструктур был охарактеризован методом рентгеновской дифракции (РФА) с использованием дифрактометра «Буревестник ДРОН 7» с излучением $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$. Шероховатость поверхности слоя Cr_2O_3 измерялась профилометром Mahr MarSurf PS10. Морфологию поверхности слоя Ga_2O_3 анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Phenom ProX, работающего в режиме вторичных электронов. Для визуализации поперечного сечения гетероструктуры и определения толщины слоев образцы раскалывали и исследовали методом СЭМ.

3. Обсуждение результатов

Поверхность слоя, подвергнутого последующей эпитаксии, в идеале должна быть максимально гладкой. Визуализация морфологии слоя $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 1. Видно, что поверхность имеет однородный рельеф без четких особенностей, за исключением некоторых пятен, связанных с дефектами слоя.

Шероховатость (r_a) слоя $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ измерялась профилометром трехкратно в обоих направлениях. Значения (r_a) оказались близкими, а среднее значение (\bar{r}_a) составляет 24 нм, что удовлетворительно для последующего процесса эпитаксии. Некоторые профили поверхности слоя Cr_2O_3 показаны на рис. 2.

На следующем этапе выращивался слой $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ методом HVPE. Морфология поверхности этого слоя изображена на рис. 3, где можно наблюдать отчетливые особенности поверхности.

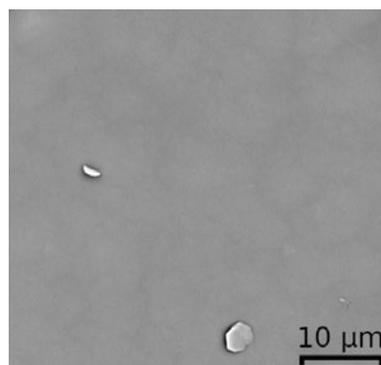


Рис. 1. СЭМ-изображение слоя $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, осажденного методом mist-CVD

СЭМ-изображение поперечного сечения гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{сапфир}$ показано на рис. 4. Толщина слоя $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ практически одинакова в поперечном направлении и составляет примерно 1.5 мкм. Аналогично слой $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ имеет постоянную толщину, хотя и с меньшим значением — около 0.2 мкм.

Анализ рентгенограммы $\theta\text{-}2\theta$ гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{сапфир}$ показал отражения от семейства плоскостей (000*l*) для всех трёх фаз. Они приведены в логарифмическом масштабе на рис. 5. Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ рефлекс 0 0 0 6 находится при 41.69 град, рефлекс 0 0 0 12 при 90.69 град; для $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ рефлекс 0 0 0 6 – при 39.8 град, рефлекс 0 0 0 12 – при 85.9 град; для $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ рефлекс 0 0 0 6 находится при 40.25 град, рефлекс 0 0 0 12 при 86.96 град. Значения углов для сапфира и оксида галлия очень хорошо совпадают с табличными. Однако в случае оксида хрома

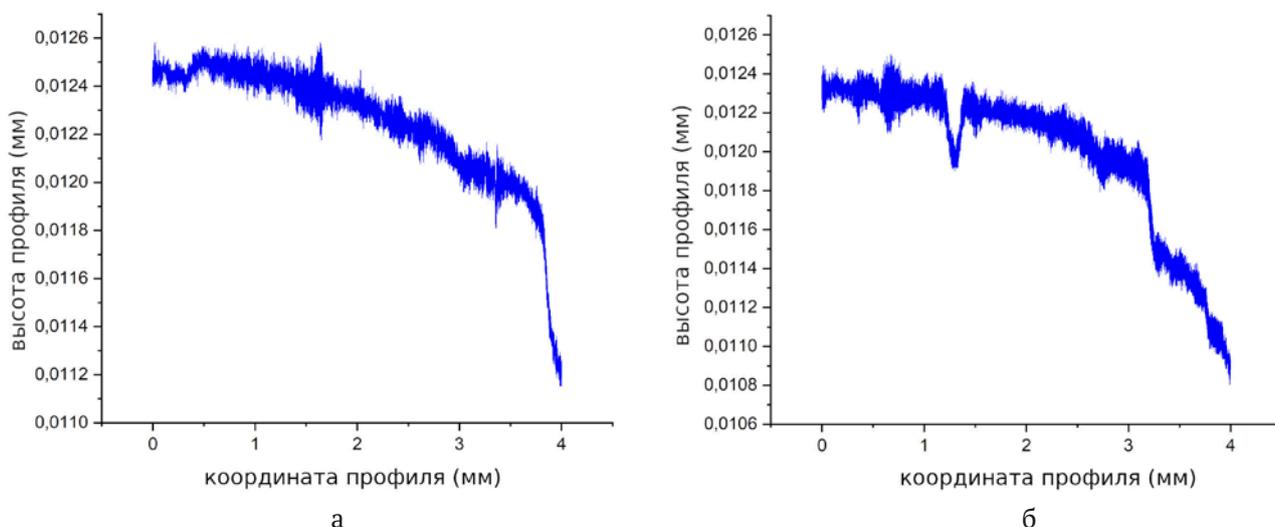


Рис. 2. Рельеф поверхности слоя $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (а) сечение в направлении OX, (б) сечение в направлении OY

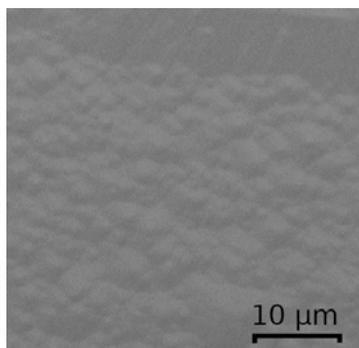


Рис. 3. СЭМ-изображение HVPE-слоя $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$

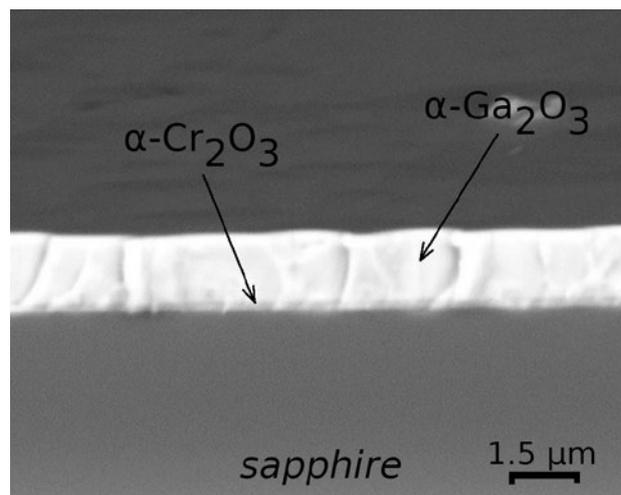


Рис. 4. СЭМ-изображение гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{сапфир}$

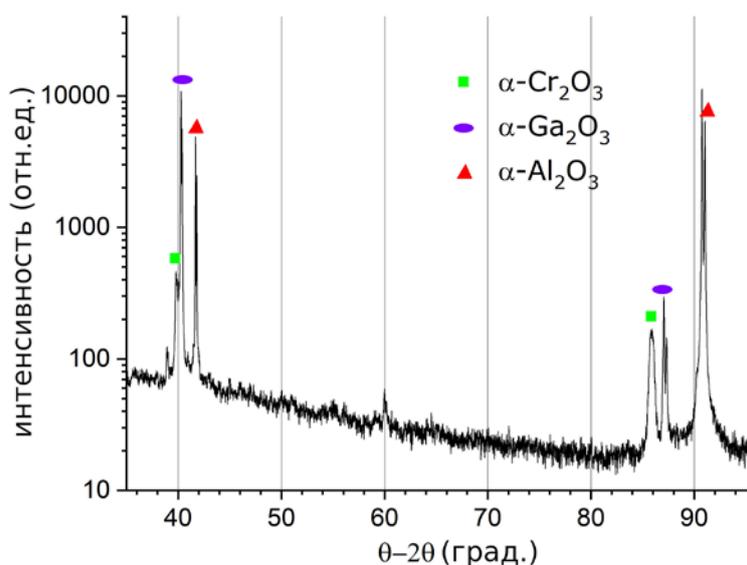


Рис. 5. Рентгенограмма гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{сапфир}$

экспериментальные значения существенно отличаются от табличных (рефлекс 0 0 0 6 — при 38.96 град, рефлекс 0 0 0 12 — при 83.66 град. Поскольку оба значения сдвинуты в сторону больших углов, это свидетельствует об уменьшении параметра решетки данной фазы относительно табличного. Можно сделать вывод, что слой Cr_2O_3 , будучи буферным, находится в напряженном состоянии из-за несоответствия его решетки с решетками соседних слоев.

В итоге, используя буферный слой оксида хрома, нам удалось вырастить однородный слой оксида галлия толщиной 1.5 мкм с относитель-

но гладкой поверхностью. Полученный слой $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ имеет монофазную структуру сравнительно высокого совершенства.

4. Заключение

Таким образом, была продемонстрирована возможность создания гетероструктуры $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{сапфир}$ заданной толщины и превосходной морфологией методами CVD. Технологии mist-CVD и HVPE позволили достичь высоких темпов роста слоев. Рентгенограммы показали отсутствие каких-либо других фаз, кроме корундоподобных.

Дальнейшие исследования планируется сосредоточить на измерении электрических параметров данной гетероструктуры и утонении слоя сапфира. Это позволит создать подложку с высокой теплопроводностью и использовать такую гетероструктуру для различных применений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Список литературы

1. Hasan M. N., Swinnich E., Seo J. H. Recent progress in gallium oxide and diamond based high power and high-frequency electronics. *International Journal of High Speed Electronics and Systems*. 2019;28(01n02): 1940004. <https://doi.org/10.1142/S0129156419400044>
2. Yadava N., Chauhan R. K. Review—recent advances in designing gallium oxide MOSFET for RF application. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020;9(6): 065010. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/aba729>
3. Qiao R., Zhang H., Zhao S., Yuan L., Jia R., Peng B., Zhang Y. A state-of-art review on gallium oxide field-effect transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2022;55(38): 383003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac7c44>
4. Stepanov S. I., Nikolaev V., Bougrov V. E., Romanov A. Gallium oxide: properties and applications - a review. *Review. Advanced Materials Science*. 2016;44: 63–86. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=wsoxph>
5. Pearton S. J., Aitkaliyeva A., Xian M., ... Kim J. Review – radiation damage in wide and ultra-wide bandgap semiconductors. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2021;10: 055008. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abfc23>
6. Oshima Y., Ahmadi E. Progress and challenges in the development of ultra-wide bandgap semiconductor α -Ga₂O₃ toward realizing power device applications. *Applied Physics Letters*. 2022;121(26): 260501. <https://doi.org/10.1063/5.0126698>
7. Ping L. K., Berhanuddin D. D., Mondal A. K., Menon P. S., Mohamed M. A. Properties and perspectives of ultrawide bandgap Ga₂O₃ in optoelectronic applications. *Chinese Journal of Physics*. 2021;73: 195–212. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.06.015>
8. Jiao T., Li Z., Chen W., Dong X., Li Z., Diao Z., Zhang Y., Zhang B. Stable electron concentration Si-doped β -Ga₂O₃ films homoepitaxial growth by MOCVD. *Coatings*. 2021;11: 589. <https://doi.org/10.3390/coatings11050589>
9. Kaneko K., Fujita S., Shinohe T., Tanaka K. Progress in α -Ga₂O₃ for practical device applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2023;62: SF0803. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/acd125>
10. Kan S., Takemoto S., Kaneko K., Takahashi I., Sugimoto M., Shinohe T., Fujita S. Electrical properties of α -Ir₂O₃/ α -Ga₂O₃ *pn* heterojunction diode and band alignment of the heterostructure. *Applied Physics Letters*. 2018;113: 212104. <https://doi.org/10.1063/1.5054054>
11. Kaneko K., Nomura T., Fujita S. Corundum-structured α -phase Ga₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃ alloy system for novel functions. *Physica Status Solidi C*. 2010;7(10): 2467–2470. <https://doi.org/10.1002/pssc.200983896>
12. Abdullah M. M., Rajab Fahd M., Al-Abbas Saleh M. Structural and optical characterization of Cr₂O₃ nanostructures: Evaluation of its dielectric properties. *AIP Advances*. 2014;4(2): 027121. <https://doi.org/10.1063/1.4867012>
13. Stepanov S., Nikolaev V., Almaev A., ... Polyakov A. HVPE growth of corundum-structured α -Ga₂O₃ on sapphire substrates with α -Cr₂O₃ buffer layer. *Materials Physics and Mechanics*. 2021;47: 577–581. https://doi.org/10.18149/MPM.4742021_4
14. Yang D., Kim B., Eom T. H., Park Y., Jang H. W. Epitaxial growth of alpha gallium oxide thin films on sapphire substrates for electronic and optoelectronic devices: Progress and perspective. *Electronic Materials Letters*. 2022;18: 113–128. <https://doi.org/10.1007/s13391-021-00333-5>
15. Nikolaev V. I., Polyakov A. Y., Stepanov S. I., Pechnikov A. I., Guzilova L. I., Scheglov M. P., Chikiryaka A. V. Epitaxial stabilization of α -Ga₂O₃ layers grown on r-plane sapphire. *Materials Physics and Mechanics*. 2023;51(1): 1–9. https://doi.org/10.18149/MPM.5112023_1
16. Oda M., Kaneko K., Fujita S., Hitora T. Crack-free thick (~5 μ m) α -Ga₂O₃ films on sapphire substrates with α -(Al,Ga)₂O₃ buffer layers. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2016;55(12): 1202B4. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202B4>
17. Kim K.-H., Ha M.-T., Kwon Y.-J., Lee H., Jeong S.-M., Bae S.-Y. Growth of 2-inch α -Ga₂O₃ epilayers via rear-flow-controlled mist chemical vapor deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019;8(7): Q3165. <https://doi.org/10.1149/2.0301907jss>
18. Cheng Y., Xu Y., Li Z., Zhang J., ... Zhang C. Heteroepitaxial growth of α -Ga₂O₃ thin films on a-, c- and r-plane sapphire substrates by low-cost mist-CVD method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831(5): 154776. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154776>

19. Cha A. N., Bang S., Rho H., ... Ha J. S. Effects of nanoepitaxial lateral overgrowth on growth of $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by halide vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2019;115(9): 091605. <https://doi.org/10.1063/1.5100246>

20. Николаев В. И., Тимашов Р. В., Степанов А. И., ... Поляков А. Я. Тонкие монокристаллические слои $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, выращенные на подложках сапфира в реакторе ультразвуковой паровой химической эпитаксии. *Письма в ЖТФ*. 2023;49(10): 43–46. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.10.55434.19549>

Информация об авторах

Бутенко Павел Николаевич, к. т. н., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1364-3016>
pavel.butenko@mail.ioffe.ru

Тимашов Роман Борисович, н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9103-545X>
timashov@inbox.ru

Андрей Иванович Степанов, д. х. н., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2908-0385>
stepanoffai@yandex.ru

Алексей Иванович Печников, н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4604-1935>
alpechn@yahoo.com

Чириряка Андрей Владимирович, н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2087-8086>
chikiryaka@mail.ru

Любовь Игоревна Гузилова, н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4205-3226>

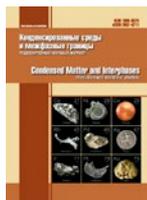
Сергей Иванович Степанов, к. ф.-м. н., н. с., ООО «Совершенные Кристаллы» (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

s.i.stepanov@gmail.com

Николаев Владимир Иванович, к. ф.-м. н., в. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5630-0833>
nikolaev.v@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 25.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 548.4: 534.631:620.192.63

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11484>

Исследование оксида галлия методом составного пьезоэлектрического осциллятора на частоте 100 кГц

В. В. Каминский✉, Д. А. Калганов, Д. Ю. Панов, В. А. Спиридонов, А. Ю. Иванов, М. В. Розаева, Д. А. Бауман, А. Е. Романов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»,
пр. Кронверкский, 49, Санкт-Петербург 197101, Российская Федерация

Аннотация

В статье приводятся результаты исследования механических свойств и дефектной структуры оксида галлия (Ga_2O_3) при помощи метода составного пьезоэлектрического осциллятора. Объемные образцы бета фазы Ga_2O_3 в виде монокристаллов и их сростков были получены при помощи роста из расплава с формообразователем (метод Степанова). Исследовались зависимости модуля продольной упругости и затухания упругих колебаний на частоте 100 кГц от амплитуды деформации. Изменения упругих и микропластических свойств образцов при различной температуре были сопоставлены с возможными релаксационными явлениями в структуре материала.

Изучение дефектной структуры в образцах чистого и легированного Ga_2O_3 необходимо для совершенствования технологии получения монокристаллов большого размера. Фундаментальными вопросами в данной области являются влияние дефектов на анизотропию электропроводности, зонную структуру и другие функциональные свойства получаемого полупроводникового материала. Цель данной статьи в установлении особенностей подготовки образцов, проведении исследований и интерпретации результатов, полученных методом составного пьезоэлектрического осциллятора для образцов оксида галлия.

В исследуемых образцах возбуждалась первая продольная мода колебаний, что соответствовало длине около 27 мм и малому поперечному сечению образца. Отдельно определялись температурные зависимости в области низких и высоких амплитуд деформаций. Для оценки кристаллического совершенства образцов, подготовленных для исследований, использовалась рентгеновская дифракция с анализом кривой качания.

Значение модуля Юнга, полученное вдоль направления роста (кристаллической ориентации $\langle 010 \rangle$), в кристаллах Ga_2O_3 $E \approx 260$ ГПа соответствует известным литературным данным. На температурных зависимостях внутреннего трения при температуре ~ 280 К обнаружены релаксационные пики, соответствующие различным дислокационным взаимодействиям.

Ключевые слова: оксид галлия, монокристалл, дефектная структура, реальная структура, полупроводник, метод составного пьезоэлектрического осциллятора

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00617.

Для цитирования: Каминский В. В., Калганов Д. А., Панов Д. Ю., Спиридонов В. А., Иванов А. Ю., Розаева М. В., Бауман Д. А., Романов А. Е. Исследование оксида галлия методом составного пьезоэлектрического осциллятора на частоте 100 кГц. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 548–556. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11484>

For citation: Kaminskii V. V., Kalganov D. A., Panov D. I., Spiridonov V. A., Ivanov A. I., Rozaeva M. V., Bauman D. A., Romanov A. E. A study of gallium oxide by using the piezoelectric composite oscillator technique at a frequency of 100 kHz. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 548–556. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11484>

✉ Каминский Владимир Владимирович, e-mail: vvkaminskii@itmo.ru

© Каминский В. В., Калганов Д. А., Панов Д. Ю., Спиридонов В. А., Иванов А. Ю., Розаева М. В., Бауман Д. А., Романов А. Е., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Поиск новых методов изготовления и исследования монокристаллов β - Ga_2O_3 больших размеров связан с возможностью создания из них подложек и функциональных частей полупроводниковых устройств [1]. Благодаря уникальным свойствам различных форм оксида галлия возможно его применение при миниатюризации существующих и разработке новых компонентов силовой электроники [2, 3]. Наличие собственной подложки из β - Ga_2O_3 в этом случае позволит использовать преимущества гомоэпитаксии, упростит технологию производства и обеспечит долговечность эксплуатации готовых устройств [4]. Также описаны применения Ga_2O_3 для создания ультрафиолетовых [5, 6] и рентгеновских детекторов [7], датчиков газа [8, 9] и других устройств [10]. На данный момент получены монокристаллы β - Ga_2O_3 с наибольшими линейными размерами до 11 см [11]. Возникновение собственных дефектов (кислородных вакансий [12]) и преднамеренное легирование в процессе роста, как правило, негативно влияет на их функциональные свойства [13, 14]. Однако контроль плотности и распределения дефектов различного вида может позволить целенаправленно изменять теплопроводность, электропроводность, зонную структуру и многие другие свойства кристаллов [15, 16].

Широко применяются методы исследования дефектно-примесной структуры полупроводников, основанные на их оптических и электронных радиочастотных свойствах [13, 17]. Зонная структура Ga_2O_3 и другие важные для прикладных задач свойства исследуются аналитически [18], численно и комплексно [19]. Однако один из наиболее универсальных методов анализа структуры основан на взаимодействии дефектов с полем упругих волн [20, 21]. Для возбуждения упругих колебаний широко используется техника составного пьезоэлектрического осциллятора (СПО) [22]. В зависимости от температуры, ориентации кристалла, частоты и амплитуды колебаний такому взаимодействию будет соответствовать различная величина потерь энергии – внутреннее трение [21, 23]. Максимальная чувствительность метода СПО к взаимодействию дислокаций с точечными дефектами различного рода достигается при амплитудах деформации от 10^{-7} до 10^{-4} в диапазоне частот $10^5 \div 10^6$ Гц [24, 25]. Амплитудно-независимая часть затухания упругих колебаний позволяет составить так называемые указательные поверхности фона

внутреннего трения [23], определить ориентацию и активность систем скольжения дислокаций. Затухание высокоамплитудных колебаний характеризует различные процессы размножения дислокаций и их движения в упругих полях других дефектов [26].

Несмотря на большой объем накопленных сведений о структурных свойствах β - Ga_2O_3 [27] продолжают исследования, посвященные активации различных систем скольжения дислокаций [28, 29]. Также мало изучены механические свойства объемных кристаллов β - Ga_2O_3 , необходимые для эффективного изготовления пластин-подложек из них. Сложность исследований таких свойств обусловлена высокими требованиями к подготовке образцов нужной формы и размера, а также необходимостью дополнительных исследований другими методами. В этой связи исследования механических свойств Ga_2O_3 на данный момент проводились лишь теми методиками, которые могли быть адаптированы для измерений на тонких пленках и маломерных кристаллах.

Цель данной работы – провести исследование объемных кристаллов Ga_2O_3 методом составного пьезоэлектрического осциллятора на частоте 100 кГц с получением информации об упругих и пластических особенностях механических характеристик Ga_2O_3 .

2. Экспериментальная часть

Объемные кристаллы β - Ga_2O_3 были получены методом жидкофазного роста из расплава с формообразователем (метод Степанова) [11, 12] (рис. 1а).

В качестве основного метода исследования механических свойств в настоящей работе использовалась методика составного пьезоэлектрического осциллятора (СПО) с частотой измерений около 100 кГц [25, 26]. Эксперименты проводились при амплитудах деформации от 10^{-7} до 10^{-4} в широком температурном диапазоне от 120 до 320 К.

Составной пьезоэлектрический осциллятор, представляет собой два спаянных монокристалла кварца. Исследуемый материал прикрепляется к осциллятору при помощи различных адгезионных веществ. При подаче переменного напряжения на электроды одного из кристаллов он начинает осциллировать, передавая упругие колебания на образец. Из отношения сигнала на электродах второго измерительного кристалла к первому получают величину коэффициента

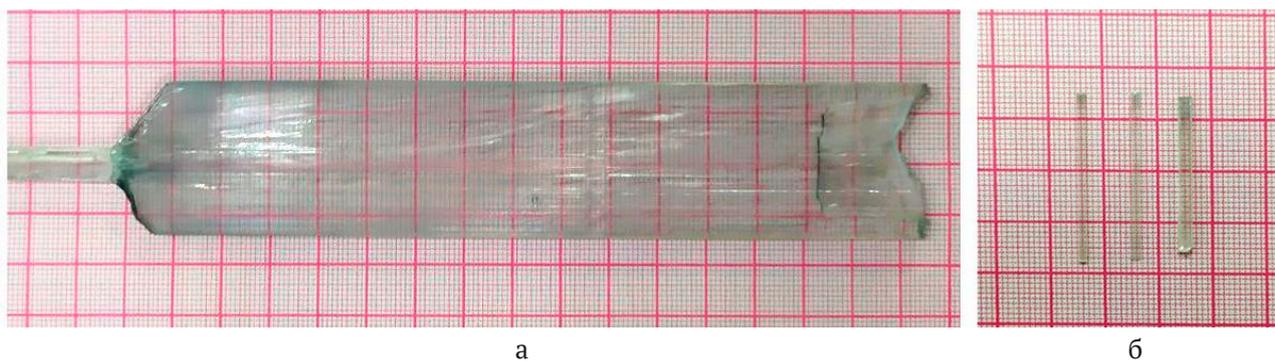


Рис. 1. Внешний вид объемных кристаллов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ полученных методом роста из расплава с формообразователем (а) и образцов для исследования методом составного пьезоэлектрического осциллятора (б)

затухания. Также измеряют частоту колебаний всей системы. С учётом характеристик кварцевого осциллятора и коэффициента связи по измеренным значениям находят величины внутреннего трения и модулей упругости. В данной работе измерения проводили на частоте резонанса около 100 кГц для первой моды продольных колебаний. Изменение частоты при этом соответствуют величине модуля Юнга. Модуль Юнга и внутреннее трение, определяемые данным методом, дают интегральную информацию о динамических свойствах микроструктуры и их изменении под действием деформации в исследуемом материале:

$$m_{\text{osc}} \delta_{\text{osc}} = m_{\text{qu}} \delta_{\text{qu}} + m_{\text{sam}} \delta_{\text{sam}},$$

$$m_{\text{osc}} f_{\text{osc}} = m_{\text{qu}} f_{\text{qu}} + m_{\text{sam}} f_{\text{sam}},$$

где m_{osc} – масса всего осциллятора; m_{qu} – масса кварца; m_{sam} – масса образца; δ_{osc} – затухания колебаний на всем осцилляторе; δ_{qu} – затухания колебаний на кварце; δ_{sam} – затухания колебаний на образце; f_{osc} – частота колебаний всего осциллятора; f_{qu} – частота колебаний кварца; f_{sam} – частота колебаний на образце.

Модуль Юнга для материала образца определяется как:

$$E = 4\rho l^2 f_{\text{sam}}^2,$$

ρ – плотность исследуемого материала; l – длина образца.

Относительное изменение упругих свойств, связанное с нагревом образца и его обратимой дислокационной деформацией, характеризуется дефектом модуля Юнга. Эта величина в случае продольных колебаний определяется из соотношения:

$$\Delta E = \frac{(E_i - E(\epsilon))}{E_i},$$

где E_i – модуль упругости на амплитудно-независимой стадии, а $E(\epsilon)$ – модуль упругости на амплитудно-зависимой стадии, ϵ – амплитуда деформации образца.

Для измерения методом СПО были подготовлены образцы в форме параллелепипеда с размерами около $27 \times 2 \times 1$ мм³ при помощи дисковой пилы с алмазным напылением. Длинная сторона образцов совпадала с направлением роста $\langle 010 \rangle$ и направлением распространения упругих колебаний от пьезоэлектрического осциллятора к образцу. Для достоверности результатов измерения проводили на трёх однотипных образцах (рис. 1б).

Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания при помощи весов третьего класса точности GH-252 (A&D Company) и измерителя температуры V7-78/1 (АКИП). Для исследованного материала среднее значение плотности составило $\rho = 5915 \pm 12$ кг/м³.

В данном эксперименте для оценки кристаллического совершенства исследуемых образцов, помимо метода СПО, использовалась методика рентгendifракционного анализа (дифрактометр ДРОН-8 $\text{CuK}\alpha$ -излучение в щелевой конфигурации, трубка БСВ-29, детектор NaI-Tl). Подготовленные для СПО кристаллы исследовались в непрерывном и дискретном режимах съёмки в широком диапазоне углов. Также исследовались кривые качания для максимальной интенсивности рефлекса (12 0 0). Так как максимум деформирующего напряжения при первой продольной моде локализован в центре образца, исследовалась именно эта область. Размер пучка рентгеновского излучения на поверхности примерно соответствовал ширине образца ~ 2 мм.

2. Результаты и обсуждение

Полученные дифракционные данные приведены на рис. 2. На общей картине дифракции

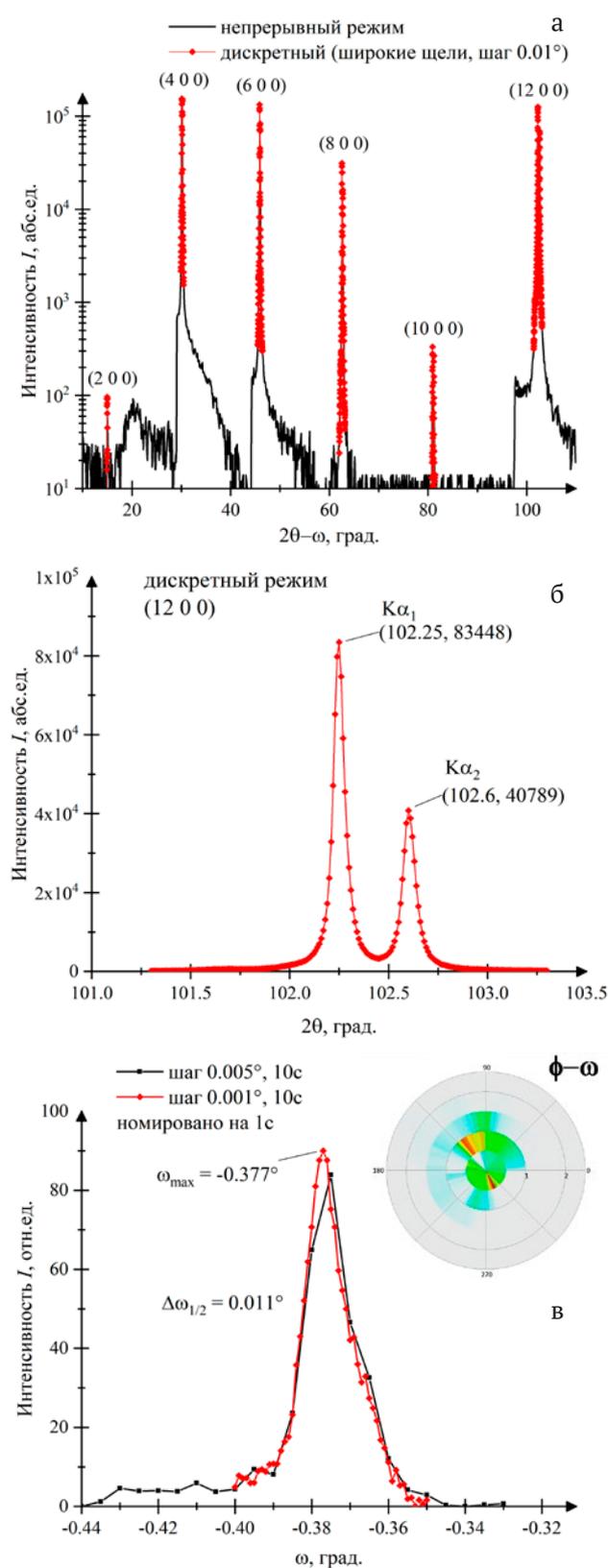


Рис. 2. Рентгеновская дифракция центральной области образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне углов (а), профиль и кривая качания максимума (12 0 0) (б) и (в) соответственно

(рис. 2а) присутствуют четные максимумы плоскости (100) различных порядков дифракции. Профиль и углы дифракции соответствуют данным картотеки PDF 01-087-1901. Образец был исследован и выставлен по отражению (12 0 0). На рис. 2б представлены дифрактограммы рефлекса в дискретном режиме для определения $2\Theta_{K\alpha_1} = 102.24^\circ$. Кривая качания для рефлекса (12 0 0) получена с помощью узкой щелевой конфигурации дискретного режима при двух значениях шага (рис. 2в). Профиль кривой качания имеет ассиметричную форму с «хвостом» при меньших ω , ширина на половине максимума интенсивности примерно соответствует 0.011° .

При комнатной температуре методом СПО получены амплитудные зависимости внутреннего трения и модуля Юнга (рис. 3).

Для всех образцов наблюдается амплитудный гистерезис как внутреннее трение (ВТ), так и модуль Юнга (МЮ), иными словами, зависимости, измеренные последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды, не совпадают друг с другом. Зависимость, измеренная при убывании амплитуды, располагается выше зависимости, измеренной при возрастании амплитуды. Такое поведение является характерным для различных типов кристаллов и поликристаллов [30, 31]. С точки зрения теории амплитудный гистерезис указывает на колебательное движение дислокаций в силовых полях стопоров – закрепляющих дислокации точечных дефектов [32, 33]. Гистерезис зависит от максимальной амплитуды деформации, при которой снимались зависимости. Так, при амплитуде меньше 10^{-5} (синие кривые) гистерезис не наблюдался. При дальнейшем незначительном повышении амплитуды (красные кривые) возникает небольшой по величине обратимый гистерезис. При амплитуде существенно выше 10^{-5} (черные кривые) наблюдается сильный как обратимый, так и необратимый гистерезис.

Данные кривые можно разделить на две стадии: (i) малоамплитудная – характеризующаяся умеренным ростом ВТ и падением МЮ; (ii) высокоамплитудная – при которой наблюдается существенный рост ВТ и падение МЮ. При первой стадии происходят колебания дислокаций, закрепленных на точечных дефектах (центров пиннинга) в виде атомов примесей и вакансий, а при второй – колебания дислокаций уже после открепления [30]. Переход от первой стадии ко второй происходит при амплитуде деформации около 10^{-5} .

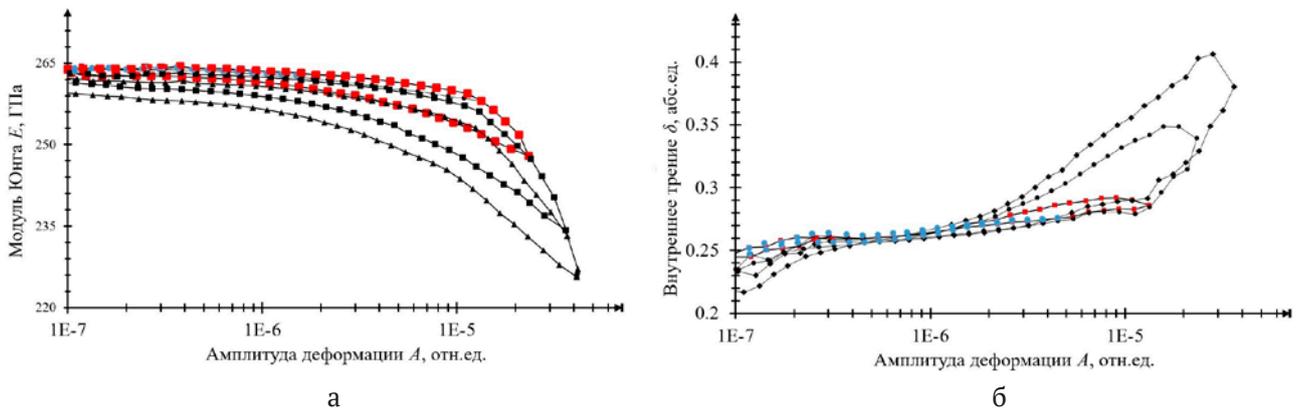


Рис. 3. Амплитудные зависимости модуля Юнга (а) и внутреннего трения (б) при комнатной температуре

Отдельно на рис. 4 показан дефект модуля Юнга, возникающий при деформации образцов Ga_2O_3 . Кривые были сняты при трёх температурах: 300, 225 и 118 К. В данном случае амплитудные зависимости дефекта модуля Юнга связаны с двумя стадиями микродеформации образца, описанными выше. Несмотря на то, что дефект МЮ определяется в первую очередь плотностью дефектных структур и распределением их по сечению и длине исследуемого образца, температура также оказывает существенное влияние на данную характеристику [30]. При повышении температуры рост дефекта МЮ обоснован разблокировкой дислокаций [34]. Отметим, что график строился из зависимостей $E(\epsilon)$, снятых при самом первом увеличении амплитуды на образцах, ни разу не подвергавшихся воздействию высоких амплитуд.

На рис. 5 показаны температурные зависимости МЮ и ВТ. В целом при понижении температуры модуль Юнга растёт, в то время как ВТ падает. Данное поведение зависимостей механических характеристик является классическим. Также произошел небольшой разрыв зависимостей в районе 273 К, по-видимому, связанный с наличием остаточной влаги в измерительной ячейке. Заметим, что МЮ находится в интервале 261–272 ГПа (рис. 5а) и при комнатной температуре полностью соотносится с данными других работ [35, 36]. Так, в работе [35] исследуются наномеханические резонаторы на основе наночешуек $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенного методом химического осаждения из паровой фазы низкого давления (LPCVD). Измерения, проведенные в этой работе, показывают модуль Юнга $E = 261$ ГПа и анизотропное двухосное встроенное растяжение 37.5 и

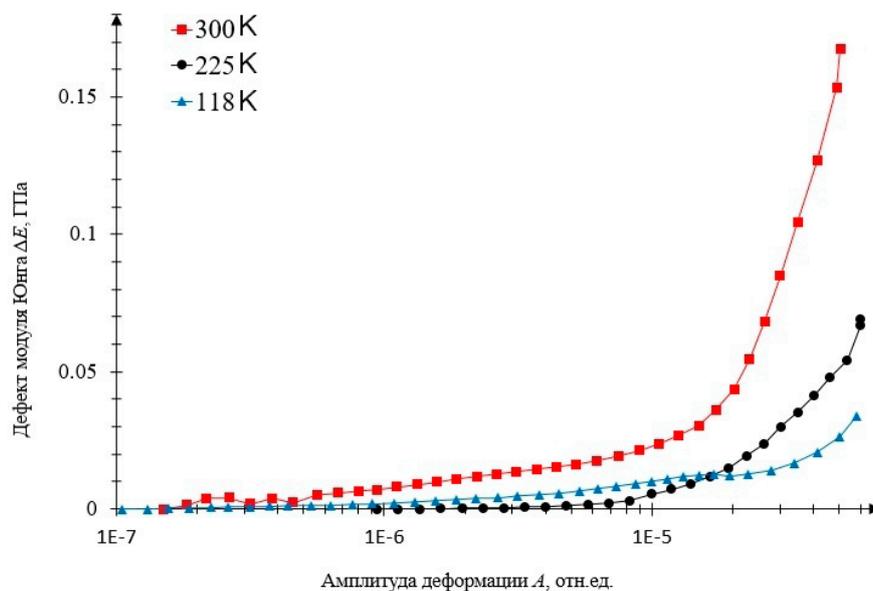


Рис. 4. Амплитудная зависимость дефекта модуля Юнга

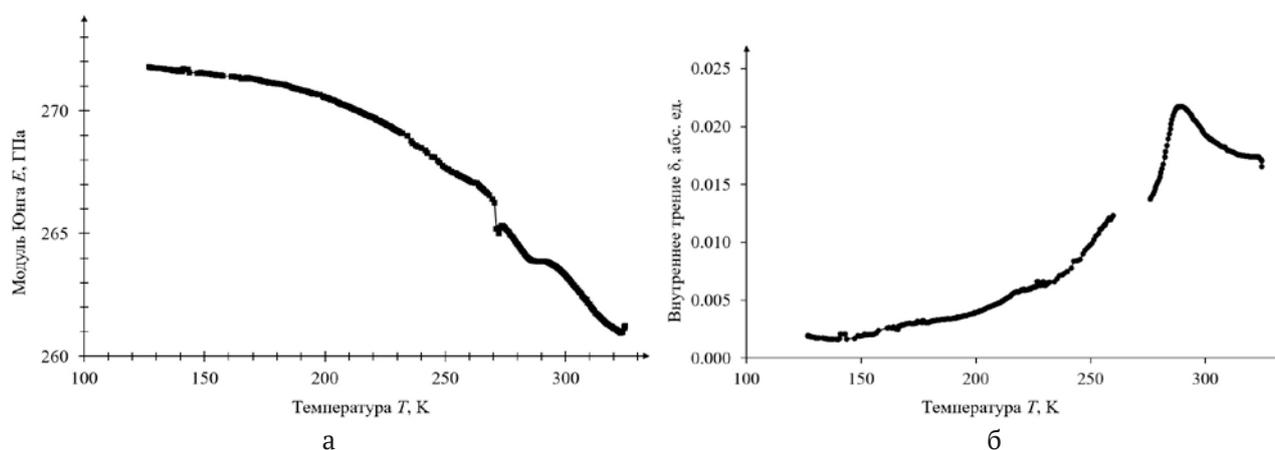


Рис. 5. Температурные зависимости модуля Юнга (а) и внутреннего трения (б) Ga_2O_3

107.5 МПа. При температуре около 280 К наблюдается пик ВТ (рис. 5б), в то время как на температурной зависимости МЮ наблюдается перегиб. Данный пик и перегиб связаны с дислокационными взаимодействиями, по-видимому, с релаксацией Хазигути или релаксацией Снука–Кёстера [37]. Релаксация Хазигути связана с взаимодействием дислокаций (перегибов) с собственными дефектами: межузельными атомами, вакансиями и их комплексами. Релаксация Снука–Кёстера в нашем случае может быть связана с «волочением» или «отрывом» примесных атмосфер при движении дислокаций. Связать полученные результаты можно с технологией получения монокристаллических сростков. При ростовых температурах расплав нестабилен и подвержен разложению на газové составляющие: двухвалентный оксид галлия, одновалентный оксид, металлический галлий и кислород: ($\text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{GaO} \rightarrow \text{Ga}_2\text{O} \rightarrow \text{Ga}$ и O). Этот процесс не может в полной мере быть компенсирован за счёт избытка кислорода в ростовой атмосфере, что, как правило, приводит к возникновению кислородных вакансий в растущем объемном кристалле [38]. Логично предположить релаксацию Хазигути основным механизмом ответственным за формирование пика ВТ и перегиба на зависимости МЮ. Однако для достоверности определения природы пиков требуется проведение дополнительных исследований. При сравнении эквивалентных образцов из одного исходного материала релаксационные максимумы Хазигути в части из них могут «отжигаться» на стадии возврата [37].

3. Выводы или заключение

Полученный профиль кривой дифракции (рис. 2а) и значение параметра a решетки синтезированной моноклинной фазы соответствуют

эталонным данным базы PDF и данным других научных публикаций [39], что может свидетельствовать о высокой степени структурного совершенства полученных образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и малой величине остаточных напряжений в кристалле. Малое значение (для использованной щелевой конфигурации) полуширины кривой качания позволяет говорить о высокой степени кристаллического совершенства исследуемой области образца. Небольшая асимметричность данной кривой в области малых углов может быть обусловлена различными факторами, такими как малоугловая разориентация блоков (зёрен), либо наличие двойников. Кристаллическая структура исследованных образцов соответствует исходному материалу [11, 12].

При помощи метода СПО получены механические характеристики образцов на частоте 100 кГц. В результате экспериментов получены и интерпретированы амплитудные зависимости МЮ и ВТ. Амплитудные зависимости можно разделить на две стадии: (i) малоамплитудную, при которой колебания дислокаций происходит внутри примесных атмосфер; (ii) высокоамплитудную, при которой колебания дислокаций происходит уже вне примесных атмосфер. Получены значения амплитуды, при которой одна стадия сменяет другую. В результате работы определены температурные зависимости МЮ и ВТ на частоте около 100 кГц для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, подтверждающиеся результатами других экспериментов. Интерпретация природы релаксационного пика ВТ при 285 К, связанного с дислокационными взаимодействиями, требует дополнительных исследований.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в исследование и подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Кицай А. А., Носов Ю. Г., Чижирыка А. В., Николаев В. И. Выращивание монокристаллов β -Ga₂O₃ раствор-расплавным методом. *Письма в журнал технической физики*. 2023;49(14): 16–18. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.14.55819.19589>
2. Калыгина В. М., Николаев В. И., Алмаев А. В., Цымбалов А. В., Петрова Ю. С., Печников И. А., Бутенко П. Н. Свойства резистивных структур на основе полиморфных фаз оксида галлия. *Письма в журнал технической физики*. 2020;46(17): 33–36. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.17.49891.18341>
3. Green A. J., Speck J., Xing G., ... Higashiwaki M. β -gallium oxide power electronics. *Apl Materials*. 2022;10(2): 029201. <https://doi.org/10.1063/5.0060327>
4. Калыгина В. М., Лыгденова Т. З., Петрова Ю. С., Черников Е. В. Влияние материала подложки на свойства пленок оксида галлия и структур на его основе. *Физика и техника полупроводников*. 2019;53(4): 468–473. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.04.47442.8990>
5. Kaur D., Kumar M. A strategic review on gallium oxide based deep-ultraviolet photodetectors: recent progress and future prospects. *Advanced Optical Materials*. 2021;9(9): 2002160. <https://doi.org/10.1002/adom.202002160>
6. Калыгина В. М., Киселева О. С., Кушнарв Б. О., Олейник В. Л., Петрова Ю. С., Цымбалов А. В. Фотодиоды на основе структур Ga₂O₃/n-GaAs, способные работать в автономном режиме. *Физика и техника полупроводников*. 2022;56(9): 928–932. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.09.53417.9868>
7. Lu X., Zhou L., Chen L., Ouyang X., Liu B., Xu J., Tang H. Schottky X-ray detectors based on a bulk β -Ga₂O₃ substrate. *Applied Physics Letters*. 2018;112(10): 103502 <https://doi.org/10.1063/1.5020178>
8. Zhu J., Xu Z., Ha S., Li D., Zhang K., Zhang H., Feng J. Gallium oxide for gas sensor applications: A comprehensive review. *Materials*. 2022;15(20): 7339. <https://doi.org/10.3390/ma15207339>
9. Николаев В. И., Алмаев А. В., Кушнарв Б. О., ... Черников Е. В. Газочувствительные свойства пленок твердого раствора In₂O₃-Ga₂O₃. *Письма в журнал технической физики*. 2022;14: 37–41. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.14.52869.19211>
10. Petrenko A. A., Kovach Ya. N., Bauman D. A., Odnoblyudov M. A., Bougrov V. E., Romanov A. E. Current state of Ga₂O₃-based electronic and optoelectronic devices. Brief review. *Reviews on Advanced Materials and Technologies*. 2021;3(2): 1–26. <https://doi.org/10.17586/2687-0568-2021-3-2-1-26>
11. Bauman D. A., Panov D. I., Spiridonov V. A., Romanov A. E. High quality β -Ga₂O₃ bulk crystals, grown by edge-defined film-fed growth method: growth features, structural and thermal properties. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2023;41: 053203. <https://doi.org/10.1116/6.0002644>
12. Bauman D. A., Panov D. I., Spiridonov V. A., Kremleva A. V., Romanov A. E. On the successful growth of bulk gallium oxide crystals by the EFG (Stepanov) method. *Functional Materials Letters*. 2023: 2340026. <https://doi.org/10.1142/S179360472340026X>
13. Son N. T., Goto K., Nomura K., ... Jánzén E. Electronic properties of the residual donor in unintentionally doped β -Ga₂O₃. *Journal of Applied Physics*. 2016;120(23): 235703. <https://doi.org/10.1063/1.4972040>
14. Иванова Е. В., Дементьев П. А., Загорянская М. В. ... Бугров В. Е. Исследование ловушек носителей заряда в объемном оксиде галлия β -Ga₂O₃. *Физика твердого тела*. 2021;63(4): 421–426. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.04.50705.236>
15. Wang Z., Chen X., Ren F. F., Gu S., Ye J. Deep-level defects in gallium oxide. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2020;54(4): 043002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abeb1>
16. Manikantababu N., Sheoran H., Siddham P., Singh R. Review of radiation-induced effects on β -Ga₂O₃ materials and devices. *Crystals*. 2022;12(7): 1009. <https://doi.org/10.3390/cryst12071009>
17. Seyidov P., Ramsteiner M., Galazka Z., Irmischer K. Resonant electronic Raman scattering from Ir⁴⁺ ions in β -Ga₂O₃. *Journal of Applied Physics*. 2022;131(3): 035707. <https://doi.org/10.1063/5.0080248>
18. Абдрахманов В. Л., Завьялов Д. В., Конченков В. И., Крючков С. В. Влияние сильной электромагнитной волны на проводимость β -Ga₂O₃. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2020;84(1): 61–66. <https://doi.org/10.31857/S0367676520010032>
19. Гузилова Л. И., Гращенко А. С., Печников А. И., ... Николаев В. И. *Materials Physics and Mechanics*. 2016;29(2): 166–171. Режим доступа: https://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no_22916/MPM229_09_guzilova.pdf
20. Quimby S. L. On the experimental determination of the viscosity of vibrating solids. *Physical Review*. 1925;25(4): 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.25.558>
21. Kimball A. L., Lovell D. E. Internal friction in solids. *Physical Review*. 1927;30(6): 948. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.30.948>
22. Marx J. Use of the piezoelectric gauge for internal friction measurements. *Review of Scientific In-*

struments. 1951;22(7): 503–509. <https://doi.org/10.1063/1.1745981>

23. Naimi E. K. Internal-friction anisotropy in a real crystal and construction of characteristic internal-friction surfaces. *Soviet Physics Journal*. 1975;18: 371–375. <https://doi.org/10.1007/BF00889303>

24. Granato A. V., Lüke K. Application of dislocation theory to internal friction phenomena at high frequencies. *Journal of Applied Physics*. 1956;27(7): 789–805. <https://doi.org/10.1063/1.1722485>

25. Robinson W. H., Edgar A. The piezoelectric method of determining mechanical damping at frequencies of 30 to 200 KHz. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*. 1974;21(2): 98–105. <https://doi.org/10.1109/T-SU.1974.29798>

26. Tyapunina N. A., Zinenkova G. M., Shtrom E. V. Dislocation multiplication in alkali halide crystals exposed to ultrasonic waves. The original stage. *Physica Status Solidi (a)*. 1978;46(1): 327–336. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210460143>

27. Nikolaev V. I., Stepanov S. I., Romanov A. E., Bougrov V. E. Gallium oxide. In: *Single Crystals of Electronic Materials*. R. Fornari (ed.). Woodhead Publishing; 2019. 487–521. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102096-8.00014-8>

28. Yamaguchi H., Kuramata A., Masui T. Slip system analysis and X-ray topographic study on β -Ga₂O₃. *Superlattices and Microstructures*. 2016;99: 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.04.030>

29. Wu Y., Rao Q., Best J. P., Mu D., Xu X., Huang H. Superior room temperature compressive plasticity of submicron beta-phase gallium oxide single crystals. *Advanced Functional Materials*. 2022;32(48): 2207960. <https://doi.org/10.1002/adfm.202207960>

30. Kaminskii V. V., Kalganov D. A., Podlesnov E., Romanov A. E. Influence of dislocation and twin structures on the mechanical characteristics of Ni-Mn-Ga alloys at ultrasonic frequencies. *Frontier Materials & Technologies*. 2022;2: 28–36. <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-28-36>

31. Kaminskii V. V., Lyubimova Y. V., Romanov A. E. Probing of polycrystalline magnesium at ultrasonic frequencies by mechanical spectroscopy. *Materials Physics and Mechanicals*. 2020;44(1): 19–25. https://doi.org/10.18720/MPM.4412020_3

32. Гузилова Л. И., Кардашев Б. К., Печников А. И., Николаев В. И. Упругость и неупругость объемных кристаллов нитрида галлия. *Журнал технической физики*. 2020;90(1): 138–142. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.01.48675.24-19>

33. Сапожников К. В., Голяндин С. Н., Кустов С. Б. Амплитудная зависимость внутреннего трения и дефекта модуля Юнга поликристаллического индия. *Физика твердого тела*. 2010;52(1): 43–47. <https://doi.org/10.1134/S1063783410010087>

34. Лебедев А. Б., Кустов С. В., Кардашов Б. К. О внутреннем трении и дефекте модуля юнга в процессе деформирования кристаллов. *Физика твердого тела*. 1992;34(9): 2915. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/22631>

35. Zheng X. Q., Lee J., Rafique S., Han L., Zorman C. A., Zhao H., Feng P. X. L. Ultrawide band gap β -Ga₂O₃ nanomechanical resonators with spatially visualized multimode motion. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2017;9(49): 43090–43097. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13930>

36. Zheng X. Q., Zhao H., Feng P. X. L. A perspective on β -Ga₂O₃ micro/nanoelectromechanical systems. *Applied Physics Letters*. 2022;120(4). <https://doi.org/10.1063/5.0073005>

37. Golovin I. S. Internal friction and mechanical spectroscopy of metals and alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012;54(5–6): 207–208. <https://doi.org/10.1007/s11041-012-9482-7>

38. Закгейм Д. А., Панов Д. Ю., Спиридонов В. А., ... Бугров В. Е. Выращивание объемных кристаллов оксида галлия из расплава методом Чохральского в кислородсодержащей атмосфере. *Письма в журнал технической физики*. 2020;46(22): 43–45. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.22.50308.18499>

39. Самойлов А. М., Копытин С. С., Орешкин К. В., Шевченко Е. А. Синтез химически чистых порошков β -фазы оксида галлия (III). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 345–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>

Информация об авторах

Каминский Владимир Владимирович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4388-2459>
vvkaminskii@itmo.ru

Калганов Дмитрий Александрович, м. н. с. Института перспективных систем передачи данных, Университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1986-3693>
kalganov@itmo.ru

Панов Дмитрий Юрьевич, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8715-9505>
dmitriipnv@itmo.ru

Спиридонов Владислав Алексеевич, инженер Института перспективных систем передачи данных, Университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5751-8597>
vladspiridonov@itmo.ru

Иванов Андрей Юрьевич, инженер Института перспективных систем передачи данных, Университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0737-9079>
aiivanov@itmo.ru

Розаева Маргарита Владимировна, студент, инженер Института перспективных систем передачи данных, Университет ИТМО, (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0000-2978-5380>
412189@niuitmo.ru

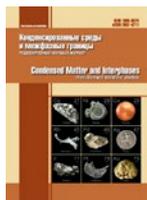
Бауман Дмитрий Андреевич, к. ф.-м. н., доцент Института перспективных систем передачи данных, Университет ИТМО, (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5762-5920>
dabauman@itmo.ru

Романов Алексей Евгеньевич, д. ф.-м. н., профессор, директор Института перспективных систем передачи данных, Университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3738-408X>
aeromanov@itmo.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 13.10.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.9; 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

Преобразования фаз в процессе отжига пленок Ga₂O₃

А. В. Осипов¹✉, Ш. Ш. Шарофидинов², А. В. Кремлева³, А. М. Смирнов³, Е. В. Осипова¹,
А. В. Кандаков¹, С. А. Кукушкин¹

¹ФГБУН «Институт проблем машиноведения Российской академии наук»
Большой проспект В.О., 61, Санкт-Петербург 199178, Российская Федерация

²ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

³ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»,
Кронверкский проспект, 49, Санкт-Петербург 197101, Российская Федерация

Аннотация

Разработана методика роста получения трех основных кристаллических фаз Ga₂O₃, а именно: α-фазы, ε-фазы и β-фазы методом хлоридной эпитаксии из пара (HVPE). Найдены температуры подложек и величины потоков прекурсоров при которых осаждается только α-фаза, только ε-фаза или только β-фаза. Обнаружено, что отжиг метастабильных α- и ε-фаз приводит к совершенно разным результатам: ε-фаза в результате отжига быстро переходит в стабильную β-фазу, тогда как α-фаза при отжиге переходит в промежуточную аморфную фазу, после чего отслаивается и разрушается. Полученный результат объясняется тем, что реконструктивный фазовый переход из α-фазы в β-фазу сопровождается слишком большим увеличением плотности (~10%), приводящим к огромным упругим напряжениям и, следовательно, увеличению высоты барьера фазового перехода.

Ключевые слова: реконструктивные фазовые переходы, оксид галлия, полиморфы, дифракция рентгеновских лучей, спектроскопическая эллипсометрия, рамановский спектр

Источник финансирования: А. В. Кремлева выполняла свою часть работы при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-79-00211).

Для цитирования: Осипов А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Кремлева А. В., Смирнов А. М., Осипова Е. В., Кандаков А. В., Кукушкин С. А. Преобразования фаз в процессе отжига пленок Ga₂O₃. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 557–563. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

For citation: Osipov A. V., Sharofidinov Sh. Sh., Kremleva A. V., Smirnov A. M., Osipova E. V., Kandakov A. V., Kukushkin S. A. Phase transformations during the annealing of Ga₂O₃ films. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 557–563. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

✉ Осипов Андрей Викторович, e-mail: andrey.v.osipov@gmail.com

© Осипов А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Кремлева А. В., Смирнов А. М., Осипова Е. В., Кандаков А. В., Кукушкин С. А., 2023



1. Введение

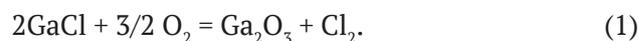
В последние годы проявляется огромный интерес к росту так называемых прозрачных проводников, которыми зачастую являются оксиды металлов, такие как оксид цинка ZnO, оксид магния MgO, оксид галлия Ga₂O₃ и некоторые другие оксиды [1]. Среди этих материалов особенно выделяется оксид галлия Ga₂O₃ [2–4], который, во-первых, является полупроводником с большой шириной запрещенной зоны ~ 5 эВ, во-вторых, он имеет очень высокое напряжение пробоя ~ 8 МВ см⁻¹, в-третьих, он легко легируется, что делает его очень перспективным для приложений микро- и оптоэлектроники. Кроме того, он легко смешивается с магнитным материалом Cr₂O₃, что делает его перспективным для спинтроники. Еще одной важной особенностью Ga₂O₃ является то, что он может находиться в нескольких кристаллических модификациях. Обзоры [2–4] указывают 5 фаз в качестве основных, а именно, стабильную β-фазу с моноклинной структурой C2/m и метастабильные ε-фазу с орторомбической структурой Pna2₁, α-фазу с ромбоэдрической структурой R $\bar{3}$ c (структура корунда), δ-фазу с объёмно-центрированной кубической структурой Ia $\bar{3}$ и γ-фазу с кубической структурой Fd $\bar{3}$ m. Несмотря на достаточное большое количество метастабильных фаз, получить их крайне сложно, так как растет в основном лишь стабильная β-фаза. В настоящее время разработано достаточно большое количество методов роста Ga₂O₃. Это и различные технологии объемного роста Ga₂O₃, и методы молекулярно-лучевой эпитаксии, и химическое осаждение из пара, а также методы хлорид-гидридной эпитаксии из пара [5–7]. При росте слоев Ga₂O₃ в качестве подложек используют, как правило, различные ориентации кристаллов сапфира Al₂O₃, карбид кремния [8], а также кремний. Кремний, который используется достаточно часто, является не очень удачным выбором для роста Ga₂O₃, поскольку он может проводить электрический ток и на нем Ga₂O₃ растет значительно хуже. Во-первых, кремний плохо ориентирует растущие слои Ga₂O₃, во-вторых, кислород O₂ и вода H₂O, используемые в качестве реагентов для получения Ga₂O₃, вступают в реакцию с кремнием с образованием аморфного диоксида кремния SiO₂, что еще более ухудшает эпитаксию Ga₂O₃. Поэтому в настоящей работе в качестве подложек используется сапфир Al₂O₃ (0001).

Целью настоящей работы является изучение твердофазных превращений между различными

полиморфами Ga₂O₃. В работе [7] разработан способ получения трех основных фаз Ga₂O₃, а именно, стабильной β-фазы, метастабильной α-фазы и метастабильной ε-фазы методом хлорид-гидридной эпитаксии на гибридных подложках SiC-3C/Si при различных температурах. В настоящей работе эти три фазы получены аналогичным методом, но на сапфире Al₂O₃, что особенно актуально для α-фазы, поскольку она имеет такую же структуру корунда, что и сапфир. В результате качество получаемых фаз существенно выше, что позволило исследовать различные оптические свойства фаз Ga₂O₃ методами эллипсометрии и рамановской спектроскопии. Далее, метастабильные α-фаза и ε-фаза отжигались при различных температурах с целью перевода их в стабильную β-фазу. Все фазы подробно исследовались методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и спектральной эллипсометрии.

2. Экспериментальная часть

Для роста слоев Ga₂O₃ использовались стандартные подложки сапфира ориентации <0001>. Методом гидридной эпитаксии из пара (HVPE) выращивались слои Ga₂O₃ за счет следующей химической реакции [7]:



Хлорид галлия синтезировался непосредственно в зоне источника реактора при пропускании газообразного хлористого водорода (HCl 99.999 %) над металлическим галлием (Ga 99.9999 %). Выход реакции синтеза GaCl составлял примерно 85 %. Необходимый для реакции образования оксида галлия кислород поступал в смеси с аргоном (20 % кислорода, 80 % аргона). Синтез оксида галлия проводился в условиях избыточного потока кислорода. Соотношение компонентов VI/III групп было в диапазоне 3–5. Скорость осаждения Ga₂O₃ определялась потоком HCl через источник галлия и зависела от температуры осаждения, которая изменялась в широком диапазоне 500–1000 °С. При общем потоке газа ~ 5 000 см³/мин скорость осаждения Ga₂O₃ начиналась примерно от значений 0.4–0.5 мкм/мин при 500 °С и заканчивалась значениями 0.8–1.0 мкм/мин при 1000 °С [7]. Время осаждения выбиралось примерно 2–4 мин для того, чтобы получить слой Ga₂O₃ толщиной примерно ~ 2 мкм. После окончания роста подложка охлаждалась в потоке аргона до комнатной температуры. Результаты анализа по-

казали, что при различных температурах синтезируются различные фазы Ga₂O₃. При температуре 800–1000 °C Ga₂O₃ осаждался в стабильной β-фазе, как и в подавляющем большинстве других экспериментов [3, 4, 9]. При температуре синтеза 550–600 °C Ga₂O₃ осаждался только в метастабильной ε-фазе. При температуре синтеза 500–520 °C Ga₂O₃ осаждался только в метастабильной α-фазе. На рис. 1 представлены рентгенограммы трех образцов Ga₂O₃, выращенных на Al₂O₃ (0001) при температурах 510, 575, 900 °C соответственно. Отчетливо видно, что в первом случае Ga₂O₃ осаждается в наиболее симметричной α-фазе с ромбоэдрической структурой R $\bar{3}c$, во втором случае Ga₂O₃ осаждается в наименее симметричной ε-фазе с орторомбической структурой Pna2₁, а в третьем случае Ga₂O₃ осаждается в стабильной β-фазе с моноклинной структурой C2/m.

3. Результаты и обсуждение

Зависимость диэлектрической проницаемости от энергии фотонов играет важную роль в оптических свойствах материалах [7], поэтому она была измерена у всех трех образцов Ga₂O₃ на эллипсометре M-2000D J. A. Woollam с вращающимся компенсатором, работающим в диапазоне 0.75–6.45 эВ. Измеренная зависимость представлена на рис. 2. В частности, по мнимой части диэлектрической проницаемости ε₂, связанной с поглощением света, можно заключить, что β-фаза сильнее всех поглощает свет и имеет наименьшую ширину запрещенной зоны. Наиболее симметричная α-фаза, напротив, является наиболее прозрачной и имеет наибольшую ширину запрещенной зоны. Наименее симметричная ε-фаза занимает промежуточное положение по прозрачности и ширине зоны (во всех трех случаях запрещенная зона не прямая). Полученный результат полностью согласуется с результатами расчетов методом квазичастиц (GW) [10].

Рамановский спектр всех трех фаз, измеренный конфокальным рамановским микроскопом WiTec Alpha300R, представлен на рис. 3. Самые основные линии подписаны. Помимо линий, соответствующим фазам Ga₂O₃, присутствуют линии сапфира, поскольку на длине волны лазера 532 нм все фазы Ga₂O₃ прозрачны. Измеренные спектры очень хорошо соответствуют теоретическим спектрам, вычисленным методом функционала плотности (DFT) [7].

Далее образцы метастабильных α- и ε-фаз выдерживались в вакууме при различных тем-

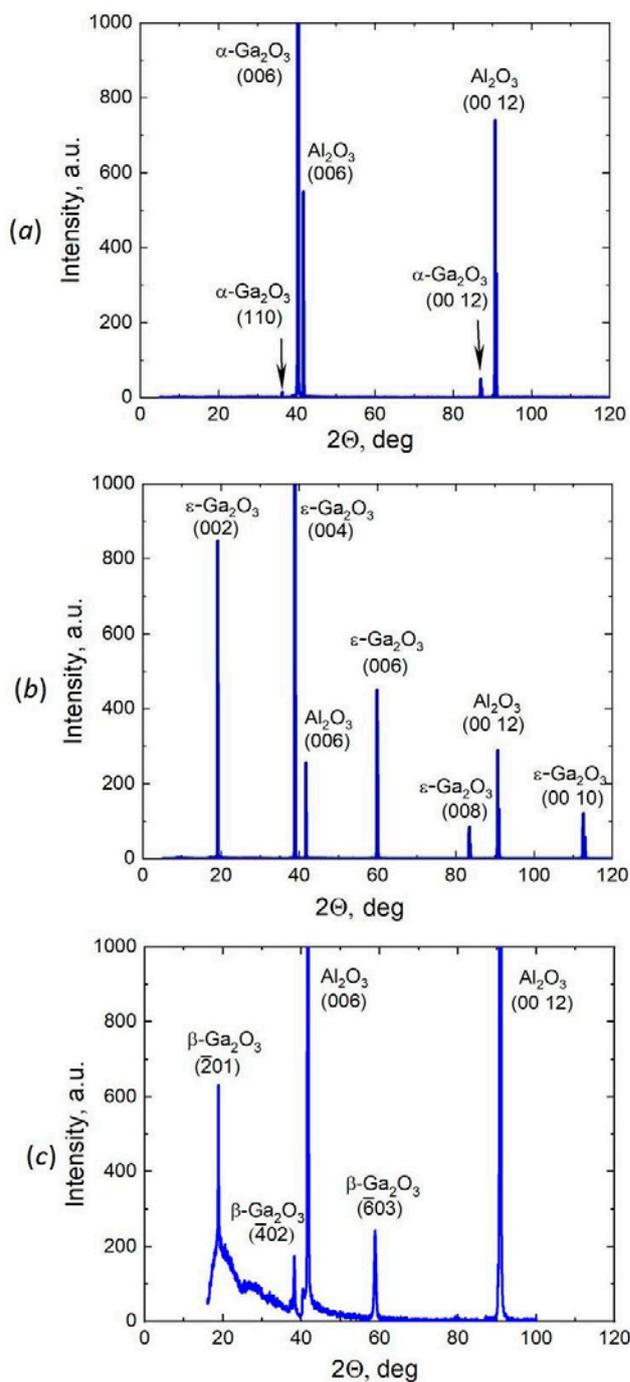


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы трех образцов Ga₂O₃, выращенных на сапфире Al₂O₃(0001) при температурах 510 (а), 575 (б), 900 °C (с)

пературах от 650 до 950 °C. Время отжига варьировалось от 10 до 30 мин. Полученные образцы вновь исследовались методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, спектроскопической эллипсометрии. Результаты исследований таковы. Метастабильная ε-фаза уже за 10 мин переходит при отжиге в ста-

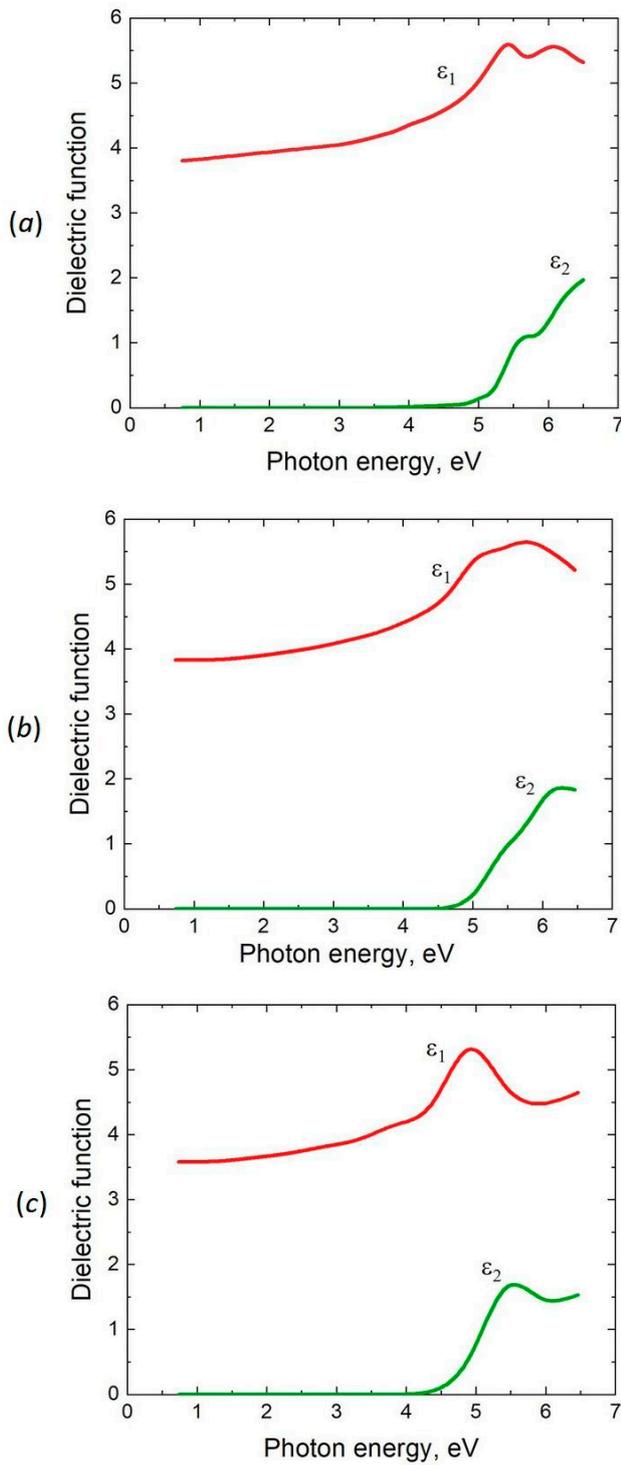


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости трех образцов Ga₂O₃, выращенных на сапфире Al₂O₃(0001) при температурах 510 (а), 575 (б), 900 °С (с), от энергии фотонов. ϵ_1 — вещественная часть диэлектрической проницаемости, ϵ_2 — мнимая часть диэлектрической проницаемости

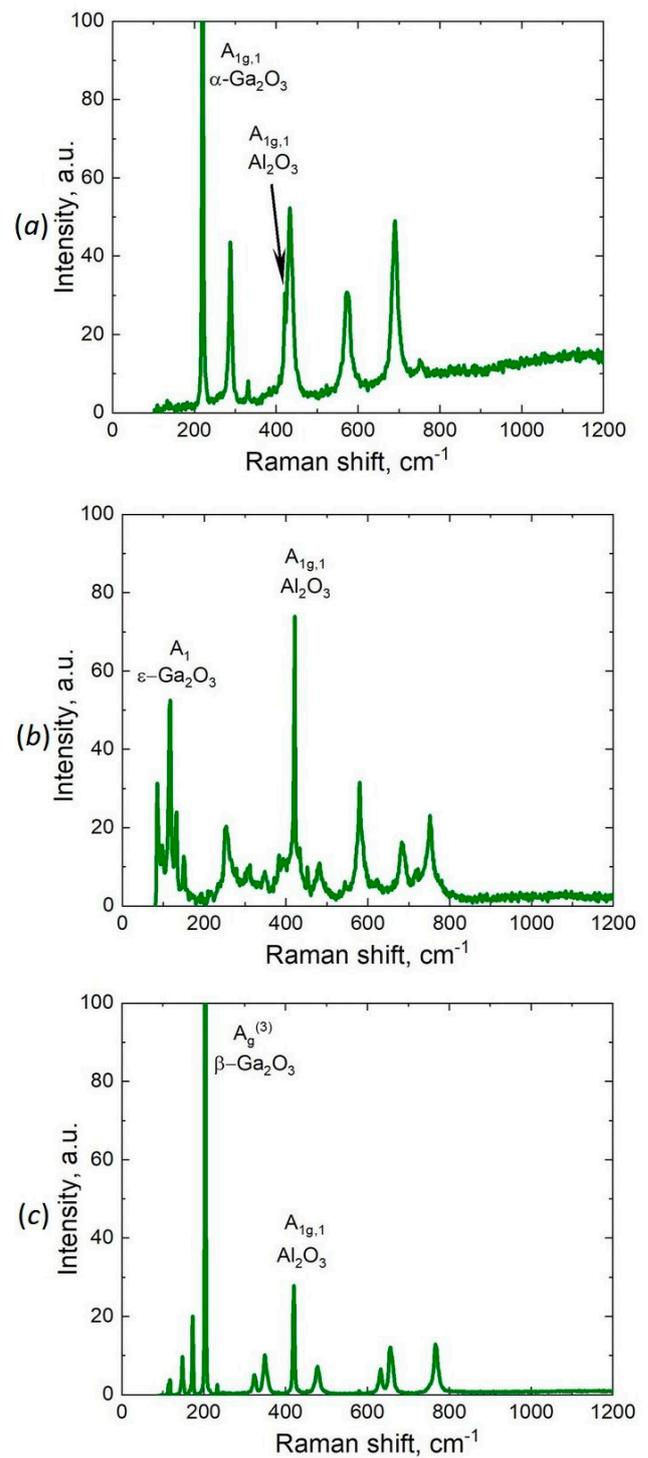


Рис. 3. Рамановский спектр трех образцов Ga₂O₃, выращенных на сапфире Al₂O₃(0001) при температурах 510 (а), 575 (б), 900 °С (с). Основные линии каждой фазы и сапфира подписаны

бильную β-фазу начиная с температуры 650 °С. На рис. 4 представлена рентгеновская дифрактограмма образца ε-фазы после отжига в течение 10 мин при 650 °С. При больших температурах и временах отжига результат не меняется. Интересно подчеркнуть, что после отжига ε-фаза перешла в β-фазу с ориентацией <310> (рис. 4), тогда как при непосредственном росте методом HVPE образовалась β-фаза с ориентацией <201> (рис. 1с). Совершенно иначе протекает отжиг метастабильной α-фазы. Пленка α-фазы становится шероховатой, растрескивается, но в стабильную β-фазу не переходит. Полное растрескивание с последующим осыпанием пленки при температуре 750 °С происходит примерно за 25 мин, а при температуре 850 °С – за 10 мин. Отжиг при температуре 650 °С в течение 30 мин также не приводит к появлению β-фазы. На рис. 5 приведены рентгеновская дифрактограмма и рамановский спектр образца α-фазы после отжига при температуре 750 °С в течение 15 мин т. е. непосредственно перед растрескиванием и осыпанием пленки. Видно, что из каких-либо кристаллических фаз присутствует только сапфир, т. е. материал подложки. Дифракция быстрых электронов данного образца также выявляет только аморфную фазу на поверхности. Провести эллипсометрический анализ данного образца невозможно из-за огромной шероховатости поверхности. Таким образом, можно заключить, что в результате отжига α-фазы образуется не кристаллическая β-фаза, а промежу-

точная аморфная фаза Ga₂O₃, которая в β-фазу так и не переходит.

Полученные результаты можно объяснить разницей в плотности фаз. Моделирование, проведенное методом функционала плотности [7], позволяет с высокой точностью определить значения плотности каждой фазы. Наименее плотной является стабильная β-фаза, ее плотность равна ρ_β = 5.9 г/см³, наиболее плотной является самая симметричная α-фаза, ее плотность равна ρ_α = 6.5 г/см³, ε-фаза имеет промежуточное значение плотности ρ_ε = 6.05 г/см³. Таким образом, ре-

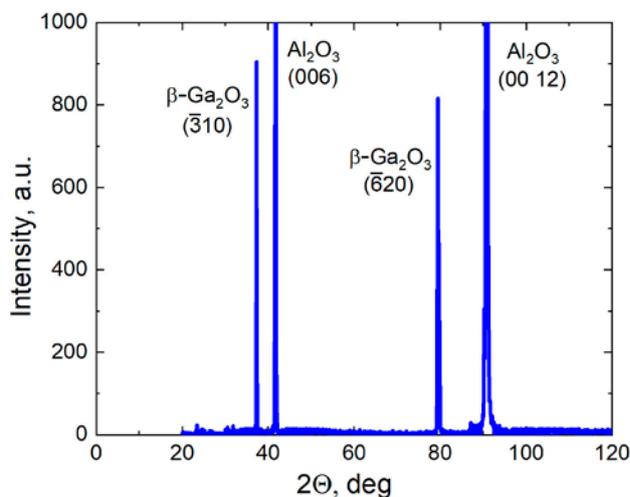


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца ε-Ga₂O₃ после отжига в течение 10 мин при 650 °С. Видно, что в результате отжига образовалась β-фаза с ориентацией <310>

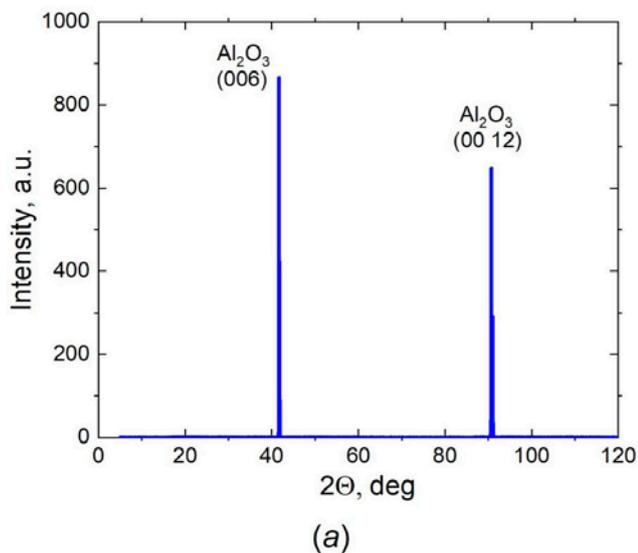


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма (а) и рамановский спектр (b) образца α-Ga₂O₃ после отжига при температуре 750 °С в течение 15 мин. Видно, что из кристаллических фаз присутствует только сапфир Al₂O₃

конструктивный фазовый переход из α - в β -фазу сопровождается незначительным увеличением объема порядка 2.5 %. Поэтому он приводит лишь к слабому, почти незаметному растрескиванию пленки, которое сопровождается изменением фаз. Реконструктивный фазовый переход из ε - в β -фазу сопровождается уже значительным увеличением объема порядка 10 %. Такое увеличение не может осуществиться, так как возникающие упругие напряжения резко увеличивают величину барьера фазового перехода. В результате образуется промежуточная аморфная фаза, очевидно, с промежуточным значением плотности, после чего пленка разрушается.

4. Выводы

Показано, что реконструктивные фазовые переходы в Ga₂O₃ в стабильную и наименее плотную β -фазу протекают совершенно по-разному. Переход из ε -фазы в β -фазу с уменьшением плотности на 2.5 % протекает достаточно легко и быстро уже при температуре 650 °С. Переход из α -фазы в β -фазу с уменьшением плотности на 10 % протекает гораздо сложнее. Под действием огромных упругих напряжений переход осуществляется лишь в промежуточную аморфную фазу, после чего образец разрушается, так и не перейдя в стабильную β -фазу. Таким образом, в настоящей работе делается вывод о том, что в реконструктивных фазовых переходах упругие напряжения играют определяющую роль, увеличивая высоту барьера нуклеации. При слишком большом увеличении объема превращение может вообще не произойти.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

1. Tsao J. Y., Chowdhury S., Hollis M. A., ... Simmons J. A. Ultrawide-bandgap semiconductors: research opportunities and challenges. *Advanced Electronic Materials*. 2018;4(1): 1600501. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600501>
2. Jamwal N. S., Kiani A. Gallium oxide nanostructures: A review of synthesis, properties and applications. *Nanomaterials (Basel)*. 2022;12: 2061. <https://doi.org/10.3390/nano12122061>

3. Pearton S. J., Yang J., Cary P. H., Ren F., Kim, J., Tadjer M. J., Mastro M. A. A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews* 2018;5(1): 011301, <https://doi.org/10.1063/1.5006941>

4. Stepanov S. I.; Nikolaev V.; Bougrov V. E.; Romanov A. Gallium oxide: properties and applications – A review. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2016;44: 63–86. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26987785>

5. Nomura K., Goto K., Togashi R., ... Koukitsu A. Thermodynamic study of β -Ga₂O₃ growth by halide vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 2014;405: 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.06.051>

6. Osipov A. V., Grashchenko A. S., Kukushkin S. A., Nikolaev V. I., Osipova E. V., Pechnikov A. I., Soshnikov I. P. Structural and elastoplastic properties of β -Ga₂O₃ films grown on hybrid SiC/Si substrates. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. 2018;30(5): 1059–68. <https://doi.org/10.1007/s00161-018-0662-6>

7. Osipov A. V., Sharofidinov, S. S., Osipova E. V., Kandakov A. V., Ivanov A. Y., Kukushkin S. A. Growth and optical properties of Ga₂O₃ layers of different crystalline modifications. *Coatings*. 2022;12(12): 1802. <https://doi.org/10.3390/coatings12121802>

8. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014;47(31): 313001 <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>

9. Fiedler A., Schewski R., Galazka Z., Irmscher K. Static dielectric constant of β -Ga₂O₃ perpendicular to the principal planes (100), (010), and (001). *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019;8(7): Q3083. <https://doi.org/10.1149/2.0201907jss>

10. Furthmüller J., Bechstedt F. Quasiparticle bands and spectra of Ga₂O₃ polymorphs. *Physical Review B*. 2016;93(11): 115204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115204>

Информация об авторах

Осипов Андрей Викторович, д. ф.-м. н., гл. н. с. лаборатории структурных и фазовых превращений Института проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2911-7806>
andrey.v.osipov@gmail.com

Шарофидинов Шукрилло Шамсидинович, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории физики полупроводниковых приборов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0354-5981>
shukrillo71@mail.ru

Кремлева Арина Валерьевна, к. ф.-м. н., доцент Института перспективных систем передачи данных, Национальный исследовательский университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7045-0918>
avkremleva@itmo.ru

Смирнов Андрей Михайлович, к. ф.-м. н., доцент Института перспективных систем передачи данных, Национальный исследовательский университет, ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7962-6481>
smirnov.mech@gmail.com

Осипова Елена Владимировна, к. ф.-м.-н., с. н. с. лаборатории моделирования волновых процессов, Институт проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1292-5871>
elena.vl.osipova@gmail.com

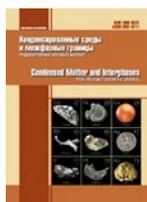
Кандаков Андрей Вениаминович, н. с. лаборатории структурных и фазовых превращений Института Проблем Машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4335-3378>
andrey.v.kandakov@gmail.com

Кукушкин Сергей Арсеньевич, д. ф.-м. н., г. н. с., профессор, заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах, институт проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2973-8645>
sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в редакцию 28.04.2023; одобрена после рецензирования 02.05.2023; принята к публикации 15.09.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226.4

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

Особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры цирконат-титанат свинца – оксид свинца

И. П. Пронин¹✉, Е. Ю. Каптелов¹, Е. В. Гущина¹, С. В. Сенкевич^{1,2}, В. П. Пронин², И. В. Рыжов², В. Л. Уголков³, О. Н. Сергеева⁴

¹ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Наб. реки Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186 Российская Федерация

³ФГБУН Институт химии силикатов И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Российская Федерация

⁴ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь 170100, Российская Федерация

Аннотация

С использованием различных диагностических методов исследования структуры и физических свойств (методы синхронного термического анализа, атомно-силовой микроскопии, работающей в режиме измерения тока, электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, динамического метода определения пирозлектрического отклика) исследованы особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры ЦТС-РbO_{1+x}, сформированной двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени.

На первой стадии происходило осаждение аморфных пленок на «холодную» платинированную кремниевую подложку, на второй – проводился высокотемпературный отжиг на воздухе. Показано, что в процессе отжига аморфных пленок и кристаллизации промежуточной пирохлорной фазы происходит доокисление структуры с образованием ортоплюмбата и диоксида свинца, а также доокислением включений органической природы. Наличие жидкой фазы оксида свинца способствует образованию фазы пирохлора.

Обнаружено, что прослойки оксида свинца обладают существенно более высокой сквозной проводимостью, чем перовскитовые блоки. Предполагается, что повышенная проводимость прослоек оксида свинца связана с диоксидом свинца, отличающимся высокими проводящими свойствами. В самополяризованных тонких пленках выявлен аномальный электрический отклик на стробирующее тепловое воздействие, включающий в себя классический пирозлектрический отклик, локальную фотопроводимость, шунтированную слоями перовскитовой фазы, а также сквозную фотопроводимость. Наличие фотопроводимости также связывается с проводящими свойствами диоксида свинца.

Ключевые слова: тонкопленочная гетероструктура цирконата-титаната свинца и оксида свинца, кристаллизация фаз пирохлора и перовскита, дифференциальная сканирующая калориметрия, термоанализ, атомно-силовая микроскопия, пирозлектричество

Источник финансирования: Работа поддержана РГПУ им. А. И. Герцена (внутренний грант № 25 ВН).

Для цитирования: Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гущина Е. В., Сенкевич С. В., Пронин В. П., Рыжов И. В., Уголков В. Л., Сергеева О. Н. Особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры цирконат-титанат свинца – оксид свинца. Конденсированные среды и межфазные границы. 2023;25(4): 564–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

✉ Пронин Игорь Петрович, e-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

© Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гущина Е. В., Сенкевич С. В., Пронин В. П., Рыжов И. В., Уголков В. Л., Сергеева О. Н., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Pronin I. P., Kaptelov E. Yu., Gushchina E. V., Senkevich S. V., Pronin V. P., Pyzhov I. V., Ugolkov V. L., Sergeeva O. N. Crystallization features and physical properties of the thin-film heterostructure of lead zirconate titanate – lead oxide. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 564–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

1. Введение

Тонкие пленки цирконата-титаната свинца ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ или ЦТС), состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы, отличаются аномально высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими коэффициентами и в настоящее время являются основными материалами, используемыми в микроэлектронике [1–3] электрооптике [4] и микроэлектромеханике (МЭМС) [5–7]. Оптимизация структуры и свойств пленок в значительной степени связана с контролем их состава. Особенности их формирования определяются потерями свинца из-за высокой летучести паров оксида свинца при повышенных температурах [8–9] и особенно при фазовых трансформациях – кристаллизации и рекристаллизации фазы перовскита [10–11]. Эксперименты показали, что с уменьшением содержания свинца ниже стехиометрического образование фазы перовскита не происходит [11]. Для компенсации потерь свинца при использовании физических (вакуумных) методов осаждения пленок в распыляемую мишень добавляют избыток оксида свинца (PbO). При использовании химических методов избыточное содержание свинца добавляют в химический раствор. Как правило, в результате формирования перовскитовой структуры пленок следы избыточного оксида свинца остаются в виде отдельных микровключений или микрослоев в зависимости от его количества. Присутствие избыточного свинца в больших количествах (свыше 5–10 мол. %) приводит к появлению свойств,

отличных от однофазной перовскитовой структуры [12–16], и, в частности, к эффекту самопроизвольной (макроскопической) поляризации (самополяризации), наличие которой повышает эффективность и конкурентоспособность тонких пленок ЦТС при их использовании в устройствах микроэлектромеханики [17–19]. В большинстве исследований оксид свинца идентифицируют по его двухвалентной модификации – PbO .

Наличие избыточного свинца в тонких пленках ЦТС позволяет говорить о гетероструктуре (или композите) ЦТС – PbO_{1+x} , где $x = 1 \div 2$, отличающейся различным расположением включений оксида свинца PbO_{1+x} в объеме тонкой пленки, рис. 1. Несмотря на растущее использование таких тонкопленочных композитов в практических применениях, недостаточно изученной остается конфигурация расположения включений оксида свинца по толщине. Другая проблема связана с тем, какой из трех оксидов – оксид (PbO), диоксид (PbO_2) или ортоплюмбат (Pb_3O_4) свинца реально присутствует в качестве компоненты гетероструктуры, поскольку их химические параметры и электронные свойства существенно различаются. Это не позволяет целенаправленно оптимизировать технологию получения и физические свойства таких структур. В этой связи целью настоящей работы являлось получение дополнительных данных об особенностях формирования и физических свойствах гетероструктуры ЦТС – PbO_{1+x} , а также анализ данных, полученных как в настоящей работе, так и в литературе.

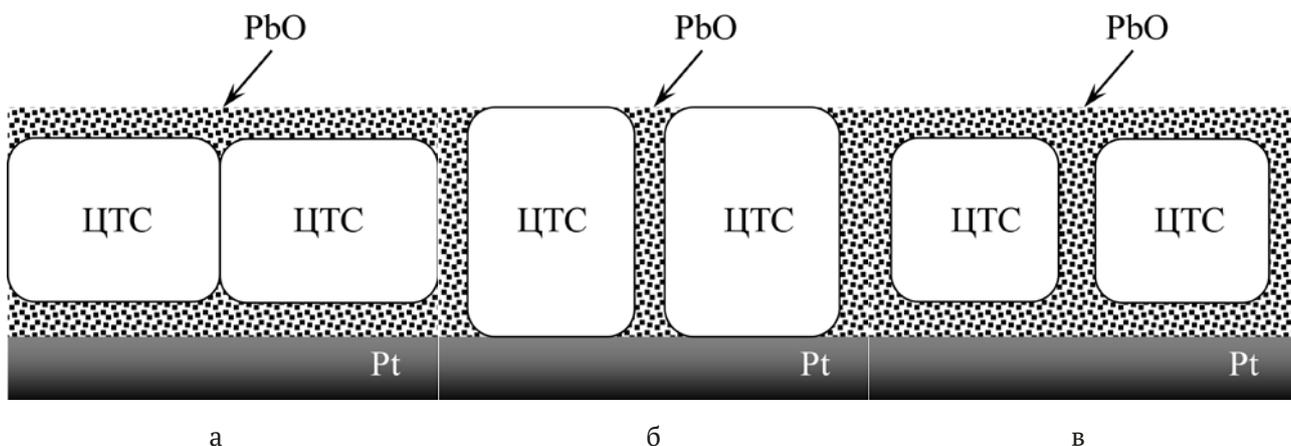


Рис. 1. Различные формы расположения прослоек оксида свинца (а-в) в гетероструктуре ЦТС- PbO_{1+x}

2. Приготовление образцов и методы исследования

Формирование гетероструктуры осуществлялось двухстадийным способом. На первом этапе методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени аморфные пленки осаждались при температуре подложки, определяемой температурой разогрева аргонокислородной плазмы и составлявшей 130–140 °С при давлении газовой смеси, равной 8 Па. В качестве подложки использовались платинированные пластины кремния. Состав распыляемой мишени соответствовал области морфотропной фазовой границы ($\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$). Для компенсации потерь свинца в мишень добавлялось 10 мол. % PbO. Толщина сформированных пленок составляла 200–500 нм. Для проведения электрофизических измерений на поверхности образцов формировался сетка платиновых электродов размером 200×200 мкм.

Фазовое состояние пленок изучалось методами рентгеноструктурного фазового анализа (ДРОН-7) и оптической микроскопии. Фазовые превращения контролировались методом синхронного термического анализа на установке STA 429 CD. Нагрев осуществляли в интервале температур от 20 до 560 °С со скоростью 10 °С/мин на воздухе и в атмосфере аргона. В ходе измерений оценивалась масса образца и изменение энтальпии.

Формирование перовскитовой структуры проводилось путем отжига аморфных пленок на воздухе при температурах 550–600 °С в течение 1 часа. Состояние микроструктуры контролировалось методами сканирующей электронной микроскопии (EVO-40) и атомно-силовой микроскопии в контактном режиме измерения тока (Solver P47, НТ-МДТ). Состав тонких пленок определялся с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на анализаторе INCA. Диэлектрические свойства изучались с помощью измерителя иммитанса E7-20. Пирозлектрические свойства пленок изучались динамическим методом с использованием строблируемого теплового потока лазерного излучения на длине волны 632.8 нм [14].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синхронный термический анализ (кривые DSC) пленок толщиной 500 нм в воздушной атмосфере показал, что в интервале от 430 до 480 °С происходит изменение энтальпии системы, которое является следствием химического превращения и кристаллизации промежуточной фазы пирохлора. Результаты представлены кривыми 1 – для пустого тигля, и 2 – для помещенного в систему образца, а дифференциальная кривая DDSC представлена кривой 3 (рис. 2).

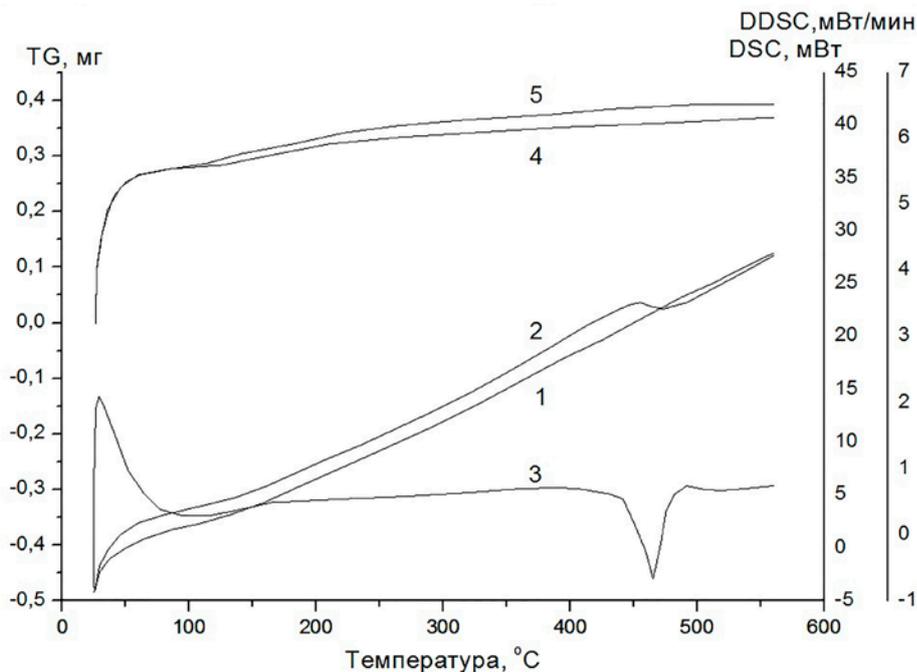


Рис. 2. Результаты синхронного термического анализа. DSC анализу соответствует кривая 1 (для пустого тигля), и 2 (для тигля с образцом). Кривая 3 представляет производную кривой DSC – DDSC. Кривые 4 и 5 отражают изменение массы пустого тигля и тигля с образцом соответственно

Других изменений в энтальпии системы до температуры 600 °С не наблюдалось, однако микроструктурные исследования показали, что в пленке в малой концентрации появлялись отдельные островки фазы перовскита, линейный размер которых не превышал 1–2 мкм. При проведении аналогичных измерений в атмосфере аргона изменения энтальпии системы не происходило. Анализ изменения массы (кривые TG – 4 и 5) показали, что на воздухе происходило доокисление тонкой пленки, и общее изменение массы составляло ~ 3 мкг (микрограмма) при общей массе пленки ~ 50 мкг. Это означало, что количество кислорода в пленке увеличилось приблизительно на ~ 40 %, а масса – на ~ 6 %.

Наблюдаемое в эксперименте доокисление пленки (и увеличение массы образца) на фоне образования фазы пирохлора, казалось бы, выглядит нелогично. Действительно, согласно ранее полученным результатам при кристаллизации фазы пирохлора из аморфной фазы в образцах, аналогичных настоящим, наблюдались потери свинца, оцениваемые в 5–7 % [16]. Причины этих потерь обусловлены выталкиванием избыточного свинца в виде оксида на межфазные границы (между аморфной и пирохлорной фазами), скорость диффузии по которым к поверхности пленки в силу их пористости существенно выше, чем в аморфной или пирохлорной фазах. Аналогичные процессы происходят и при кристаллизации и рекристаллизации фазы перовскита при больших температурах отжига и также сопровождаются уходом избыточного оксида свинца [16]. Отсутствие снижения массы в исследуемых образцах при высоких температурах может говорить о том, что в условиях быстрого подъема температуры и низкой скорости диффузии (оксида) свинца к поверхности тонкой пленки обеднение свинцом будет происходить только в ее приповерхностной части. Это практически не должно сказываться на общей массе образца.

Данные элементного анализа образцов аморфных пленок показали, что относительное содержание кислорода в них избыточно и в 1.3 раза выше, чем необходимо для синтеза пирохлорной фазы с химической формулой $A_2B_2O_6$ или перовскитовой фазы с ABO_3 , где в положении А располагаются атомы свинца, а в положении В – атомы титана или циркония. При этом избыток свинца составлял ~ 25 % относительно стехиометрического состава. Кроме того, в составе пленок обнаружен углерод, свидетельст-

вующий о присутствии органики в вакуумной системе, которая в значительной степени ответственна за наличие излишнего кислорода. В этой связи доокисление образцов мы связываем не только с химическими реакциями оксида свинца (PbO) с кислородом и образованием либо ортоплюмбата свинца Pb_3O_4 , либо диоксида свинца PbO_2 [20]:



но и окислением углерода. Расчеты показывают, что при доокислении свинца до четырехвалентного состояния увеличение массы пленки за счет этого составит 75 и 25% – за счет окисления углерода. Однако каково реальное распределение модификаций оксида свинца в гетероструктуре – пока ответить затруднительно. Не в пользу диоксида свинца работает температурный диапазон его устойчивости: при 290 °С наблюдается переход в жидкое состояние, в отличие от ортоплюмбата и оксида свинца, у которых температура плавления составляет 830 и 890 °С соответственно. В пользу же возможного присутствия диоксида свинца может говорить то, что температура плавления диоксида свинца в тонкой пленке, по всей видимости, будет существенно выше, чем в объемном аналоге. Кроме того, кристаллизация как промежуточной фазы пирохлора, так и фазы перовскита будет происходить существенно легче при наличии подвижных прослоек жидкой фазы. Дальнейшие результаты экспериментов позволили сделать качественные оценки наличия или отсутствия тех или иных модификаций оксида свинца в исследуемой гетероструктуре.

Формирование перовскитовой структуры сопровождалось удалением органических включений, а также диффузией к поверхности и последующим испарением значительной части избыточного свинца. При этом содержание кислорода практически соответствовало химической формуле гетероструктуры ЦТС – PbO_{1+x} .

На рис. 3 представлено изображение пленки толщиной 200 нм, полученной методом атомно-силовой микроскопии в режиме проводимости. К проводящему зонду прикладывалось постоянное напряжение величиной 10 В. Видно, что проводимость сильно (в несколько раз) различается в поликристаллических (сферолитовых) блоках и межблоковых границах. Межблоковые грани-

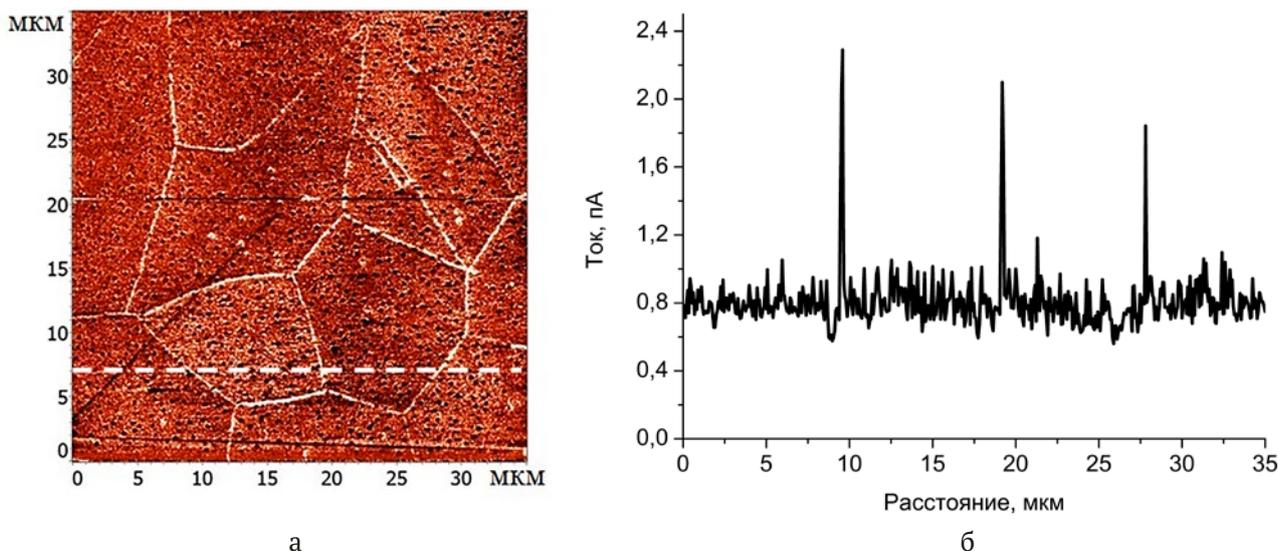


Рис. 3. АСМ-карта тонкой перовскитовой пленки ЦТС, полученная в режиме проводимости (а) и профиль распределения тока через образец вдоль горизонтальной пунктирной линии (б)

цы представляют собой включения избыточно-го свинца в виде оксида. Сравнительный анализ проводящих слоев оксидов свинца (PbO , PbO_2 , Pb_3O_4) свидетельствует о том, что проводящими (полупроводниковыми) свойствами обладает именно диоксид свинца, у которого примесная зона расположена ниже зоны проводимости на ~ 0.2 эВ [21]. Для сравнения, ширина запрещенной зоны PbO составляет 2.59 эВ и при комнатной температуре проявляет диэлектрические свойства с величиной диэлектрической проницаемости ~ 10 . Достаточно широкая зона характерна и для ортоплюмбата свинца (2.14 эВ).

Другим подтверждением высокопроводящих свойств диоксида свинца может служить результаты исследования электрического отклика самополяризованных пленок ЦТС под воздействием стробирующего теплового потока, вызванного лазерным излучением на длине волны 632.8 нм. Рис. 4а отражает пирозлектрический отклик пленки (узкие пики на переднем и заднем фронтах теплового импульса), в которой включения оксида свинца не превышают 7–8 %, и, в основном, располагаются вблизи нижнего и верхнего интерфейса структуры (рис. 1а). Увеличение содержания оксида свинца (до 10–11 %) ведет к появлению на фронтах импульсов значительной амплитуды противоположной полярности, которые являются проявлением локального (несквозного) фототока (рис. 4б). Подобный эффект может быть реализован при увеличении содержания оксида свинца и образования несплошных (отдельных) фрагментов,

расположенных по границам перовскитовых зерен или блоков. Наконец, дальнейшее увеличение содержания оксида свинца (свыше 15 %) в гетероструктуре приводит к формированию включений оксида свинца, образующих проводящие каналы (рис. 1б), и возникновению сквозной фотопроводимости, выраженной в виде полки на сигнале электрического отклика, рис. 4в. Подобными проводящими свойствами, как и в случае с проводимостью межблоковых границ, обладает диоксид свинца.

Диэлектрические измерения показали, что увеличение содержания оксида свинца в композите приводит к резкому уменьшению (в три и более раза – от 900 до 250) эффективной величины диэлектрической проницаемости и увеличению диэлектрических потерь. Это связано с образованием тонких диэлектрических слоев PbO_{1+x} , расположенных то толщине последовательно к перовскитовым слоям.

4. Выводы

Изучены особенности кристаллизации и физических свойств тонкопленочной гетероструктуры ЦТС – PbO_{1+x} , сформированной двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления. Показано, что отжиг аморфных пленок сопровождается их доокислением, без чего кристаллизация промежуточной фазы пирохлора и последующая трансформация в фазу перовскита не происходит. Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что вторая составляющая гетероструктуры в виде оксида свинца в реальности должна представлять собой смесь

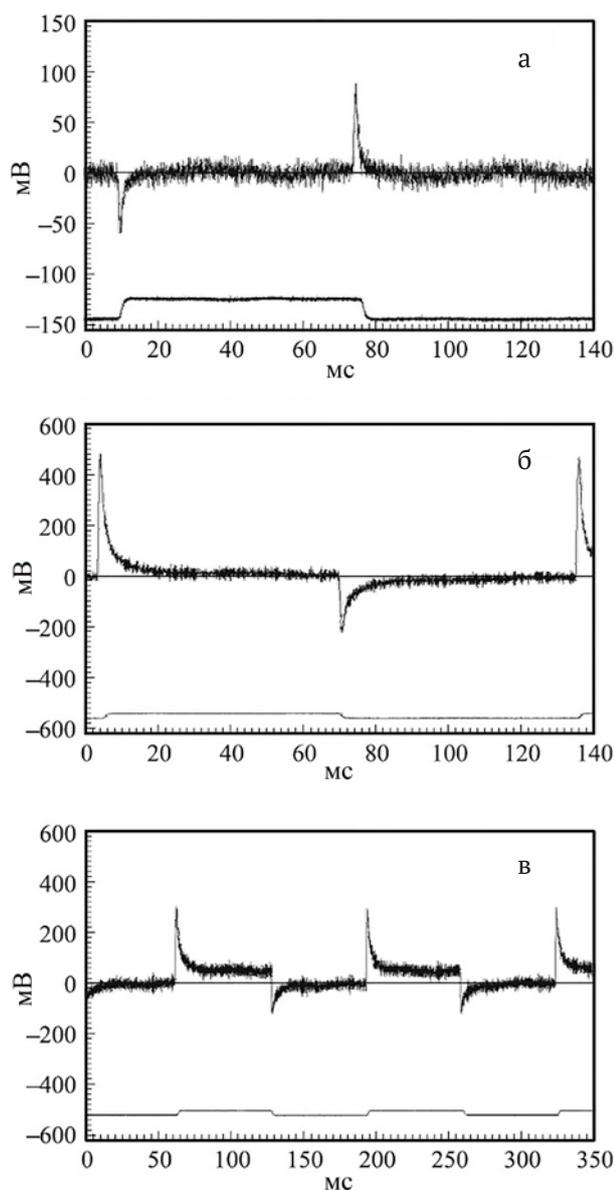


Рис. 4. Изменения формы и величины электрического отклика при воздействии прямоугольно модулированного теплового излучения в самополяризованных пленках ЦТС с ростом содержания включений оксида свинца PbO_{1+x} а) 7–8 %, б) 11–12 %, в) свыше 15 %

окислов (PbO , PbO_2 , Pb_3O_4) с различной валентностью свинца. Отличие проводящих и диэлектрических свойств оксидов свинца приводит к появлению необычных свойств, нехарактерных для однофазной перовскитовой структуры.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов.

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Ma Y.-C., Song J., Zhao Y.-Y., ... Liu Y.. Excellent uniformity and properties of micro-meter thick lead zirconate titanate coatings with rapid thermal annealing. *Materials*. 2023;16(8): 3185. <https://doi.org/10.3390/ma16083185>
2. Joji Y.-Y., Lee Y., Park E.-P., ... Song H.-C. Epitaxial PZT film-based ferroelectric field-effect transistors for artificial synapse. *ACS Applied Electronic Materials*. 2023;5(8): 4549–4555. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00691>
3. Ma Y., Son J., Wang X., Liu Y., Zhou J. Synthesis, microstructure and properties of magnetron sputtered lead zirconate titanate (PZT) thin film coatings. *Coatings*. 2021;11(8): 944. <https://doi.org/10.3390/coatings11080944>
4. Singh S., Selvaraja S. K. Sputter-deposited PZT on patterned silicon optimization for C-band electro-optic modulation. *Journal of the Optical Society of America B*. 2023;40(9): 2321–2329. <https://doi.org/10.1364/josab.497538>
5. Teuschel M., Heyes P., Horvath S., Novotny C., Cleric A. R. Temperature stable piezoelectric imprint of epitaxial grown PZT for zero-bias driving MEMS actuator operation. *Micromachines*. 2022;13(10): 1705. <https://doi.org/10.3390/mi13101705>
6. Song L, Glinsek S., Defay E. Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin films: Advances, strategies, and applications. *Applied Physical Review*. 2021;8: 041315. <https://doi.org/10.1063/5.0054004>
7. Picco A., Ferrarini P., Ferrarini P., ... Lazzari M. Piezoelectric Materials for MEMS. In: Vigna B., Ferrari P., Villa F.F., Lasalandra E., Zerbini S. (eds). *Silicon Sensors and Actuators*. Springer, Cham; 2022. pp. 293–344. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80135-9_10
8. Krupanidhi S. B., Roy D., Maffei N., Peng C. J. Pulsed excimer laser deposition of ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*. 1992;1: 253–268. <https://doi.org/10.1080/10584589208215716>
9. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morkoç H., Lee H., Kang Y.-S. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2007;32: 111–202. <https://doi.org/10.1080/10408430701707347>
10. Пронин В. П., Сенкевич С. В., Каптелов Е. Ю., Пронин И. П. Аномальные потери свинца в тонких пленках PZT в процессе кристаллизации фазы перовскита. *Физика твердого тела*. 2013;55(1):

92–94. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/897>

11. Долгинцев Д. М., Пронин В. П., Каптелов Е. Ю., Сенкевич С. В., Пронин И. П. Исследование состава и фазового состояния тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных высокочастотным магнетронным осаждением, при изменении давления рабочего газа. *Письма в журнал технической физики*. 2019;45(6): 3–6. <https://doi.org/10.21883/pjtf.2019.06.47488.17628>

12. Song Z.-T., Gao J.-X., Zhu X.-R., Wang L.-W., Fu X.-R., Lin C.-G. Effect of excess Pb on structural and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ thin films using MOD process. *Journal of Materials Science*. 2001;36: 4285–4289. <https://doi.org/10.1023/A:1017999223329>

13. Park C.-S., Lee J.-W., Lee S.-M., Jun S.-H., Kim H.-E. Effect of excess PbO on microstructure and orientation of PZT (60/40) films. *Journal of Electroceramics*. 2010;25: 20–25. <https://doi.org/10.1007/s10832-009-9584-9>

14. Сенкевич С. В., Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Сергеева О. Н., Ильин Н. А., Пронин В. П. Влияние оксида свинца на диэлектрические характеристики гетерогенных пленок $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3 + \text{PbO}$, полученных двухстадийным способом. *Письма в журнал технической физики*. 2013;39(8): 86–94. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12862>

15. Mukhin N., Chigirev D., Bakhchova L., Tumarin A. Microstructure and properties of PZT films with different PbO content. Ionic mechanism of built-in fields formation. *Materials*. 2019;12(18): 2926. <https://doi.org/10.3390/ma12182926>

16. Осипов В. В., Киселев Д. А., Каптелов Е. Ю., Сенкевич С. В., Пронин И. П. Внутреннее поле и самополяризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца. *Физика твердого тела*. 2015;57(9): 1748–1754. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42174>

17. Balke N., Bdikin I., Kalinin S. V., Kholkin A. L. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: state of the art and prospects for the future. *Journal of American Ceramic Society*. 2009;92(8): 1629–1647. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03240.x>

18. Mtebwa M., Setter N. Control of self-polarization in doped single crystalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ thin films. *Integrated Ferroelectrics*. 2022;230(1): 148–155. <https://doi.org/10.1080/10584587.2022.2102807>

19. Zhang T., Yin C., Zhang C., ... Fei W.-D. Self-polarization and energy storage performance in antiferroelectric-insulator multilayer thin films. *Composites Part B Engineering*. 2021;221: 1090271. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109027>

20. Тентилова И. Ю., Каптелов Е. Ю., Пронин И. П., Уголков В. Л. Образование микропор в пленках цирконата-титаната свинца. *Неорганические материалы*. 2012;48(11): 1269–1273. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17928166>

21. Scanlon D. O., Kehoe A. B., Watson G. W., ... Walsh A. Nature of the band gap and origin of the conductivity of PbO_2 revealed by theory and experiment. *Physical Review Letters*. 2011;107(24): 246402. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.107.246402>

Информация об авторах.

Пронин Игорь Петрович, д. ф.-м. н., в. н. с. Отделение физики диэлектриков и полупроводников, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3749-8706>
Petrovich@mail.ioffe.ru

Каптелов Евгений Юрьевич, к. ф.-м. н., с. н. с., Отделение физики диэлектриков и полупроводников, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7423-6943>
Kaptelov@mail.ioffe.ru

Гущина Екатерина Владимировна, к. ф.-м. н., н. с., Отделение физики твердого тела, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

Ekaterina.Gushchina@mail.ioffe.ru

Сенкевич Станислав Викторович, к. ф.-м. н., с. н. с., Отделение физики диэлектриков и полупроводников, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4503-1412>
SenkevichSV@mail.ioffe.ru

Пронин Владимир Петрович, д. ф.-м. н., профессор кафедры теоретической астрономии, Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0997-1113>
Pronin.v.p@yandex.ru

Рыжов Игорь Иванович, к. ф.-м. н., доцент кафедры теоретической астрономии, Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9878-4338>
igoryzhov@yandex.ru

Уголков Валерий Леонидович, к. т. н., в. н. с., Лаборатория физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов, Институт химии силикатов РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2895-0625>

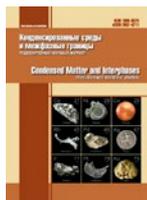
ugolkov.52@mail.ru

Сергеева Ольга Николаевна, к. ф.-м. н., ведущий инженер, кафедра сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков, Тверской государственный университет (Тверь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9469-4063>

o_n_sergeeva@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 27.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 53.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11481>

Аномальное электронное каналирование в тонких пленках ЦТС

М. В. Старицын¹✉

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» – центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург 191015, Российская Федерация

Аннотация

В ходе исследования поверхности тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), на поверхности кристаллов фазы перовскита замечены картины электронного каналирования, однако условия их наблюдения совершенно нетипичны и противоречат модельным представлениям. Таким образом, есть достаточные основания утверждать, что наблюдаемые картины электронного каналирования являются аномалией. Для прояснения условий, в которых реализуется данная аномалия, необходимо дополнительное подробное исследование кристалла перовскита в тонкой пленке ЦТС.

В частности, для исследования кристаллографической специфики кристалла использован метод дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) в РЭМ. Данный метод основан на сборе и автоматической обработке картин электронной дифракции, в ходе которой для каждой точки на поверхности кристалла рассчитывается кристаллографическая ориентация.

В результате исследования выявлены экзотические особенности кристаллографической структуры перовскита в тонкой пленке ЦТС, создающие возможность для проявления аномального электронного каналирования. Показано, что кристаллическая решетка перовскита претерпевает аксиально-симметричный монотонный изгиб, определяющий круглую форму кристалла. На примере изучаемой структуры продемонстрирована возможность приготовления тонких сегнетоэлектрических кристаллов с изогнутой кристаллографической поверхностью. Для описания роста круглых кристаллов перовскита из аморфной фазы в тонких пленках ЦТС предложена дислокационная модель, непрерывный изгиб кристаллической решетки перовскита в которой объясняется аккомодацией механических напряжений при уменьшении фазового объема материала пленки. Кроме того, показано, что полосам, наблюдаемым на картинах электронного каналирования, соответствуют кристаллографические плоскости, а любые искажения картины свидетельствуют о локальной деформации решетки в высоко-симметричном однородно изогнутом кристалле перовскита в тонкой пленке ЦТС.

Ключевые слова: аномальное электронное каналирование, каналирование, тонкие пленки, цирконат-титанат свинца, ЦТС, перовскит, деформированные кристаллы, ДОРЭ

Благодарности: Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей».

Для цитирования: Старицын М. В. Аномальное электронное каналирование в тонких пленках ЦТС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 572–580. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11481>

For citation: Staritsyn M. V. Anomalous electron channeling in PZT thin films. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 572–580. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11481>

✉ Старицын Михаил Владимирович, e-mail: ms_145@mail.ru

© Старицын М. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Одним из основных сегнетоэлектрических материалов со свойствами, подходящими для использования в ИК-детекторах, СВЧ-электронике, микро-электромеханических устройствах, элементах статической и динамической памяти, являются твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС) [1–6].

Постоянное совершенствование электронных устройств предполагает развитие и радиоэлектронной компонентной базы в сторону компактности и энергоэффективности. Таким образом, миниатюрные, пленочные и тонкопленочные исполнения сегнетоэлектриков становятся все более востребованными. Однако известно, что при уменьшении толщины пленок, электрофизические характеристики пленок ЦТС становится все сложнее контролировать [7]. Такую тенденцию принято связывать с включением дополнительных факторов при возрастающем влиянии поверхности. Кроме того, на конечные свойства сегнетоэлектрической пленки все большее влияние оказывают характеристики подложки, такие как коэффициент линейного расширения, устойчивость к окислению, барьерные свойства. В этой связи задача исследования тонкопленочных сегнетоэлектриков на основе ЦТС представляется весьма актуальной.

В ходе исследований тонких пленок ЦТС представляют интерес как сплошные перовскитовые пленки, так и обладающие островковой структурой. Термин островок описывает образующиеся в процессе отжига тонких пленок ЦТС кристаллы круглой формы. При малой

концентрации центров кристаллизации одиночные островки фазы перовскита в аморфной матрице растут в виде плоских кристаллов круглой формы, однако, по мере увеличения числа центров кристаллизации, островки фазы перовскита сливаются и образуют сплошную поверхность [8–10].

В ряде работ также описаны наблюдаемые на поверхности островков лучистые узоры (рис. 1), изложены предположения об их природе [9–13].

В данной статье описаны результаты изучения структуры островков перовскита тонких пленок ЦТС, выращенных на подложке Pt-TiO₂-ситалл, которые заслуживают отдельного обстоятельного рассмотрения. Еще на этапе получения электронных изображений (рис. 2) в растровом электронном микроскопе (РЭМ), заметно качественное отличие внешнего вида этих островков от наблюдаемого в пленках ЦТС на подложках Pt-TiO₂-SiO₂-Si (рис. 1). Так, на электронном изображении островка пленки ЦТС на ситалловой подложке (рис. 2), вместо радиально-расходящихся лучистых узоров, различима картина в виде пересекающихся полос, схожая с картиной Кикучи-дифракции. Электронные изображения на рис. 1 и 2 получены при нормальном падении электронного пучка с энергией 12 кэВ.

Наблюдение в РЭМ подобных картин в случае объемных монокристаллов при значительно отличающихся углах падения на образец сканирующего электронного луча объясняется проявлением эффекта электронного каналирования [14]. Пример картины электронного каналирования на крупногабаритном слитке альфа-титанового

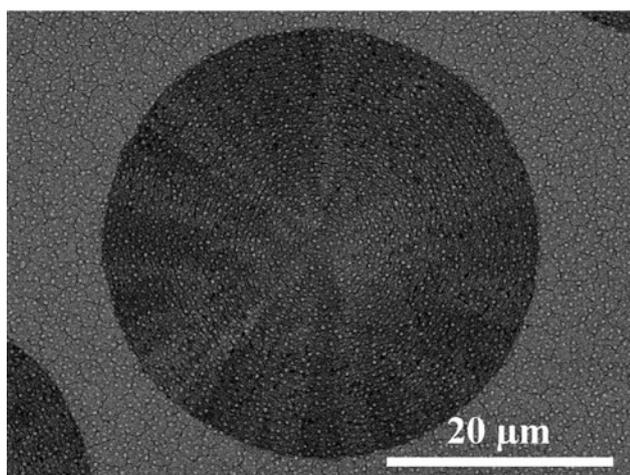


Рис. 1. Электронное изображение островка перовскита в тонкой пленке ЦТС на подложке Pt-TiO₂-SiO₂-Si

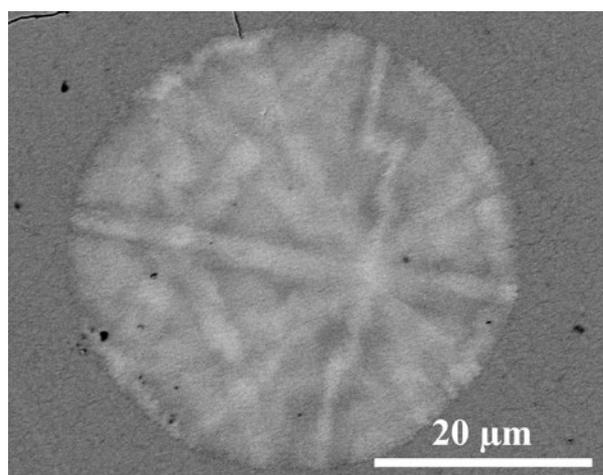


Рис. 2. Электронное изображение островка перовскита в тонкой пленке ЦТС на подложке Pt-TiO₂-ситалл

сплава приведен на рис. 3. Необходимо отметить, что данная картина получена с максимально доступного поля и ограничена кругом объективной апертуры. Разность в углах падения электронного луча на поверхность кристалла для получения приведенной картины составила 30° .

Каналирование заряженных частиц в кристаллах объясняется движением частиц вдоль «каналов», образованных параллельными друг другу рядами атомов (рис. 4а). При этом частицы испытывают скользящие столкновения (импульс почти не меняется) с рядами атомов, удерживающих их в этих «каналах». Если траектория частицы заключена между двумя атомными плоскостями, то говорят о плоскостном каналировании [15, 16]. При падении электронного луча на кристаллическую решетку под значительно отличающимися углами (рис. 4б), на его пути встречаются плоскости с низкой атомной плотностью, вдоль которых электроны каналируют перед тем, как рассеяться [16, 17].

Как можно убедиться, сравнивая между собой масштабные маркеры на рис. 2 и 3, условия наблюдения картин электронного каналирования на островках перовскита далеки от описанных выше. Островок перовскита мал и сканируется с очень малым расхождением практически параллельными электронными лучами (величина угла, на который отклоняется электронный луч при сканировании островка по диаметру, не превосходит 0.15°). Эффект, при котором карти-

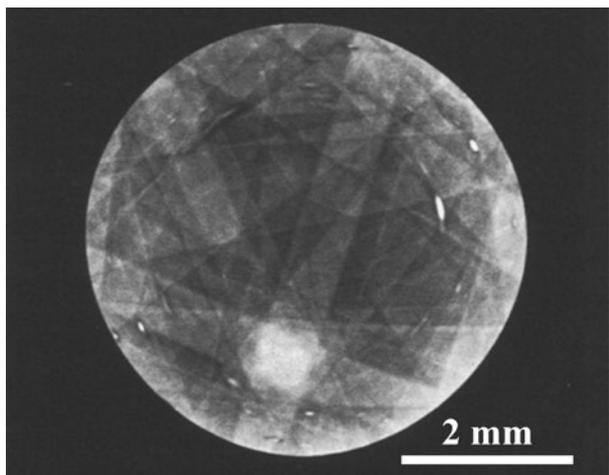


Рис. 3. Пример картины электронного каналирования, полученной на крупногабаритном слитке альфа-титанового сплава. Наблюдение картины ограничено объективной апертурой РЭМ. Масштабный маркер позволяет оценить характерные условия наблюдения картины электронного каналирования

на каналирования наблюдается при облучении параллельными лучами, является аномалией, противоречащей модельным представлениям. Таким образом, наблюдаемые на островках перовскита в тонких пленках ЦТС, приготовленных на подложке Pt-TiO₂-ситалл, картины электронного каналирования являются аномалией.

Целью настоящей работы является исследование структурных особенностей островков перовскита, формирующих условия для наблюдения аномального электронного каналирования в тонком слое пленок ЦТС.

2. Экспериментальная часть

Тонкую пленку ЦТС, на которой наблюдаются картины аномального электронного каналирования, наносили на слоистую подложку. Слоистая подложка представляет собой систему из текстурированной платины (с выходом на поверхность кристаллографической плоскости (111)) толщиной около 0.2 мкм, которая нанесена на подслой диоксида титана (около 20 нм), находящейся на толстой (порядка 0.5 мм) подложке из ситалла СТ-50. Пленки наносились методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени ЦТС с составом, соответствующим морфотропной фазовой границе. После осаждения аморфные пленки для кристаллизации в них фазы перовскита подвергались отжигу в печи. После нагрева со скоростью $300^\circ\text{C}/\text{час}$ до 570°C и выдержки в течение 1 часа пленки охлаждались до комнатной температуры вместе с печью.

Использование при анализе пленочных структур таких распространенных исследовательских методик, как оптическая, растровая

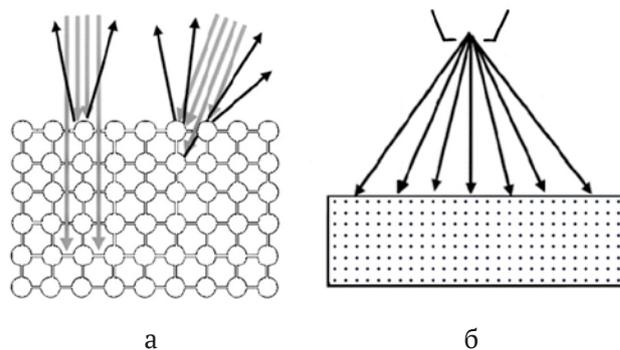


Рис. 4. Принципиальная схема, показывающая происхождение эффекта каналирования как проникновения электронов пучка вдоль плоскостей кристалла (а). Сканирование при малом увеличении РЭМ сопряжено с существенным изменением углов падения электронов на поверхность кристалла (б)

электронная и атомно-силовая микроскопия, не дает информации о кристаллографической специфике материала [18]. Однако дифракция обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), которая сочетает возможность локального анализа ориентаций кристаллов и высокое пространственное разрешение РЭМ, является подходящей методикой для исследования особенностей кристаллических фаз в тонких пленках.

Таким образом, отожженные в печи пленки ЦТС изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Lyra 3, оснащенного приставкой регистрации картин ДОРЭ. Метод ДОРЭ основан на поточечном сканировании образца, регистрации и обработке получаемых картин электронной дифракции. Недостаток точности при определении методом ДОРЭ ориентировок кристалла относительно макроскопической, связанной с РЭМ системы координат (погрешность $1-2^\circ$), не сказывается на угловом разрешении при анализе относительных ориентировок между двумя близкими точками [19]. Накопленные с помощью метода ДОРЭ карты кристаллографических ориентаций способны прояснить характер структурных особенностей кристаллов и приблизить понимание механизмов их образования.

В ходе работы экспериментально подтверждено, что изменение параметров электронного луча при сканировании исследуемой поверхности не приводит к физической деградации или фазовым превращениям на поверхности тонкой пленки ЦТС. Поэтому ускоряющее напряжение

и ток пучка подбирались сообразно достижению приемлемой скорости картирования при достаточном разрешении картин Кикучи-дифракции и их экспозиции. Шаг сканирования и цифровое разрешение накапливаемой карты определялись репрезентативностью отображения интересующих структурных особенностей при конкретном увеличении РЭМ. Индексация получаемых дифракционных картин проводилась с учетом взаимного расположения 10–12 полос Кикучи, чтобы избежать проблем «псевдосимметрии», которые приводят к ошибочным выводам в работе [20]. В серии пробных исследований по аналогии с [20] в программное обеспечение для анализа картин дифракции были внесены данные о характерных для ЦТС кристаллических решетках тетрагональной, моноклинной и ромбоэдрической сингонии. Однако, как показали результаты, в силу близости параметров и углов решеток (отклонение не более 0.4°), их различение с помощью данной методики не представляется возможным. Поэтому для описания реальной кристаллографической системы было решено использовать приближение деформированной псевдокубической решетки.

3. Результаты и обсуждение

Накопленная методом ДОРЭ карта кристаллографических ориентаций островка перовскита в тонкой пленке ЦТС на подложке Pt(111)-TiO₂-ситалл представлена на рис. 5 слева. Ориентация решетки в каждой точке карты кодируется по стандартному распределению цвета

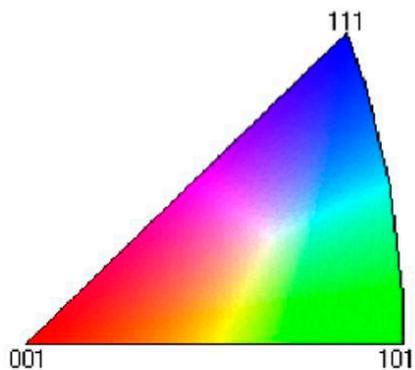
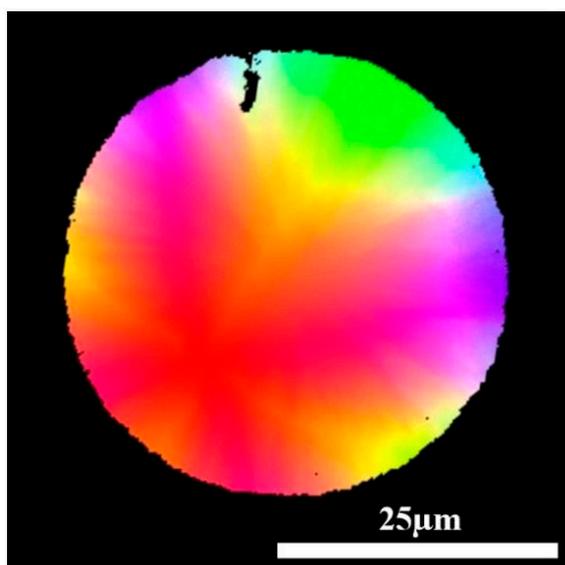


Рис. 5. Карта кристаллографических ориентаций кристалла перовскита ЦТС и треугольник цветокодирования к ней

на обратной полюсной фигуре (IPF), построенной для макроскопического направления, совпадающего с нормалью к плоскости поверхности образца. IPF цветового кодирования для псевдокубической решетки перовскита представлен на рис. 5 справа. Черным цветом на карте кристаллографических ориентаций отмечены области, при сканировании которых получены картины Кикучи-дифракции, непригодные к обработке.

Как видно, структура островка кодирована плавно-разлитыми цветовыми градиентами, без выраженного дробления на радиально-расходящиеся «лучики», которые характерны для островков перовскита в тонких пленках ЦТС на Pt(111)-TiO₂-SiO₂-Si [9].

Программное обеспечение для обработки ориентационных карт позволило получить информацию о кристаллографических разориентациях, достигаемых в пределах изучаемого островка. Таким образом, на основе ориентационной карты (рис. 5) построены карты распределения углов отклонений ориентаций кристаллической решетки от некоторой средней ориентации, рассчитанной в пределах данного островка (grain reference orientation deviation или GROD, рис. 6). Величины углов отклонений ориентаций кристаллической решетки в каждой точке на карте GROD закодированы цветами легенды.

Полученная карта GROD (рис. 6) свидетельствует о наличии однородной аксиально-симме-

тричного деформации кристаллической решетки островка фазы перовскита. Хорошо видно, что кристаллическая решетка островка равномерно деформирована во всех радиальных направлениях относительно центра островка, ориентация которого очевидно совпадает с зародышем роста. Профиль изменения углов кристаллографической ориентации, посчитанный вдоль радиальных направлений (рис. 7), демонстрирует линейный монотонно-непрерывный характер разворота решетки от начальной точки к конечной. Рассчитанный по профилю градиент разворота решетки составляет 1.4 °/мкм.

Принимая во внимания выявленную однородность поворота кристаллической решетки во всех возможных радиальных направлениях (рис. 5–7), появляются основания интерпретировать наблюдаемый на рис. 2 эффект, как электронно-оптическую аномалию, связанную с особенностями кристаллографического строения островков перовскита тонкой пленки ЦТС, выращенной на платинированной ситалловой подложке. Таким образом, наблюдение картин аномального электронного каналирования реализуется из-за однородного аксиально-симметричного изгиба кристаллической решетки. В силу монотонного и непрерывного изгиба кристаллографических плоскостей, проиллюстрированного моделью на рис. 8 [21], изменяются и углы входа электронов в кристаллическую решетку, становится возможным наблюдение картины электронного каналирования в параллельных электронных лучах.

Кроме того, замечено, что картина электронного каналирования, наблюдаемая на поверхности островков перовскитовой фазы (рис. 2, 9а) при наклоне (10°) образца в камере РЭМ изменяется; смещается расположение системы взаимно-пересекающихся линий в рамках островка (рис. 9б). Такое смещение объясняется изменением положения кристаллографических плоскостей относительно падающего на них электронного пучка, то есть угла входа электронов в кристаллическую решетку.

Легко показать, что наблюдаемым на картинах электронного каналирования линиям соответствуют кристаллографические плоскости [14–17]. Таким образом, на рис. 2 и 9 можно непосредственно наблюдать положение кристаллографических плоскостей. Любые дополнительные напряжения, оказываемые на пленку, проявляют себя искажением картины каналирования электронов. В частности, по «надлому» вертикальной линии на рис. 2 можно судить о

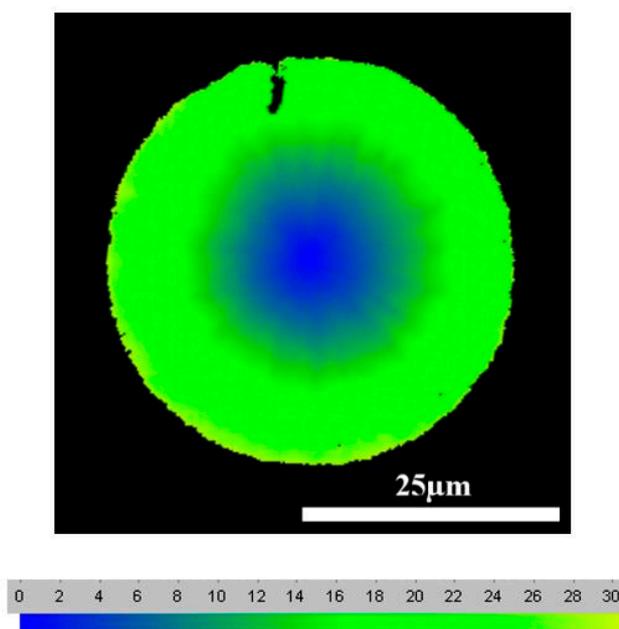


Рис. 6. GROD-карта островка перовскита ЦТС и цветовая легенда к ней

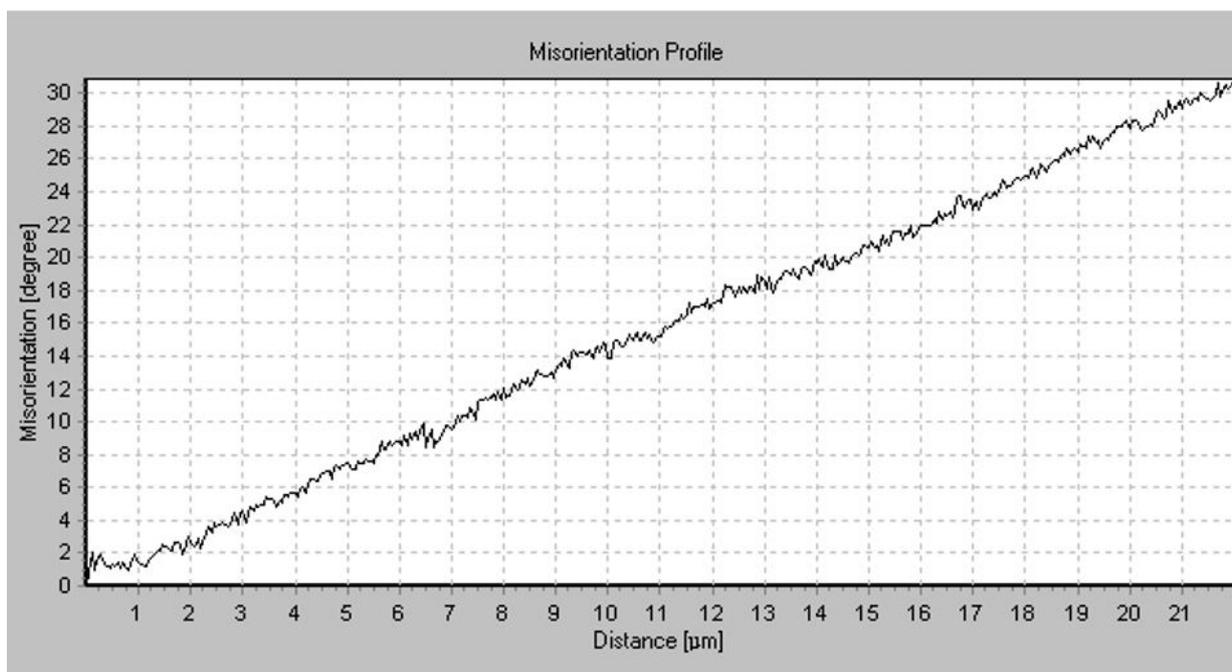
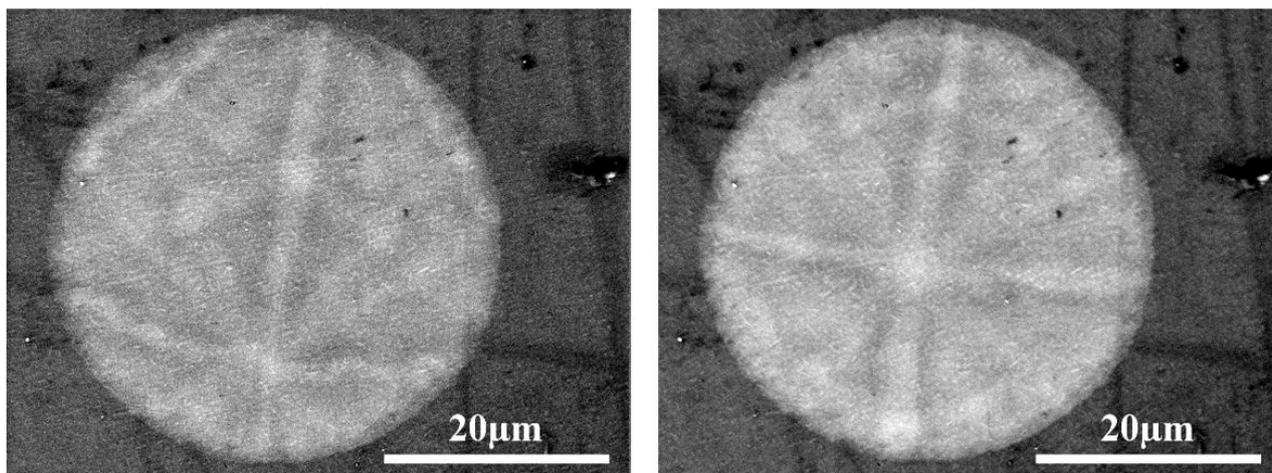


Рис. 7. Профиль изменения угла ориентации кристаллической решетки островка перовскита измеренный радиально



Рис. 8. Утрированная модель изгиба плоскостей кристаллической решетки



а

б

Рис. 9. На электронных изображениях островка перовскита видно сочетание пересекающихся полос. На изображении а) угол падения сканирующего электронного пучка в центре кадра близок к нормали. Изображение б) получено после физического поворота образца вокруг горизонтальной оси на 10 градусов

локальных деформациях кристаллической решетки в высокосимметричном однородно изогнутом кристалле перовскита.

Для описания роста островков перовскита из аморфной фазы в тонком слое пленки ЦТС может быть предложена дислокационная модель, поворот решетки в которой происходит в результате аккомодации механических напряжений при изменении фазового объема. Эта модель является переложением на случай тонких пленок ЦТС модели приведенной в [18, 22, 23]. Модель содержит допущения, что фронт кристаллизации вблизи поверхности находится впереди фронта вблизи подложки и этот фронт распространяется в целом в направлении, параллельном границе раздела пленка-подложка.

Итак, в процессе кристаллизации происходит существенное уплотнение материала за счет усадки вдоль границы раздела пироксид-перовскит. Для тонкой пленки увеличение плотности, в частности, происходит перпендикулярно свободной поверхности, потому что только в этом направлении изменение формы является неограниченным [22]. На стороне кристалла появляется дополнительная полуплоскость из-за меньшего расстояния между атомами (более высокой плотности) кристаллического состояния. Эти неспаренные дислокации, первоначально появляющиеся на границе раздела перовскит-пироксид, остаются в объеме растущего кристалла, образуют облако геометрически необходимых дислокаций, ответственных за «изгиб» всей кри-

сталлической решетки внутри кристалла. Данная модель проиллюстрирована на рис. 10 с помощью набора изогнутых плоскостей решетки, первоначально параллельных поверхности (левая часть рис. 10) и постепенно изгибающихся к подложке в процессе роста кристалла. Из модели следует, что ось разворота решетки в процессе роста островка должна лежать в плоскости пленки, перпендикулярно направлению движения фронта кристаллизации. Такое положение оси разворота при постоянстве величины угла разворота является условием формирования наблюдаемых кристаллов круглой формы.

Предложенную дислокационную модель можно экспериментально верифицировать, оценив предсказываемую ей плотность дислокаций. Относительно простая формула может быть использована для теоретической оценки локальной плотности дислокаций, если предположить однородное распределение [24,25]:

$$\rho_{\text{hom}} = \frac{\theta_{\text{tot}}}{|b|\Delta X},$$

где θ_{tot} – угол изгиба решетки на расстоянии ΔX , реализуемый с помощью дислокаций с вектором Бюргерса b .

Подставляя значения из профиля изменения угла ориентации (рис. 7): $\theta_{\text{tot}} = 28^\circ$, $\Delta X = 20$ мкм и $|b|$, который приравняем к периоду псевдокубической решетки $a = 4.05 \text{ \AA}$, получаем предсказанную моделью среднюю плотность дислокаций вдоль радиального направления островка

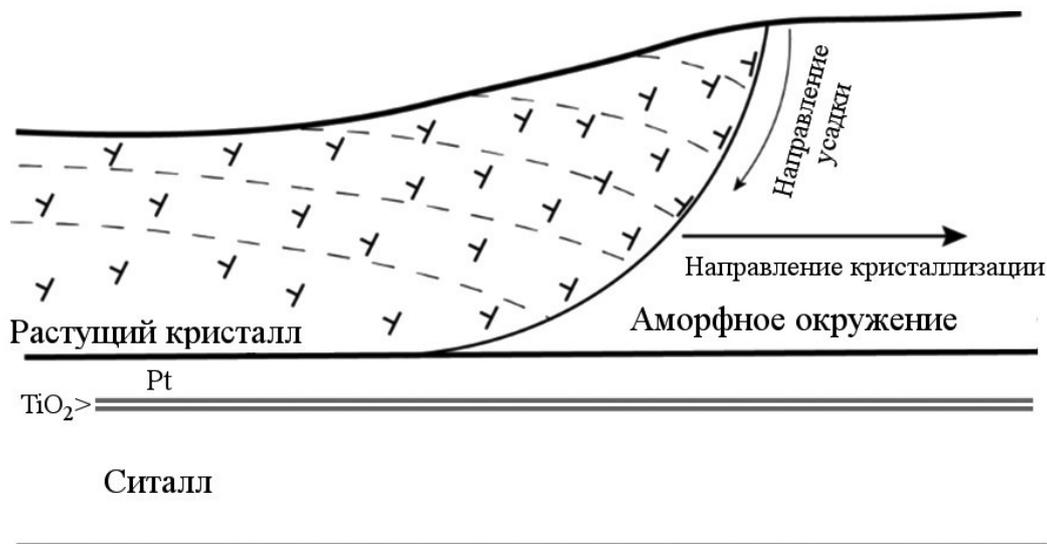


Рис. 10. Иллюстрация дислокационной модели изгиба кристаллической решетки островка перовскита в процессе роста из квазиаморфного окружения пироксидора

перовскита около $3.5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Экспериментальная проверка данной величины является предметом дальнейшей работы.

4. Заключение

В тонких пленках ЦТС на ситалловой подложке открыто новое явление: аномальное электронное каналирование. Наблюдение картин электронного каналирования на поверхности островков перовскита при облучении параллельными электронными лучами становится возможным благодаря экзотической кристаллографической структуре. На примере отдельного островка установлено, что кристаллическая решетка островков перовскита имеет аксиально-симметричный изгиб, увеличивающийся с расстоянием от центра по линейному закону. Таким образом, показана возможность изготовления тонкопленочных кристаллов с симметрично-изогнутой кристаллографической поверхностью. Предложена верифицируемая дислокационная модель роста островков перовскита с изогнутой кристаллической решеткой из квазиаморфного окружения в тонких пленках ЦТС.

Заявленный вклад авторов

Старицын М. В. – концепция исследования, проведение исследования, написание текста, итоговые выводы.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Wang Y., Yan J., Ouyang J., Cheng H., Chen N., Yan P. Microstructure evolution with rapid thermal annealing time in (001)-oriented piezoelectric PZT films integrated on (111) Si. *Materials*. 2023;16(5): 2068. <https://doi.org/10.3390/ma16052068>
2. Бухараев А. А., Звездин А. К., Пятаков А. П., Фетисов Ю. К. Стрейнтроника – новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах. *Успехи физических наук*. 2018;188: 1288–1330. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.01.038279>
3. Ma Y., Son J., Wang X., Liu Y., Zhou J. Synthesis, microstructure and properties of magnetron sputtered lead zirconate titanate (PZT) thin film coatings. *Coatings*. 2021;11(8): 944 <https://doi.org/10.3390/coatings11080944>
4. Song L, Glinsek S., Defay E. Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin

films: Advances, strategies, and applications. *Applied Physical Review*. 2021;8: 041315. <https://doi.org/10.1063/5.0054004>

5. Picco A., Ferrarini P., Ferrarini P., ... Lazzari M. Piezoelectric materials for MEMS. In: Vigna B., Ferrari P., Villa F. F., Lasalandra E., Zerbini S. (eds). *Silicon Sensors and Actuators*. Springer. Cham.; 2022. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80135-9_10

6. Teuschel M., Heyes P., Horvath S., Novotny C., Cleric A. R. Temperature stable piezoelectric imprint of epitaxial grown PZT for zero-bias driving MEMS actuator operation. *Micromachines*. 2022;13(10): 1705. <https://doi.org/10.3390/mi13101705>

7. Scott J. F. Future issues in ferroelectric miniaturization. *Ferroelectrics*. 1998;206(1): 365–379. <https://doi.org/10.1080/00150199808009170>

8. Валеева А. Р., Пронин И. П., Сенкевич С. В., ... Немов С. А. Микроструктура и диэлектрические свойства тонких поликристаллических пленок PZT с неоднородным распределением состава по толщине. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2022;3: 16–22. <https://doi.org/10.31857/S1028096022010186>

9. Старицын М. В., Федосеев М. Л., Каптелов Е. Ю., Сенкевич С. В., Пронин И. П. Изменение структуры субмикронных пленок ЦТС при тонком варьировании состава в области морфотропной фазовой границы. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2021;13: 400–410. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.400>

10. Elshin A. S., Staritsyn M. V., Pronin I. P., Senkevich S. V., Mishina E. D. Nonlinear optics for crystallographic analysis in lead zirconate titanate. *Coatings*. 2023;13(2): 247. <https://doi.org/10.3390/coatings13020247>

11. Старицын М. В., Федосеев М. Л., Киселев Д. А., Каптелов Е. Ю., Пронин И. П., Сенкевич С. В., Пронин В. П., Сегнетоэлектрические свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, в области морфотропной фазовой границы. *Физика твердого тела*. 2023;65(2): 296. <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.02.54305.531>

12. Pronin V. P., Dolgintsev D. M., Osipov V. V., Pronin I. P., Senkevich S. V., Kaptelov E. Yu. The change in the phase state of thin PZT layers in the region of the morphotropic phase boundary obtained by the RF magnetron sputtering with varying target-substrate distance. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;387: 012063. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012063>

13. Елшин А. С., Пронин И. П., Сенкевич С. В., Мишина Е. Д. Нелинейно-оптическая диагностика

поликристаллических тонких пленок цирконата-титаната свинца. *Письма в ЖТФ*. 2020;46(8): 32. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.08.49306.18142>

14. Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., ... Michael J. R. Special topics in scanning electron microscopy. In: *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, Boston, MA; 2003. pp. 247–256. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9_5

15. Туликов А. Ф., Влияние кристаллической решетки на некоторые атомные и ядерные процессы. *Успехи физических наук*. 1965;87(4): 585 <https://doi.org/10.3367/UFNr.0087.196512a.0585>

16. Линдхард Й. Влияние кристаллической решетки на движение быстрых заряженных частиц. *Успехи физических наук*. 1969;99: 249–296 <https://doi.org/10.3367/UFNr.0099.196910c.0249>

17. Thompson M. W. The channelling of particles in crystals. *Contemporary Physics*. 1968;9(4): 375–398. <https://doi.org/10.1080/00107516808220091>

18. Lutjes N. R.; Zhou S.; Antoja-Lleonart J.; Noheda B., Ocelík V. Spherulitic and rotational crystal growth of quartz thin films. *Scientific Reports*. 2021;11(1): 14888. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94147-y>

19. Wright S. I., Nowell M. M., De Kloe R., Chan L. Orientation precision of electron backscatter diffraction measurements near grain boundaries. *Microscopy and Microanalysis*. 2014;20(3): 852–863. <https://doi.org/10.1017/S143192761400035X>

20. Пронин В. П., Канарейкин А. Г., Долгинцев Д. М., Каптелов Е. Ю., Сенкевич С. В., Пронин И. П. Микроструктура, фазовый анализ и диэлектрический отклик пленок $Pb(Zr,Ti)O_3$ в области морфотропной фазовой границы. Поверхности. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017;2: 40–46. <https://doi.org/10.7868/S0207352817020123>

21. Kolosov V. Y., Thölen A. R. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films. *Acta Materialia*. 2000;48(8): 1829–1840. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00471-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00471-1)

22. Kooi B. J., De Hosson J. Th. M. On the crystallization of thin films composed of $Sb_3.6Te$ with Ge for rewritable data storage. *Journal of Applied Physics*. 2004;95(9): 4714–4721. <https://doi.org/10.1063/1.1690112>

23. Savytskii D., Jain H., Tamura N., Dierolf V. Rotating lattice single crystal architecture on the surface of glass. *Scientific Reports*. 2016;6: 36449. <https://doi.org/10.1038/srep36449>

24. Konijnenberg P. J., Zaefferer S. Raabe D. Assessment of geometrically necessary dislocation levels derived by 3D EBSD. *Acta Materialia*. 2015;99: 402–414. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.051>

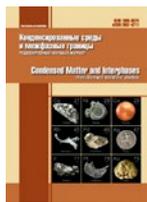
25. Pantleon W. Resolving the geometrically necessary dislocation content by conventional electron backscattering diffraction. *Scripta Materialia*. 2008;58(11): 994–997. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.050>

Информация об авторе

Старицын Михаил Владимирович, инженер 2-й категории, Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт» – Центральный Научно-Исследовательский Институт Конструкционных Материалов «Прометей» (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0088-4577>
ms_145@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023; одобрена после рецензирования 12.10.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Краткий обзор

УДК 621.318:538

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11472>

Естественный ферромагнитный резонанс в микропроводе и его применения. Краткий обзор

С. А. Баранов^{1,2}✉

¹Молдавский государственный университет, Институт прикладной физики,
ул. Алексея Матеевича, 60, Кишинев MD–2028, Молдова

²Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, Тирасполь 33000, Приднестровская Молдавская Республика

Аннотация

Проанализированы технологические аспекты метода Тейлора–Улитовского при изготовлении микропровода различной структуры.

Теоретически и экспериментально изучен естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР) в литых аморфных магнитных микро- и нанопроводах со стеклянной оболочкой. Явление ЕФМР обязано большим остаточным напряжениям, которые возникают в сердечнике микропровода в процессе литья. Эти напряжения вместе с магнитострикцией определяют магнитоупругую анизотропию. Помимо остаточных напряжений на частоту ЕФМР влияют внешние напряжения, приложенные к микропроводу или к композиту, содержащему так называемый стресс-эффект (СЭ). Зависимость частоты ЕФМР от деформации и внешних напряжений для микропроводов предлагается использовать при дистанционной диагностике в медицине.

Ключевые слова: литой аморфный микро- и нанопровод в стеклянной оболочке, магнитострикция, естественный ферромагнитный резонанс

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Молдавского национального проекта и проекта Приднестровского государственного университета имени Шевченко.

Для цитирования: Баранов С. А. Естественный ферромагнитный резонанс в микропроводе и его применения. Краткий обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 581–586. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11472>

For citation: Baranov S. A. Natural ferromagnetic resonance in microwire and its application. Brief review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 581–586. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11472>

✉ Сергей Алексеевич Баранов, e-mail: sabaranov07@mail.ru

© Баранов С. А., 2023



1. Введение

Цели настоящей работы – обратить внимание на возможность решения ряда технологических проблем, связанных с применением микро- и нанопроводов.

Одна из рассматриваемых проблем может быть связана с повышением механической прочности окон в промышленных зданиях и жилых домах. Другая проблема связана с электромагнитным экранированием. Обе эти проблемы связаны с защитой от террористических актов, поскольку террористы используют концентрированные электромагнитные импульсы для уничтожения компьютеров или другого электронного оборудования.

Эти задачи могут быть решены путем изготовления оконных стекол, армированных литыми аморфными микро- и нанопроводами в стеклянной оболочке (ЛАМНСО), имеющими специальный состав и структуру, что, с одной стороны, повышает их прочность на разрыв при механическом разрушении, а также придает им, с другой стороны, экранирующие свойства от электромагнитного излучения.

Предложенные идеи связаны с технологией производства литого аморфного микро- и нанопровода в стеклянной оболочке. Технология производства литого аморфного микро- и нанопровода в стеклянной оболочке (ЛАМНСО), изготовленного методом Тейлора–Улитовского, представлена, например, в [1–4] (см. ниже). Явление естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) для литых микро- и нанопроводов с магнитной жилой в стеклянной оболочке (ЛАМНСО) изучено многими научными группами (основные результаты представлены в работах [3–7]).

В последнее время ЕФМР привлекает с точки зрения использования для бесконтактной диагностики деформации удаленных объектов [7]. Это возможно благодаря стресс-эффекту (СЭ) в ЕФМР. СЭ приводит к изменению частоты ЕФМР при деформации контролируемого объекта и, соответственно, механически связанной с ним магнитной жилы в ЛАМНСО. Изменение частоты ЕФМР может быть обнаружено при помощи высокочастотного приема отраженного сигнала радаром вблизи частоты ЕФМР по его отклонениям от первоначального значения [7]. Предлагаемое здесь дистанционное тестирование позволит осуществлять контроль указанных деформаций и напряжений.

В работе [7] нами предполагалось, что эти объекты могут быть объектами инфраструктуры, а

именно: мосты, плотины, дамбы, башни ветряных генераторов, высотные дома и трубы тепловых электростанций, набережные и т. д. Диагностика применима также и к перемещающимся объектам: это автомобили, самолеты, дроны, ракеты и т.д. Всем им могут грозить разрушения вследствие природных, или техногенных, а также и технологических катаклизмов (включая повторные или долговременные воздействия напряжений и деформаций). В настоящее время на данную тему, а именно, на возможность реализации предлагаемого метода контроля, нами проведены более подробные исследования. Были проанализированы СЭ конкретно к практическому применению (согласно [7]) в медицине. Исследованы изменения частоты естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), которые определялись радаром по изменению поглощения электромагнитной волны на объекте с ЛАМНСО. Эти эффекты возникали от приложенных внешних механических напряжений. Экспериментально было исследовано поглощение композитных материалов в виде экранов со встроенными отрезками из ЛАМНСО. Выполнены и теоретические исследования, которые показали, что значительная доля поглощения может быть отнесена и к геометрическому резонансу [3, 4, 7–10]. Наибольший эффект ожидается также для нанопроводов, когда радиус жилы соизмерим с толщиной скин-слоя.

В научной литературе существуют параллельные исследования по использованию гигантского магнитного импеданса (ГМИ) для измерений подобных СЭ. (см., например, [8]). Однако использование эффекта ГМИ не технологично (этот вопрос уже освещался в [7]) и здесь рассматриваться не будет. Отметим, что влияние СЭ на ГМИ исследовалось и в [9].

Ценность предложенного здесь метода заключается в простоте его осуществления (см. ниже). Микропровод, если его использовать для диагностики напряжений внутри костной системы, должен быть помещен внутри исследуемого объекта. С помощью СВЧ сканирования и анализа сигнала приемного устройства (радар) можно будет определять напряжения и деформацию костного объекта. Чтобы не облучать весь организм СВЧ излучением, ЛАМНСО можно использовать в поглощающих материалах для экранирования остальной части организма.

2. Технология производства микропровода

Известно, что ЛАМНСО изготавливается модифицированным методом Тейлора–Улитовско-

го (см. [1–4]). Напомним, что для изготовления ЛАМНСО металлический сплав (в форме тонкого прутка) помещается в стеклянную трубку. Благодаря тому, что он разогревается до плавления стекла, а потом и металла в высокочастотном индукторе (см. рис. 1), часть стеклянной трубки, прилегающая к расплавленному металлу, размягчается, обволакивая металлическую каплю. Из капли вытягивают капилляр, заполняемый жидким металлом из сплава. Металл образует жилу микропровода, а стенки капилляра из силикатного стекла – ее стеклянную оболочку (которая часто служит и изоляцией). В зависимости от состава металлической капли (которая расположена в расплавленном состоянии в микрованне из силикатного стекла) и от скорости литья ЛАМНСО, структура жилы микро- и нанопровода может быть моно- или поликристаллической, аморфной и нанокристаллической (причем, возможно совмещение этих структур в жиле).

В [3] получена формула для радиуса микропровода R_c (внешний радиус стеклянной оболочки), который оценивается по формуле:

$$R_c \sim A\eta^{2-k} V_d^k \sigma_s^{1-k}, \tag{1}$$

где k – параметр, зависящий от скорости разлики ($0 < k < 1$); $A \sim 1/\rho$, ρ – средняя плотность микропровода; V_d – скорость разлики; σ_s – поверхностное натяжение; η – динамическая вязкость стекла:

$$\eta \sim \eta_0 \exp\{\Delta H/RT + c[\exp(\varepsilon/RT) - 1]\},$$

где $\varepsilon \sim 2-10$ кДж/моль, $\Delta H \sim 10^2$ кДж/моль, R – универсальная газовая постоянная, η_0 – начальная вязкость стекла и c ($c \sim 0.4-0.9$) – материальные постоянные.

Формула (1) предполагает следующее асимптотики:

1. Если значение скорости вытягивания микропровода предельно маленькая, то значение R_c велико, и мы получаем формулу:

$$R_c \sim \eta^{5/3} V_d^{1/3} \sigma_s^{2/3}, \tag{1a}$$

где $k = 1/3$.

2. Если скорость разлики достаточно высока, то для R_c получаем:

$$R_c \sim \eta^{4/3} V_d^{2/3} \sigma_s^{1/3}, \tag{1b}$$

где $k = 2/3$.

2. В пределе чрезвычайно высокой скорости разлики, при $k \rightarrow 1$, получаем:

$$R_c \sim \eta V_d \tag{1c}$$

Эти формулы подтверждены экспериментом.

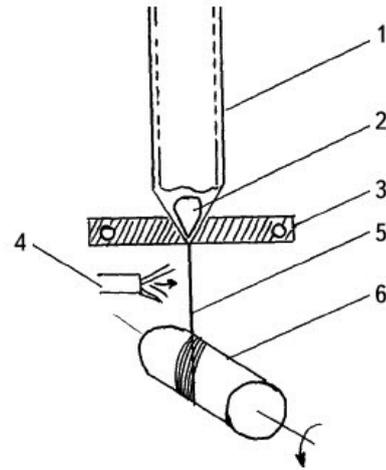


Рис. 1. Процесс литья микропровода: 1 – стеклянная трубка; 2 – капля металла; 3 – индуктор; 4 – вода; 5 – микропровод со стеклянным покрытием; 6 – вращающаяся катушка для приема

Приведем простейшее решение задачи расчета остаточных напряжений (на поверхности между силикатным стеклом и металлом) для ЛАМНСО, которое уже рассматривалось, например, в [3]. Формулы для радиальной – $\sigma_{r(0)}$, тангенциальной – $\sigma_{\varphi(0)}$ и осевой – $\sigma_{z(0)}$ компонент напряжений имеют вид [3]:

$$\sigma_{r(0)} = \sigma_{\varphi(0)} = P = \sigma_m \frac{kx}{\left(\frac{k}{3} + 1\right)x + \frac{4}{3}},$$

$$\sigma_{z(0)} = P \frac{(k+1)x + 2}{kx + 1}, \tag{2}$$

$$x = \left(\frac{R_c}{R_m}\right)^2 - 1,$$

$\sigma_m = \varepsilon E_1$, $\varepsilon = (\alpha_1 - \alpha_2)(T^* - T) \approx 5 \cdot 10^{-3}$, α_i – коэффициенты термического расширения (КТР) металла ($i = 1$) и стекла ($i = 2$); T^* – температура застывания композита в области контакта металла и стекла ($T^* \sim 800-1000$ К); T – температура, при которой проводится эксперимент; R_m – радиус металлической жилы микропровода ($d_m = 2R_m$); R_c – внешний радиус стеклянной оболочки микропровода ($D_c = 2R_c$):

$$k = \frac{E_2}{E_1} \sim (0.3 \div 0.5),$$

E_i – модули Юнга (металла ($i = 1$) и стекла ($i = 2$)).

Для упрощения приведенных формул коэффициенты Пуассона для стекла и металла взяты

~ 1/3. Согласно (1) наибольшим напряжением является продольное напряжение:

$$\sigma_{z(0)} \sim (2 \div 3)P,$$

то есть:

$$\sigma_{z(0)} > \sigma_{r,\varphi(0)},$$

а максимум величины P определится как:

$$P \rightarrow 0.5\sigma_m \sim 10^9 \text{ Па.}$$

При дополнительной продольной деформации, имеющей место в случае, когда микропровод внедрен в твердую матрицу, которая сама деформируется под действием внешних воздействий, в выражение для остаточного осевого натяжения в металлической жиле добавляется член:

$$\sigma_{ez} = \frac{P_0}{S_m(kx + 1)}, \tag{2,a}$$

где P_0 – это приложенная сила к композиту и, соответственно, к жиле микропровода; $S_m = \pi R_m^2$ – площадь сечения жилы микропровода; k – отношение модуля Юнга оболочки к модулю Юнга микропровода; x – отношение площади оболочки к площади микропровода (см. (1)).

Приведем также формулы для напряжений внутри области металла (они представлены в [3]):

$$\sigma_r \approx P_1' \left(1 - \frac{b_1^2}{r^2} \right), \tag{2b}$$

$$\sigma_\varphi \approx P_1' \left(1 + \frac{b_1^2}{r^2} \right),$$

$$\text{где } P_1' \approx \frac{P_1}{1 - (b_1 / R_m)^2} \approx P_1 \approx P.$$

Эти формулы подтверждаются экспериментально.

3. Предпосылки к применению высокочастотных свойств микропровода

Теория НФМР представлена в работах [3–7]. Для ферромагнитного металлического цилиндра (с малым радиусом R_m), находящегося в ЛАМНСО, глубина скин-слоя определяется:

$$\delta \sim [\omega(\mu\mu_0)_e \Sigma_2]^{-1/2} \sim \delta_0(\mu)_e^{-1/2}, \tag{3}$$

где $(\mu\mu_0)_e$ – эффективная высокочастотная магнитная проницаемость, а Σ_2 – электропроводность микропровода, ω – частота СВЧ.

В случае ЛАМНСО относительная высокочастотная магнитная проницаемость может достигать величины ~ 10^5 в диапазоне частот ~ 9–10 ГГц; в этом случае глубина скин-слоя уменьшается до 1–2 мкм.

Известно (см. [3–5]), что если $R_m > \delta$, то общее выражение для частоты ферромагнитного резонанса (ФМР или для ЕФМР) ω равно:

$$(\omega/\gamma)^2 = (Hk + 4\pi M_s) \cdot Hk, \tag{3a}$$

где M_s – намагничивание насыщенности и γ – гиромагнитное отношение [3, 7]. Величина анизотропии оценивается, как $Hk \sim 3\lambda\sigma/M_s$, где λ – постоянная магнитострикции, и σ – эффективные механические напряжения в металлической жиле ЛАМНСО.



Рис. 2. 1 – средние поглощающие способности экрана, содержащего микропровода с ЕФМР в микроволновых частотах в пределах 10–12 ГГц для микропроводов из $Fe_{68}C_4B_{16}Si_{10}Mn_2$ ($R_m \sim 5$ мкм, $x \sim 5$); 2 – гипотетическая кривая поглощения в случае внешнего давления

Для частоты ФМР и ЕФМР можно получить:

$$\omega(\text{GHz}) \approx \omega_0 \left(\frac{0.4x}{0.4x+1} + \frac{\sigma_{ez}}{\sigma_0} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где $\omega_0(\text{GHz}) \approx 1.5(10^6 \lambda)^{1/2}$.

Таки образом, изменение геометрических параметров ЛАМНСО, приложенного внешнего напряжения и, главное, за счет магнитострикции позволяет перекрывать частотный диапазон от 1 до 12 ГГц, что создает предпосылки для применения ЛАМНСО для предложенных выше целей.

4. Заключение

В статье отражены основные результаты теории и эксперимента для производства литых микропроводов со стеклянной оболочкой. Метод непрерывного литья микропроводов со стеклянным покрытием (метод Тейлора–Улитовского) имеет некоторые ограничения, определяемые физическими свойствами металла и стекла. Диапазон рабочих температур литья специфичен для данного состава металлического сплава и определенного типа стекла, т. е. для каждой пары металлический сплав — стекло.

Предложены простые аналитические выражения для остаточных напряжений в металлической сердцевине микропровода, которые наглядно показывают их зависимость от отношения радиуса микропровода к радиусу металлического ядра и от соотношения модулей Юнга стекла и металла (см. формулы (1) и (2)). Теоретическое моделирование в соответствии с теорией термоупругой релаксации показывает, что остаточные напряжения возрастают от оси микропровода до поверхности его металлического сердечника, что соответствует полученным ранее экспериментальным данным. Таким образом, при изготовлении литых микропроводов методом Тейлора–Улитовского остаточные напряжения достигают максимальных значений на поверхности металлического сердечника.

Особенностью этих литых микропроводов является наличие остаточных напряжений, возникающих из-за разницы коэффициентов теплового расширения металлического сплава и стеклянного покрытия. Эта особенность является основным фактором, определяющим физические свойства таких микропроводов, в частности, их магнитные свойства.

Для ЛАМНСО частота ЕФМР зависит от остаточных напряжений и приложенных внешних механических напряжений. Явление ЕФМР, ко-

торое открыто нами в ЛАМНСО [3, 7], позволяет создавать новые материалы, работающие в области СВЧ с широким диапазоном частот. Существенное свойство ЕФМР в ЛАМНСО характеризуется тем, что в ЛАМНСО существует стресс-эффект (СЭ). Этот СЭ может быть использован для бесконтактной диагностики деформаций в отдаленных объектах. Эти объекты будут периодически сканироваться радаром (с плавающей частотой), чтобы определять отклонения от начальной частоты NFMR. Таким способом, можно отследить потенциально опасные деформации и напряжения у любых исследуемых объектов.

Рассмотрено применение микропроводов в композитах для улучшения поглощающих характеристик экранирования.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Taylor G. F. A method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses. *Physical Review*. 1924;23(5): 655–660. <https://doi.org/10.1103/physrev.23.655>
2. Vazquez M. Soft magnetic wires. *Physica B: Condensed Matter*. 2001;299(3-4): 302–313. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00482-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00482-3)
3. Baranov S. A., Larin V. S., Torcunov A. V. Technology, preparation and properties of the cast glass-coated magnetic microwires. *Crystals*. 2017;7(6): 1–12. <https://doi.org/10.3390/cryst7060136>
4. Peng H. X., Qin F. X., Phan M. H. *Ferromagnetic microwires composites: from sensors to microwave applications*. Springer: 2016. 245 p. <https://10.1007/978-3-319-29276-2>
5. Starostenko S. N., Rozanov K. N., Osipov A. V. Microwave properties of composites with glass coated amorphous magnetic microwires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006; 298 (1): 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.004>
6. Yildiz F., Rameev B. Z., Tarapov S. I., Tagirov L. R., Aktaş B. High-frequency magneto-resonance absorption in amorphous magnetic microwires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002;247(2): 222–229. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(02\)00187-7](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(02)00187-7)
7. Adar E., Yosher A. M., Baranov S. A. Natural ferromagnetic resonance in cast microwires and its application to the safety control of infrastructures. *International Journal of Physics Research and Applica-*

tions. 2020;3(1): 118–122. <https://doi.org/10.29328/journal.ijpra.1001028>

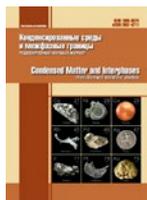
8. Nematov M. G., Adam A. M., Panina L.V., ... Qin F. X. Magnetic anisotropy and stress-magnetoimpedance (S-MI) in current-annealed Co-rich glass-coated microwires with positive magnetostriction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;474: 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.042>

9. Buznikov N. A., Kim C. O. Modeling of torsion stress giant magnetoimpedance in amorphous wires with negative magnetostriction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007;315(2): 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.186>

Информация об авторе

Сергей Алексеевич Баранов, д. ф.-м. н., в. н. с. Молдавского государственного университета, Института прикладной физики, лаборатории электрической и электрохимической обработки материалов (Кишинев, Молдова); доцент Приднестровского госуниверситета им. Т. Г. Шевченко (Тирасполь, Приднестровская Молдавская Республика). sabaranov07@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023; одобрена после рецензирования 10.10.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.915

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11478>

Электронное строение диоксида германия со структурой рутила по данным *ab initio* компьютерного моделирования

М. Д. Манякин✉, С. И. Курганский

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Работа посвящена исследованиям электронного строения тетрагональной кристаллической модификации диоксида германия. Электронная структура исследована теоретически в рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн с помощью программного пакета Wien2k.

Вычислены полная и локальные парциальные плотности электронных состояний. Проведено моделирование спектров ближней тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения для различных краев поглощения атомов германия и кислорода. В рамках приближения Z+1 рассчитаны Ge K-, Ge L₃- и O K-края поглощения для тетрагональной модификации GeO₂. Полученный для Ge K-края поглощения результат показывает высокое согласие с экспериментальными данными.

Результат расчета Ge L₃-спектра представляется впервые и носит прогностический характер. С целью улучшения согласия с экспериментом результатов расчета K-края поглощения кислорода кроме использования метода Z+1 приближения были дополнительно проведены расчеты с использованием метода моделирования остовой дырки, в том числе частичной остовой дырки. Показано, что применение остовой дырки с зарядом 0.7 электрона улучшает согласие результатов расчета с экспериментом.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, диоксид германия, электронная структура, плотность состояний, XANES, остовная дырка, рутил

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 22-72-00145.

Для цитирования: Манякин М. Д., Курганский С. И. Электронное строение диоксида германия со структурой рутила по данным *ab initio* компьютерного моделирования. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 587–593. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11478>

For citation: Manyakin M. D., Kurganskii S. I. Electronic structure of germanium dioxide with rutile structure according to *ab initio* computer simulation data. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 587–593. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11478>

✉ Манякин Максим Дмитриевич, e-mail: manyakin@phys.vsu.ru

© Манякин М. Д., Курганский С. И., 2023



1. Введение

Диоксид германия – широкозонный полупроводник [1], применяющийся в оптоэлектронике, солнечной энергетике, катализе [2–5]. Диоксид германия при нормальных условиях существует в двух стабильных кристаллических модификациях: гексагональный q -GeO₂ (структура кварца) и тетрагональный r -GeO₂ (структура рутила) [6].

По ряду причин особый интерес представляет изучение электронной структуры тетрагональной фазы диоксида германия. Во-первых, активно проводится синтез и исследования различных наноматериалов на основе соединений GeO_x [3, 4, 7, 8]. Во-вторых, r -GeO₂ является одним из многих оксидных материалов, имеющих пространственную структуру рутила [9]. Имея близкие кристаллические параметры, эти материалы являются подходящими кандидатами для создания новых функциональных материалов в виде различных интерфейсов и гетероструктур на их основе [10]. В обоих рассмотренных случаях знание особенностей электронной структуры r -GeO₂ является необходимым для правильного анализа и интерпретации экспериментально проявляемых свойств подобных материалов.

Одним из методов, активно применяемых для целей экспериментального изучения атомного и электронного строения материалов, является спектроскопия ближней тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (X-ray absorption near edge structure – XANES) [11]. Спектры XANES отражают информацию о распределении плотности незанятых электронных состояний в зоне проводимости твердых тел, проявляют высокую чувствительность к тонким приповерхностным слоям материала и к ближайшему порядку в расположении атомов изучаемого материала.

Анализ экспериментальных спектров исследуемых образцов обычно проводится путем их сопоставления со спектрами хорошо изученных материалов, рассматриваемых в качестве эталонов. В случае материалов системы Ge – O одним из таких эталонов будет являться r -GeO₂. В литературе присутствует достаточное число работ, содержащих экспериментально полученные XANES спектры фазы r -GeO₂. В публикациях [12–14] приведены K-спектры поглощения германия, в [15, 16] – K-спектры поглощения кислорода. Авторы ряда работ применяют Ge K-спектры в качестве эталонов при анализе пространственной структуры исследуемых ими образцов системы

Ge – O [13, 14, 17]. Однако нам не удалось обнаружить среди литературных источников данных по L₃ краю поглощения германия в r -GeO₂ – ни экспериментальных, ни теоретических.

В качестве эталонных спектров можно использовать не только экспериментально полученные результаты, но и результаты компьютерного моделирования [18]. Хотя электронная структура тетрагонального GeO₂ ранее часто становилась объектом моделирования [5, 16, 19, 20–23], результаты расчетов XANES спектров Ge K, Ge L₃ в этих работах не приведены и, вероятно, к настоящему моменту не публиковались в научной литературе. Был выполнен расчет только лишь K-спектра поглощения кислорода в r -GeO₂ [15]. Авторы получили результат, в целом хорошо согласующийся с экспериментом, но все же имеющий некоторые существенные отличия во взаимном соотношении интенсивностей структурных особенностей спектра.

Таким образом, проведение первопринципного компьютерного моделирования тетрагональной фазы GeO₂ и выполнение расчетов спектров XANES является актуальной научной задачей, решению которой посвящена настоящая статья.

2. Методика расчетов

Тетрагональная фаза диоксида германия имеет пространственную структуру рутила, группа симметрии P4₂/mnm [19]. В качестве параметров элементарной ячейки мы использовали экспериментальные значения из работы [24], аналогично расчетам, выполненным в [5, 23]. Внешний вид элементарной ячейки r -GeO₂ приведен на рис. 1. Параметры кристаллической структуры указаны в табл. 1.

Расчеты электронной структуры проводились с использованием программного пакета

Таблица 1. Кристаллические параметры r -GeO₂

Группа симметрии	P4 ₂ /mnm		
Параметр a, b, Å	4.40656		
Параметр c, Å	2.86186		
Координаты атомов	x/a	y/b	z/c
Ge ₁	0.5	0.5	0.5
Ge ₂	0.0	0.0	0.0
O ₁	0.806	0.806	0.5
O ₂	0.194	0.194	0.5
O ₃	0.694	0.306	0.0
O ₄	0.306	0.694	0.0

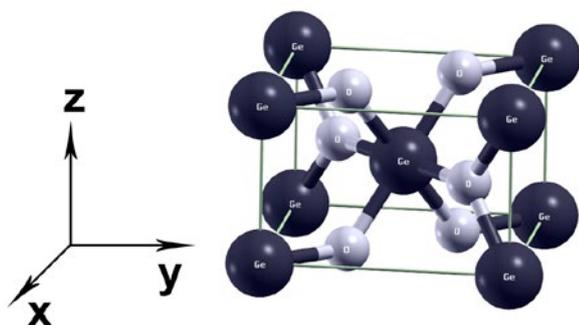


Рис. 1. Элементарная ячейка $r\text{-GeO}_2$. Атом Ge – темный, атом O – светлый

Wien2k [25], в основе которого лежит полнопотенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ). В рамках теории функционала плотности для учета обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation – GGA). Радиусы muffin-tin сфер атомов были равны 1.85 а.е. для атома Ge и 1.67 а.е. для атома O.

Моделирование спектров XANES проводилось с помощью метода остовой дырки и метода $Z+1$ приближения. Формализм этих методов несколько различен и заключается в следующем. В основе обоих подходов лежит идея, что при моделировании электронно-энергетического строения зоны проводимости в целях сопоставления с экспериментальными спектрами XANES необходимо проводить зонный расчет для возбужденного состояния [26, 27]. Экспериментально зона проводимости исследуется методом XANES, при этом пучок высокоэнергетических рентгеновских фотонов облучает образец, остовные электроны которого поглощают энергию и переходят в зону проводимости. Это приводит к необходимости расчета зонной структуры материала именно в такой электронной конфигурации – с положительным зарядом $+1e$ на атомном остове и отрицательным зарядом $-1e$ в зоне проводимости. Для этого в методе остовой дырки [26–28] у заранее выбранного атома A, спектр которого нужно рассчитать, удаляется один остовный электрон, который добавляется в зону проводимости для сохранения электронейтральности. Остовная дырка моделируется на том же энергетическом уровне, на котором возникает электронная вакансия при проведении эксперимента. В методе $Z+1$ приближения [28] атом A заменяется атомом следу-

ющего за ним химического элемента с зарядовым числом $Z+1$. Отметим, что в обоих методах атом A находится в суперъячейке, объем которой в несколько раз больше объема элементарной ячейки. Все остальные атомы в суперъячейке находятся в основном энергетическом состоянии. При этом объем суперъячейки должен быть достаточно большим, чтобы исключить взаимодействие соседних атомов, имеющих остовные дырки или зарядовое число $Z+1$ [26, 27]. В настоящей работе использовались суперъячейки с параметрами $2 \times 2 \times 3$, аналогично расчетам, выполненным в [15, 29]. При таких параметрах форма суперъячейки оказывается близкой к кубической, а минимальное расстояние между двумя возбужденными атомами оказывается равным $\sim 8.585 \text{ \AA}$. При расчетах спектров германия методом $Z+1$ приближения один из атомов германия в суперъячейке заменялся атомом мышьяка. Аналогично при расчетах спектра кислорода один из атомов кислорода был заменен атомом фтора. Таким способом были теоретически рассчитаны спектры поглощения Ge K, Ge L_3 , O K.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Плотности электронных состояний $r\text{-GeO}_2$

Рассчитанные в работе спектры полной $N(E)$ и парциальных $n(E)$ плотностей электронных состояний (ПЭС) $r\text{-GeO}_2$ в основном состоянии приведены на рис. 2. За начало отсчета шкалы энергий принят потолок валентной зоны. Ширина валентной зоны оказалась равной 10.4 эВ. Кривая полной ПЭС валентной полосы имеет трехпиковую структуру, характерную и для других оксидов 14 группы периодической таблицы, обладающих пространственной структурой рутила [29, 30]. Интенсивность пиков ПЭС возрастает от дна валентной полосы к ее потолку. В пик при энергии -9.65 эВ вносят соизмеримый вклад $4s$ -состояния германия и $2p$ -состояния кислорода. Максимум в средней части валентной зоны при энергии -5.4 эВ образован, главным образом, $2p$ -состояниями кислорода с небольшой примесью $4p$ -состояний германия. Наиболее интенсивный пик, расположенный на расстоянии -1.2 эВ от вершины валентной зоны, почти полностью происходит от $2p$ -состояний атомов кислорода. Доминирование занятых электронных состояний кислорода в валентной зоне можно связать с большей электроотрицательностью атомов кислорода по сравнению с атомами германия.

Ниже валентной области лежат две узкие группы субвалентных состояний: Ge $3d$ в энер-

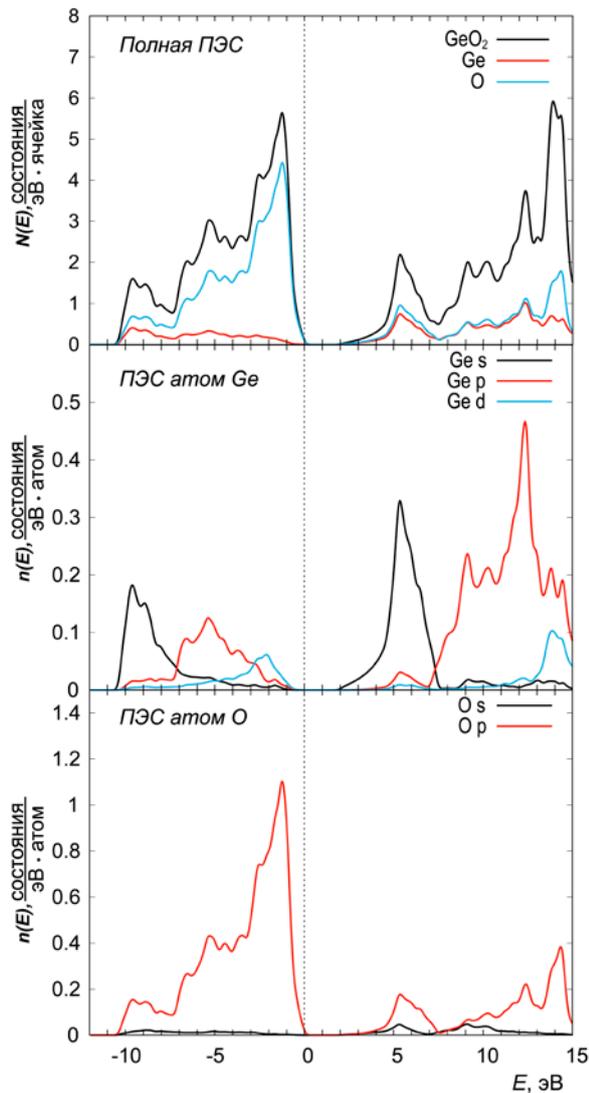


Рис. 2. Полная $N(E)$ и парциальные $n(E)$ плотности электронных состояний $r\text{-GeO}_2$

гетическом диапазоне от -24.8 до -23.8 эВ и O $2s$ в энергетическом диапазоне от -21.3 до -16.7 эВ (не приведены на рисунке). Валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной, шириной 1.996 эВ, что меньше экспериментального значения 4.680 эВ [1] по причине использования в расчете функционала GGA, имеющего тенденцию к систематической недооценке ширины запрещенной зоны в полупроводниках и диэлектриках [31]. Анализируя зону проводимости, можно видеть, что вклад состояний германия и кислорода оказывается практически одинаковым в широком энергетическом диапазоне, вплоть до 15 эВ.

Анализируя в целом полученные нами результаты расчетов ПЭС $r\text{-GeO}_2$ отметим их хоро-

шее согласие с результатами вычислений, представленными в работах [5, 16, 20–22].

3.2. Спектры XANES $r\text{-GeO}_2$

На рис. 3 приведен XANES спектр Ge К-края, рассчитанный в приближении $Z+1$. Спектр Ge К отражает плотность незанятых Ge p -состояний в зоне проводимости. Модельный спектр приведен в сравнении с экспериментальным спектром из работы [14]. Спектры сопоставлены в единой энергетической шкале по положению основного максимума при $E \sim 11110$ эВ. Видно, что по своей форме и положению основных энергетических особенностей, включая несколько малоинтенсивных пиков в диапазоне до 50 эВ от края поглощения, расчетный спектр очень хорошо согласуется с экспериментальным. Такое хорошее согласие свидетельствует о достоверности результатов расчета и надежности метода $Z+1$, что позволяет применить его для моделирования других краев поглощения в $r\text{-GeO}_2$.

На рис. 4 приведены результаты расчета XANES спектра Ge L_3 -края, также полученного в приближении $Z+1$. Спектр Ge L_3 отражает плотность незанятых Ge s - и d -состояний в зоне проводимости. Нам не удалось обнаружить в научной литературе данных по экспериментальным измерениям Ge L_3 -края поглощения в $r\text{-GeO}_2$. По этой причине мы проводим сравнение рассчитанного нами спектра с теоретическим и экспериментальными спектрами Sn L_3 в рутилоподобном SnO_2 из работы [32]. Спектры совмещены по положению максимума при ~ 11 эВ в энергетической шкале, соответствующей модельному спектру Ge L_3 . Видно, что по своей форме и положению основных структурных особенностей спектр германия оказывается весьма схож со спектром олова. Ключевым отличием является одиночный главный максимум в спектре германия, в

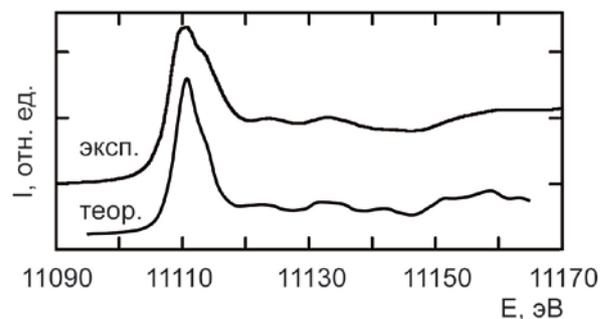


Рис. 3. Рассчитанный спектр (теор.) Ge К-края поглощения в сравнении с экспериментальным спектром (эксп.) из работы [14]

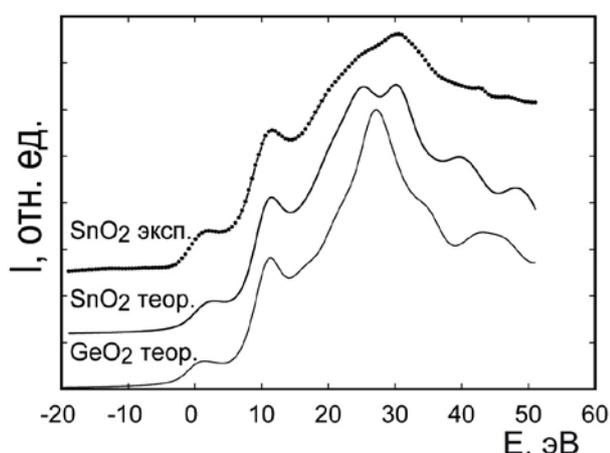


Рис. 4. Рассчитанный спектр (GeO_2 теор.) Ge L_3 в сравнении с рассчитанным (SnO_2 теор.) и экспериментальным (SnO_2 эксп.) спектрами Sn L_3 в SnO_2 [32]

то время как для олова соответствующий максимум раздвоен. Это различие связано с разницей в энергетическом распределении $\text{Ge } 4d$ и $\text{Sn } 5d$ состояний, образующих рассматриваемые спектры. Полученный для Ge L_3 -края результат носит прогнозный характер и может использоваться при анализе экспериментально исследуемых образцов системы $\text{Ge} - \text{O}$.

Наконец, нами были выполнены расчеты O K -края поглощения. На рис. 5 показано сравнение рассчитанных нами спектров с экспериментальным и модельным спектрами из работы [15]. Рассчитанные нами спектры были сопоставлены с экспериментом по положению на энергетической шкале главного максимума при энергии 535 эВ. Видно в целом хорошее согласие между результатом нашего расчета, выполненного в приближении $Z+1$, и экспериментом [15]. Однако аналогично результату теоретического расчета [15] в полученном нами спектре наблюдается перераспределение интенсивности особенностей тонкой структуры спектра в области энергий 540–545 эВ по сравнению с экспериментальной интенсивностью. В работе [15] этот результат объяснялся слишком сильным притягивающим потенциалом остоной дырки. По этой причине мы выполнили также расчеты XANES O K спектра по методу остоной дырки, в том числе с дробной частью остоной дырки. Подобный подход применялся при расчете XANES спектров в работе [28] и позволил улучшить согласие расчетных и экспериментальных результатов. На рис. 5 приведены спектры, рассчитанные для целой остоной дырки и остоных дырок с зарядом $0.8e$ и $0.7e$ – обозначены 1.0 ch, 0.8 ch и 0.7 ch соответственно. Видно, что результат полученный

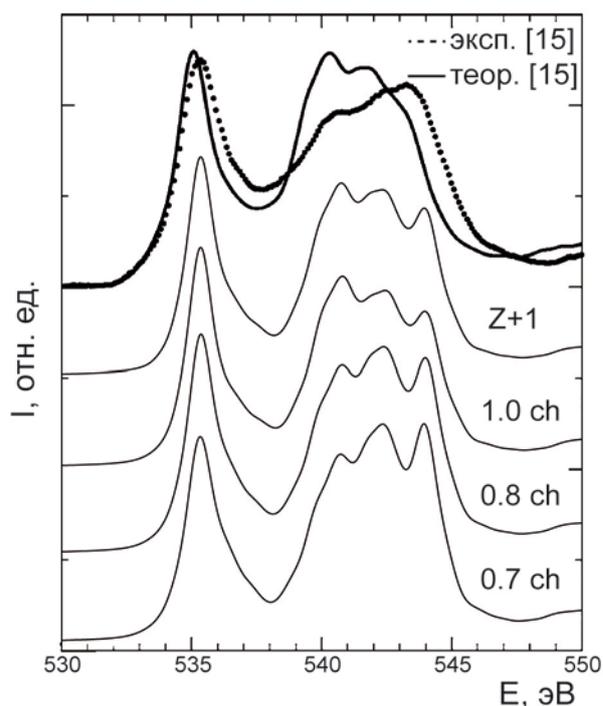


Рис. 5. Спектры XANES O K -края поглощения, рассчитанные различными методами в сравнении с результатами из работы [15]

для целой остоной дырки практически не отличается от результата расчета с использованием $Z+1$ приближения. Уменьшение величины заряда остоной дырки приводит к изменениям в соотношении интенсивности структурных особенностей рассчитанного спектра поглощения в области энергий 540–545 эВ. Теоретический спектр, полученный при использовании остоной дырки с зарядом $0.7e$, показывает лучшее согласие с экспериментом.

4. Выводы

Методом линеаризованных присоединенных плоских волн исследована электронная структура тетрагональной кристаллической модификации диоксида германия.

Впервые представлены результаты расчетов XANES спектров Ge K -, Ge L_3 -края поглощения, выполненные с применением метода $Z+1$ приближения.

Впервые представлены результаты расчетов XANES спектра O K -края поглощения с использованием дробной части остоной дырки. Показано, что модельный спектр, полученный при использовании остоной дырки с зарядом $0.7e$, показывает лучшее согласие с экспериментом.

Полученные результаты могут быть использованы при анализе экспериментально исследу-

емых образцов системы Ge – O.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Stapelbroek M., Evans B. D. Exciton structure in the u.v.-absorption edge of tetragonal GeO₂. *Solid State Communications*. 1978;25: 959–962. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90311-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90311-3)
2. Никишина Е. Е., Лебедева Е. Н., Пилецкий А. В., Дробот Д. В. Гидроксид и оксид германия (IV): метод синтеза и физико-химические свойства. *Тонкие химические технологии*. 2015;10(5): 19–26. Режим доступа: https://www.finechem-mirea.ru/jour/article/view/254?locale=ru_RU
3. Peng M., Li Y., Gao J., Zhang D., Jiang Z., Sun X. Electronic structure and photoluminescence origin of single-crystalline germanium oxide nanowires with green light emission. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115: 11420–11426. <https://doi.org/10.1021/jp201884y>
4. Armelao L., Heigl F., Kim P.-S. G., Rosenberg R. A., Regier T. Z., Sham T.-K. Visible emission from GeO₂ nanowires: site-specific insights via X-ray excited optical luminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(26): 14163–14169. <https://doi.org/10.1021/jp3040743>
5. Samanta A., Jain M., Singh A. K. Ultra-sensitive pressure dependence of bandgap of rutile-GeO₂ revealed by many body perturbation theory. *The Journal of Chemical Physics*. 2015;143: 064703. <https://doi.org/10.1063/1.4928526>
6. Dinsdale A. T., Akhmetova A., Khvan A. V., Aristova N. A critical assessment of thermodynamic and phase diagram data for the Ge-O system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2015;36: 254–261. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0379-1>
7. Torrey J. D., Vasko S. E., Kapetanovic A., Rolandi M. Scanning probe direct-write of germanium nanostructures. *Advanced Materials*. 2010;22: 4639–4642. <https://doi.org/10.1002/adma.201001987>
8. Wysokowski M., Motylenko M., Beyer J., ... Ehrlich H. Extreme biomimetic approach for developing novel chitin-GeO₂ nanocomposites with photoluminescent properties. *Nano Research*. 2015;8: 2288–2301. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0739-5>
9. Baur W. H. The rutile type and its derivatives. *Crystallography Reviews*. 2007;13(1): 65–113. <http://dx.doi.org/10.1080/08893110701433435>
10. Lim H. Y., Park S. O., Kim S. H., Jung G. Y., Kwak S. K. First-principles design of rutile oxide heterostructures for oxygen evolution reactions. *Frontiers in Energy Research*. 2021;9: 606313. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.606313>
11. Stohr J. *NEXAFS spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1992. 404 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7>
12. Okuno M., Yin C. D., Morikawa H., Marumo F., Oyanagi H. A high resolution exafs and near edge study of GeO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1986;87: 312–320. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(86\)80005-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80005-9)
13. Itie J. P., Polian A., Calas G., Petiau J., Fontaine A., Tolentino H. Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO₂. *Physical Review Letters*. 1989;63: 398–401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.398>
14. Majerus O., Cormier L., Itié J.-P., Galois L., Neuville D. R., Calas G. Pressure-induced Ge coordination change and polyamorphism in SiO₂-GeO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004;345-346: 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.039>
15. Cabaret D., Mauri F., Henderson G. S. Oxygen K-edge XANES of germanates investigated using first-principles calculations. *Physical Review B*. 2007;75: 184205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.184205>
16. Wang H. M., Henderson G. S. Investigation of coordination number in silicate and germanate glasses using O K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Geology*. 2004;213: 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.029>
17. Ohtaka O., Yoshiasa A., Fukui H., ... Nishihata Y. Structural changes of quartz-type crystalline and vitreous GeO₂ under pressure. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2001;8: 791–793. <https://doi.org/10.1107/S0909049500018306>
18. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I., ... Turishchev S. Yu. Electronic and atomic structure studies of tin oxide layers using X-ray absorption near edge structure spectroscopy data modeling. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;99: 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.006>
19. Svane A., Antoncik E. Electronic structure of rutile SnO₂, GeO₂ and TeO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1987;48(2): 171–180. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90081-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90081-3)
20. Christie D. M., Chelikowsky J. R. Electronic and structural properties of germania polymorphs. *Physical Review B*. 2000;62: 14703. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.14703>

21. Liu Q.-J., Liu Z.-T., Feng L.-P., Tian H. First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of rutile GeO_2 and α -quartz GeO_2 . *Solid State Sciences*. 2010;12(10): 1748–1755. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.07.025>

22. Sevik C., Bulutay C. Theoretical study of the insulating oxides and nitrides: SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , and Ge_3N_4 . *Journal of Materials Science*. 2007;42: 6555–6565. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1526-9>

23. Mengle K. A., Chae S., Kioupakis E. Quasiparticle band structure and optical properties of rutile GeO_2 , an ultra-wide-band-gap semiconductor. *Journal of Applied Physics*. 2019;126: 085703. <https://doi.org/10.1063/1.5111318>

24. Bolzan A. A., Fong C., Kennedy B. J., Howard C. J. Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 1997;B53: 373–380. <https://doi.org/10.1107/S0108768197001468>

25. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G. K. H., Marks L. D. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*. 2020;152: 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>

26. Hebert C., Luitz J., Schattschneider P. Improvement of energy loss near edge structure calculation using Wien2k. *Micron*. 2003;34: 219–225. [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(03\)00030-1](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(03)00030-1)

27. Duscher G., Buczkova R., Pennycook S. J., Pantelides S. T. Core-hole effects on energy-loss near-edge structure. *Ultramicroscopy*. 2001;86: 355–362. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(00\)00126-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00126-1)

28. Luitz J., Maier M., Hebert C., Schattschneider P., Blaha P., Schwarz K., Jouffrey B. Partial core hole screening in the Cu L_3 edge. *The European Physical Journal B*. 2001;21: 363–367. <https://doi.org/10.1007/s100510170179>

29. Курганский С. И., Манякин М. Д., Дубровский О. И., Чувенкова О. А., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П. Теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры диоксида олова. *Физика твердого тела*. 2014;56(9): 1690–1695.

Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/40730>

30. Scanlon D. O., Kehoe A. B., Watson G. W., ... Walsh A. Nature of the band gap and origin of the conductivity of PbO_2 revealed by theory and experiment. *Physical Review Letters*. 2011;107: 246402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.246402>

31. Koller D., Tran F., Blaha P. Merits and limits of the modified Becke–Johnson exchange potential. *Physical Review B*. 2011;83: 195134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134>

32. Манякин М. Д., Курганский С. И., Дубровский О. И., Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Турищев С. Ю. Ab initio моделирование и синхротронные рентгеноспектральные исследования оксидов олова вблизи Sn L_3 -краев поглощения. *Физика твердого тела*. 2016;58(12): 2294–2298. <https://doi.org/10.21883/ftt.2016.12.43845.235>

Информация об авторах

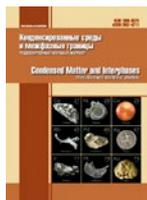
Манякин Максим Дмитриевич, к. ф.-м. н., н. с. в области физики совместной научно-образовательной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2260-6233>
manyakin@phys.vsu.ru

Курганский Сергей Иванович, д. ф.-м. н., профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4202-0953>
kurganskii@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023; одобрена после рецензирования 06.03.2023; принята к публикации 17.04.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



Оригинальные статьи

Краткий обзор

УДК 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>

Твердый смачивающий слой, формирование межфазной границы и тонкопленочные наноматериалы. Краткий обзор

Н. И. Плюснин✉

Военная академия связи имени Маршала Советского Союза С. М. Буденного Министерства обороны Российской Федерации,
Тихорецкий пр., 3, К-64, Санкт-Петербург, 194064 Российская Федерация

Аннотация

Приведен обзор результатов по формированию в идентичных условиях границы раздела $3d$ металлов и их силицидов с кремнием для различных параметров осаждаемого пара, кристаллографической ориентации и температуры подложки. Проведено обобщение этих результатов, заключающееся в том, что в процессе осаждения горячего пара на более холодную подложку переход от поверхностной фазы к объемной происходит через твердый смачивающий слой (ТСС) (SWL). Предложена классификация фаз, стабилизированных подложкой, включающая ТСС (SWL). Показано, что ТСС (SWL) имеет отличную от объемных фаз электронную плотность, оптические, электрические и магнитные свойства, гладкую или наноструктурированную морфологию, а также играет важную роль в формировании границ раздела объемных фаз, их эпитаксиальных пленок и многослойных наноструктур. Эти исследования позволяют говорить о перспективности ТСС (SWL) как нового объекта нанотехнологии для создания тонкопленочных наноматериалов.

Исследуемой проблемой является формирование границ раздела в тонкопленочных наноматериалах. Цель статьи - обосновать открытие неравновесных твердых смачивающих слоев, их уникальность и роль в формировании вышеупомянутых границ раздела.

Проведен обзор и обобщение результатов исследования границы раздела металл-кремний, полученных в идентичных условиях. Обосновано открытие нового, общего типа переходного состояния пленки – твердого смачивающего покрытия, который формируется в неравновесных условиях и который играет ключевую роль в формировании границы раздела. Твердые смачивающие слои важны как новая концепция для развития теории роста тонких пленок, а также как новый объект нанотехнологий для производства тонкопленочных наноматериалов.

Ключевые слова: твердые смачивающие слои, рост, электронная и атомная структура, наноматериалы, металл, кремний

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках научного проекта и при финансовой поддержке Военной академии связи МО РФ.

Благодарности: Эксперименты и основные исследования были проведены в Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Для цитирования: Плюснин Н. И. Твердый смачивающий слой, формирование межфазной границы и тонкопленочные наноматериалы. Краткий обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 594–604. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>

For citation: Plyusnin N. I. Solid wetting layer, interphase formation, and thin-film nanomaterials. Mini review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 594–604. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>

✉ Плюснин Николай Иннокентьевич, e-mail: nikolayplusnin@gmail.com

© Плюснин Н. И., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Известно, что капиллярная теория зарождения и роста тонкой пленки основана на соотношении энергии поверхностного натяжения с энергиями «натяжения» интерфейса и объема смачивающего слоя как материнской фазы. При этом, если смачивающий слой заморожен до достаточно низкой температуры, то формируется твердофазный смачивающий слой (ТСС), в котором нет массопереноса. В этом случае, старт зарождению дает только осаждение атомов на ТСС.

При этом поскольку температура ТСС значительно ниже температуры атомного пара, то осаждение атомов на него сопровождается кратковременным выделением тепловой энергии, ее диссипацией по поверхности и в объем, и при определенной толщине, когда стабильность ТСС понижается до критического уровня, активацией перехода ТСС в более равновесное необъемное или объемное состояние, когда его электронная структура приближается к электронной структуре объемной фазы адсорбата [1, 2].

Под ТСС в данной работе понимается слой толщиной от монослоя (м. с.) до нескольких м. с. адсорбата (эквивалентных по количеству атомов м. с. подложки), в котором плотность атомов, их положение и тип их упаковки определяется его адаптацией к подложке под действием минимизации свободной энергии системы адсорбат – подложка [3]. При этом ТСС формируется растеканием по поверхности подложки или диффузией слоя осажденных из горячего пара атомов адсорбата и его замораживанием до твердого агрегатного состояния под действием более холодной подложки.

В случае строго инородной по структуре и плотности системы адсорбат–подложка, такой как металл–кремний, ТСС слабо подвержен ориентирующему влиянию подложки. И готовность ТСС к зарождению в нем твердой объемной фазы (ТОФ) при появлении небольшого количества тепла извне отграничена критической толщиной d^* , которая определяется силами межатомного взаимодействия («натяжения») в самой пленке, на ее поверхности и на границе раздела между пленкой и подложкой. При этом величина d^* определяется минимумом свободной энергии системы. Около толщины d^* атомы в ТСС приобретают трехмерное окружение, и начинают доминировать силы коллективного взаимодействия их внешних электронов. Эти силы дестабилизируют ТСС, и он становится готовым для перехода в ТОФ в зависимости от величины тепла,

которое выделяется при осаждении адсорбата на поверхность. При малом количестве тепла эта d^* может быть и больше 3 м. с. В тоже время, когда имеется сопряжение решеток адсорбата и подложки, ТСС может упорядочиваться, что дополнительно стабилизирует ТСС и задерживает его переход в ТОФ. Например, на границе раздела Cr-Si(111), на которой происходит перемешивание при умеренной температуре осаждения или отжига, образуется эпитаксиально-ориентированный и упорядоченный силицидный ТСС. Это происходит благодаря тому, что в этой системе силициды имеют малое несоответствие с решеткой кремния и растут на нём эпитаксиально [4, 5].

В литературе отсутствует понятие ТСС как замороженного смачивающего слоя, образующегося на границе раздела пар – подложка, а тем более в такой неизоструктурной твердотельной системе адсорбат-подложка, как металл-кремний. Лишь недавно появилась информация по ТСС воды (лёд) на нанотрубке, в котором замораживание происходит при комнатной температуре за счет сил взаимодействия с твердой подложкой [6]. Но, в отличие от этого, имеется много информации по псевдоморфным твердым слоям на кристалле. В частности, можно упомянуть зарубежную работу по Ge на кремнии [7] и работы отечественных авторов по Ge на Si(111) и Si(001) [8–10].

По системе переходный 3d металл – кремний о ТСС фактически упоминалось, как об атомарно-подобной [1, 2], поверхностной [11], тонкопленочной [12–14] фазе (нанофазе) и как о нанофазном смачивающем слое [15–17] (см. также работы [18–24]). Вместе с тем введенное здесь понятие ТСС как замороженного слоя, образующегося из горячего пара, наиболее точно отражает природу этого слоя и способ его получения.

В данной статье обосновывается и проводится классификация твердых фаз, стабилизированных подложкой, включающая ТСС как фазу, отличную от субмонослойных поверхностных фаз. Дается анализ результатов по ТСС в системах Cr, Co, Fe, Cu-Si(111) и Si(001). Для этих систем показывается общность полученных ТСС по особенностям их атомной, электронной структуры, морфологии и механизму их перехода к объемным фазам.

2. Классификация фаз, стабилизированных подложкой

Важную роль в развитии физики межфазных границ раздела сыграло понятие о твердых по-

верхностных фазах (ТПФ) как о «двумерных слоях, находящийся в термодинамическом равновесии с основной массой положики» [11] или фазах, пришедших в тепловое равновесие на границе пар-твердое тело с объемом нагретой до определенной температуры подложки. К ТПФ обычно относят псевдоравновесные поверхностные (обычно толщиной меньше м. с.) слои, которые формируются в процессе осаждения адсорбата и его диффузии по поверхности подложки при температуре ниже порога десорбции и плавления адсорбата. При этом «поверхностные фазовые переходы включают изменения в расположении атомов в самых внешних слоях твердого тела, но не в атомах внутри основной массы материала» [26]. С учетом этого строятся диаграммы ТПФ в координатах «температура – толщина или поверхностная концентрация» (см. например [27, 28]). Однако в природе существуют и другие твердые фазы, стабилизированные подложкой. Они – менее стабильны и формируются при меньших температурах, но, как правило, достигают больших толщин. Эти фазы не рассматривались, поскольку проблема структурной идентификации таких фаз, как необъемных, ранее не была решена. Обычно они рассматривались, как объемно-подобные фазы или некие «интерфейсные» соединения малой толщины. При этом, по существу, отсутствовала их классификация, что затрудняло понимание природы этих фаз и их выявление.

Рассмотрим классификацию твердых фаз, стабилизированных подложкой (в ней пленки массивных или объемных фаз, включая метастабильные объемные фазы, не рассматривают-

ся). Обратимся сначала к поверхностным фазам.

Фазы «чего-то», как отдельные части всей системы, – это термодинамическое понятие, и их вид определяется состоянием, в котором это «чего-то» вместе со всей системой находится в минимуме свободной энергии. Принято считать, что поверхностные фазы – это двумерные слои в количестве атомов на единицу площади меньше одного м. с., которые стабилизированы подложкой, т. е. адаптированы к ней в соответствии с минимумом свободной энергии.

Как известно, межатомное взаимодействие на границе раздела тонкая пленка – подложка зависит от расстояния между атомами на ней и типа их электронных оболочек. Поэтому, если не рассматривать степень гибридизации их электронных оболочек (связанный с химическим взаимодействием с подложкой), то фазы (необъемные), стабилизированные подложкой, можно расположить по величине силы межатомного взаимодействия (от слабодействующих – к сильнодействующим), или в порядке степени их приближенности к поверхности, или глубины погружения их в поверхность.

С этой точки зрения можно выделить (рис. 1) типы твердых фаз, стабилизированных подложкой, с толщиной меньше м. с. или длины экранирования электронов – поверхностные фазы, и больше м. с. – смачивающие слои. А среди поверхностных фаз можно выделить фазы: 1) со слабым взаимодействием – надповерхностная фаза, 2) с физическим взаимодействием – физадсорбированная фаза, 3) с химическим взаимодействием – химадсорбированная фаза, 4) с перестройкой поверхности подложки – ре-



Рис. 1. Классификация фаз, стабилизированных подложкой

конструированная фаза и 5) с собственной не-объемной структурой – приповерхностная фаза (соединение). При этом с увеличением силы межатомного взаимодействия с подложкой в этих поверхностных фазах растет температура их существования.

Фазы, стабилизированные подложкой, относящиеся к ТСС с количеством атомов равным или большим м. с. (до нескольких м. с.) можно разбить на два класса: 1) ТСС, в которых нет трехмерного окружения атомов – двумерные (2D-ТСС) и 2) ТСС, в которых оно есть – трехмерные (3D-ТСС). 3D окружение возникает внутри некоторого двумерного ансамбля кластеров (доменов). Второй вид ТСС мы будем называть также нанофазным ТСС (используя аналогичное название для ТОФ, состоящей из нанозерен).

Кроме того, разбиение всех фаз, стабилизированных подложкой, на типы отражает их степень упорядоченности: 1) неупорядоченные (или замороженные) и 2) упорядоченные (псевдо-равновесные). Соответствующая схема классификации приведена на рис. 1.

3. Анализ результатов и их обобщение

Открытие ТСС металла, по существу, началось в 1984 году с обнаружения не-объемной («атомарно-подобной») электронной плотности в тонких (толщиной ~ 4–6 Å) пленках Cr, осажденных почти одновременно и одинаково на Si(111) и SiO_x при комнатной температуре. При этом состав и толщина пленок определялись с помощью электронной оже-спектроскопии – AES, а их электронная плотность – с помощью электронной спектроскопии характеристических потерь энергии – EELS [1, 2]. Позднее было обращено внимание на то, что состав пленок в этих работах был близок к чистому Cr благодаря очень быстрому (с высокой скоростью осаждения) напылению Cr.

Приведенный в [2] обзор работ показал, что переход от ТСС («атомарно-подобной» фазы) чистого металла (Cr и Pd) к объемному силициду металла происходит приблизительно при той же толщине, что и переход этого ТСС к объемному металлу на неактивной подложке (SiO_x, – в случае Cr, и ZnO, – в случае Pd). Это указывало на то, что возможная причина готовности ТСС к переходу в ТОФ силицида – это появление коллективной валентной полосы в пленке металла.

К тому времени считалось, что переходной металл «перемешивается» с подложкой кремния (под «перемешиванием» подразумевалась

диффузия, активируемая химической реакцией на интерфейсе), и образует силицид. Скорость осаждения пара и другие параметры пара (температура, кинетическая энергия) при этом совсем не учитывали. Так, в ранней работе при отжиге пленки Cr на Si(111), полученной с малой скоростью осаждения, был обнаружен переход к поверхностной структуре $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ и от нее – к эпитаксиальному CrSi₂ [11]. Состав и атомная плотность структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ на тот момент не были известны, но было сделано неверное предположение, что зарождение CrSi₂ происходит из объемного CrSi, формирующегося в результате «перемешивания».

Для признания факта открытия ТСС нужно было, чтобы обнаруженная фаза: 1) не имела свойства объемной фазы (как минимум – по электронной плотности), 2) имела одновременно идентифицированные состав и плотность, 3) была структурно-адаптированной к подложке (как минимум по атомной плотности), 4) проявляла себя, как неравновесная фаза (замороженный слой) и имела зависимость состава от кинетики (скорость осаждения) и энергетики (температура и кинетическая энергия пара) осаждения.

Поэтому, чтобы получить доказательства существования ТСС, исследования в системе системы Cr-Si(111) были продолжены, но при стабильных и одинаковых условиях осаждения в одной камере с малой скоростью (для этой цели была изготовлена оригинальная эффузионная ячейка – см. [29]), а также при различных температурах подложки и параметрах пара.

К сожалению, выбор малой скорости осаждения при высокой температуре пара привел к силицидообразованию и осложнил тогда задачу идентификации фаз как ТСС по электронной плотности. Тем не менее, были обнаружены перемешанные с Si слои Cr как при комнатной температуре (замороженные – аморфно-подобные), так и при отжиге (упорядоченные в различные структуры), а также было обнаружено влияние этих перемешанных фаз на рост силицидов и их тип [29–31]. Кроме того, с использованием результатов работ [11, 29–31] была выращена упорядоченная 2D-фаза $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, а также измерена проводимость и ее зависимость от температуры [32]. Удельная проводимость этой фазы имела степенное возрастание от температуры и при 300 К была более чем в 4 раза выше, чем у объемного CrSi. Хотя этому в статье [32] не придали значения, но в работе [33] было отмечено, что данный факт не находит объяснения в рам-

как существующих теорий перехода металл-ди-электрик и локализации.

В дальнейшем систематические исследования показали роль ТСС металла и силицида в формировании Cr и CrSi₂ на Si(111) [34], а также роль различных типов ТСС силицида в эпитаксии затравочного слоя-шаблона CrSi₂ различной ориентации [29, 35]. В последующих исследованиях [13, 36] был сделан анализ кристаллической структуры 2D-ТСС 1×1-Cr и α-√3×√3-Cr и 3D-ТСС

β-√3×√3-Cr_xSi (x = 0.6-1), а также их толщины с использованием зависимостей EELS от энергии первичного пучка. Было доказано отсутствие каркаса Si(111) в 3D-ТСС β-√3×√3-Cr_xSi и определена его толщина, которая достигала 9 м. с. Было доказано, что его электронная плотность значительно ниже, чем в эпитаксиальном CrSi, к которому бездоказательно была отнесена эта фаза [37], и даже ниже, чем в CrSi₂ (см. рис. 2в). Все это показало необъемную структуру исследованных

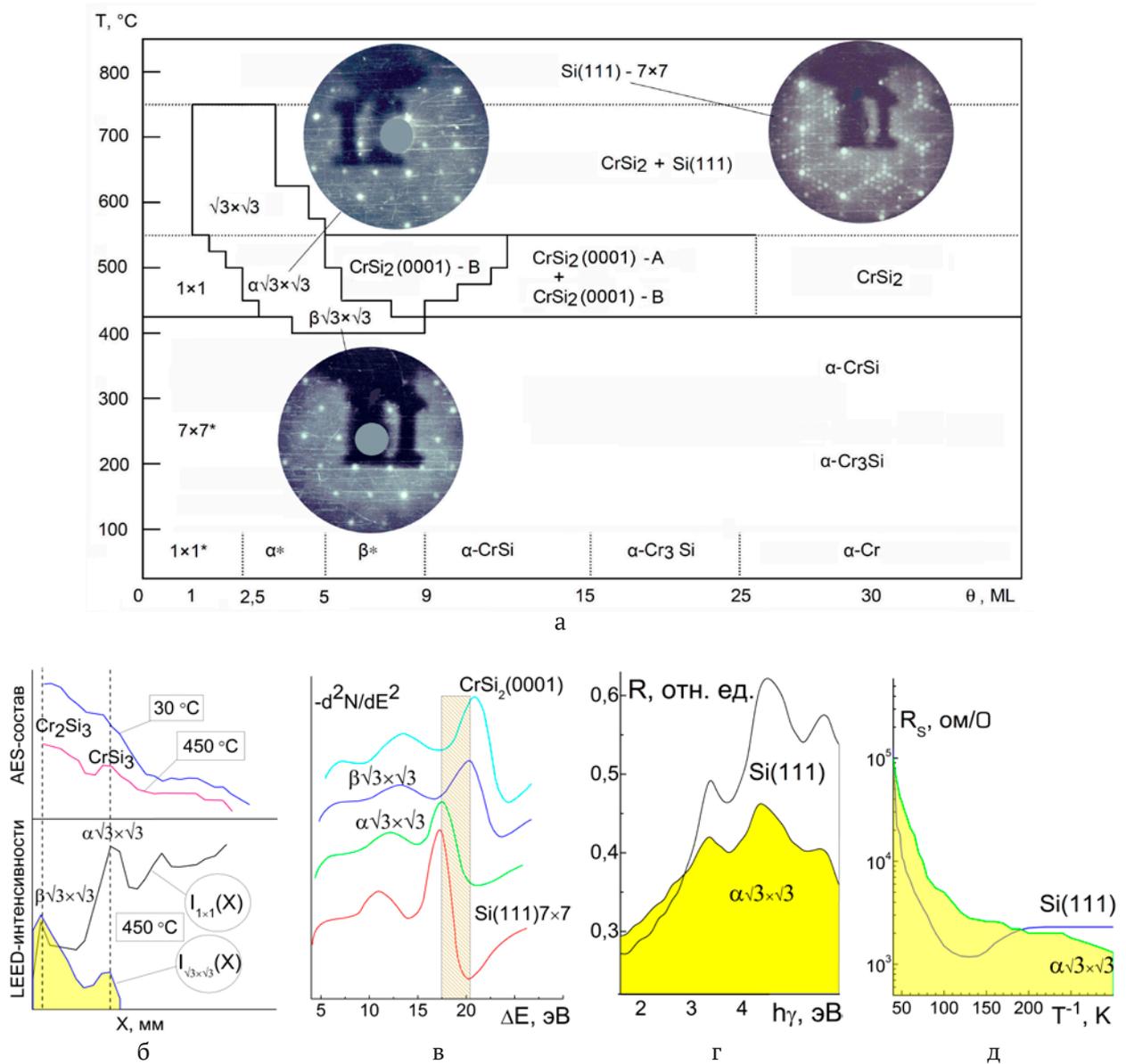


Рис. 2. Данные по упорядоченным ТСС α-√3×√3 и β-√3×√3 в системе Cr – Si(111): (а) области их образования на фазовой диаграмме с картинками LEED; (б) концентрация Cr по данным AES (вверху) и интенсивность LEED-рефлексов (внизу); (в) интенсивность потерь в EELS; (г) коэффициент отражения и (д) слоевое сопротивление, соответственно, в зависимости от: толщины и температуры (а), координаты пленки с монотонно уменьшающейся толщиной (б), энергии потерь электронов (в), энергии квантов света (г) и температуры (д)

ТСС и их отличие от объемных фаз, а также то, что толщина 3D-ТСС может достигать 9 м. с.

Окончательно открытие упорядоченного ТСС $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Cr}_x\text{Si}$ было всесторонне обосновано в работах [13, 29–31, 35, 36]. Ему в работе [13] был посвящен целый параграф (стр. 244–248 – «5.2. Тонкопленочная фаза $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Cr}$ на Si(111) и ее переход в CrSi при послойном наращивании и отжиге»). Данные AES, EELS, дифракции медленных электронов (LEED), просвечивающей микроскопии (TEM) и микродифракции (TMD) показывали, что до и во время перехода к объемной фазе, при $d = 9 \text{ \AA}$, происходят немонокотонно-ступенчатые изменения с увеличением толщины пленки: 1) ширины, интенсивности и энергетического положения пиков AES, EELS, 2) ширины и интенсивности рефлексов LEED, а также 3) морфологии на картинах TEM. Это проиллюстрировано диаграммой на рис. 2а [35].

Как видно из рис. 2а–в, ТСС отличаются друг от друга и от объемных фаз по структуре (а, б), составу (б), электронной и, соответственно, атомной плотности (в). Кроме того, 2D-ТСС со структурой $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ имеет аномально-высокие ИК-отражение (рис. 2г) и проводимость при комнатной температуре (рис. 2д).

В дальнейшем был экспериментально и теоретически исследован кинетический механизм (с учетом скорости осаждения) роста Si на $\text{CrSi}_2(0001)$, а также Cr и Co на Si(111) [13]. Выработанные для металла на кремнии представления о ТСС были распространены на кремний на силициде. Полученные результаты по 2D-ТСС кремния на монокристаллическом CrSi_2 до сих пор являются уникальными и приоткрывают новые возможные горизонты для наноэлектроники.

При других условиях роста и в других системах были открыты новые на тот момент ТСС Cr, Co и Si [13, 14, 34, 37, 38]. В системе Co–Si(111) [38], где осаждение Co осуществлялось при комнатной температуре подложки с большой температурой пара и малой скоростью осаждения, было обнаружено перемешивание Co с Si(111), зависящее от скорости осаждения, и два типа ТСС Co_xSi : при 1–2 м. с. (2D-ТСС) и 3 (3D-ТСС) м. с. Кроме того, был обнаружен переход 3D-ТСС к CoSi_2 при толщине 4 м. с., а от нее – к CoSi и далее – от CoSi к Co_2Si при толщинах соответственно: 6–11 м. с. и 13–30 м. с. Обнаружено, что большая температура нагрева W-спирали источника Co приводит к агрегации первой после 3D-ТСС фазы (CoSi_2).

В системе Cr – Si(111) при комнатной температуре подложки был исследован рост Cr при

различной скорости осаждения и температуре пара Cr [37]. Впервые было обнаружено и доказано формирование 3D-ТСС чистого Cr при толщине 3 \AA и затем переход к островкам Cr со слоем 3D-ТСС Cr между ними. В этом ТСС Cr было найдено очень низкое удельное сопротивление – 9–18 мкОм·см при металлической концентрации носителей p -типа – $(0.9\text{--}1.8)\cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и высокой для металла подвижности – 38 В/см²·с. Помимо этого, был выполнен эпитаксиальный рост ультратонких (толщина Cr – 6 \AA) и сплошных пленок CrSi_2 А-типа при импульсном осаждении Cr с одновременным импульсным нагревом подложки [14].

Полученные пленки CrSi_2 А-типа имели высокую проводимость – 180–360 мкОм·см при высокой концентрации и подвижности носителей соответственно $(0.5\text{--}1.0)\cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и 480 В/см²·с. Это показывает, что такие пленки по своим параметрам представляют интерес в качестве силицидного канала кремниевого спинового транзистора, независимо от того относятся ли эти параметры к самой пленке CrSi_2 или к приграничному с ней слою подложки Si.

Более того, благодаря понижению температуры пара Cr и Co и времени его импульсного осаждения был осуществлен их псевдопослойный рост на Si(111), и было обнаружено, что 3D-ТСС Cr при толщине 3.3 \AA имеет удельную проводимость, значительно превышающую таковую для объемного Cr [14]. Кроме того, было показано, что для всех полученных пленок характерна анизотропия проводимости, которая вероятнее всего связана с одинаково направленными ступенями на поверхности подложек.

В итоге, была разработана технология роста ТСС металла на кремнии: с пониженной температурой пара, высокой скоростью осаждения в одной малой порции и малой средней скоростью осаждения при многократном осаждении малыми порциями. Впоследствии эта технология была защищена рядом патентов по способам получения тонкой пленки, наноматериала, метаматериала и дисперсной частицы – см. [39]. С использованием разработанной технологии был получен псевдопослойный рост супергладких слоев Co на кремнии до толщины 28 \AA [34]. А в 2D-ТСС Co толщиной 1–2 \AA был обнаружен минимум сопротивления, который коррелирует с изменением концентрации валентных электронов в пограничном слое Si. Достоверность результатов этого эксперимента не вызывает сомнений, т. к. в нем, как и в экспериментах [14, 37], был исполь-

зован совместный AES-EELS анализ при одинаковой и сопоставимой с толщиной ТСС глубине зондирования – 3 м. с. [13]. Впоследствии подобные свойства ТСС, как необъемных 2D и 3D фаз и их переход к объемной фазе, были найдены в других системах: Fe и Cu – Si(111)/Si(001) [12, 40, 41]. Экспериментальное доказательство природы ТСС для других металлов, при других условиях и на различных ориентациях подложки делает открытие ТСС в системе 3d металл-кремний полноценным и завершенным.

На рис. 3 проиллюстрирована морфология (а–г) и свойства (д–ж) гладкого (высота рельефа 0.2–0.3 нм) ТСС Fe (1.2–6 нм) и достаточно гладкой (высота рельефа 1.2 нм) нанопленки Fe (толщина 12 нм): ИК-пропускание (д), спектры отражения (е) и кривые намагничивания – МОКЕ (ж). Обнаружены аномальные свойства 2D-ТСС Fe: высокое ИК-отражение (рис. 3д и 3е), сильное гашение (за счет поглощения и отражения) УФ отражения (рис. 3д) и высокая степень суперпарамагнетизма (рис. 3ж). Очевидно, эти свойства в значительной степени обусловлены наноструктурированным приграничным слоем кремния под 2D-ТСС. Они характеризуют структуру системы 2D-ТСС Fe – подложка Si(001).

В целом, полученные результаты проясняют роль кинетики и энергетики осаждения в образовании ТСС. Кроме того, они позволяют разра-

ботать феноменологические модели как самого процесса роста, так и структуры ТСС [23, 24]. Дальнейшие исследования покажут возможные применения ТСС в более полной мере. Несомненно, актуальное на настоящий день применение – это формирование из ТСС Fe эпитаксиальных нанопленок железа и его силицидов. О возможностях такого применения говорит работа [17]. В ней продемонстрировано образование из отожженного ТСС промежуточного слоя FeSi₂ и последующий рост слоистой (стратифицированной) пленки состава Fe/Fe₃Si/FeSi₂. Отмечалось, что полученные результаты могут быть использованы для разработки методов эпитаксии ультратонких пленок FeSi₂, FeSi и Fe на Si(001).

В соответствии со сложившимися представлениями замораживание смачивающего слоя происходит при комнатной температуре подложки, которая значительно ниже, чем температура плавления адсорбата и температура (для рассматриваемых металлов 1100 К и выше) его паровой фазы, из которой он осаждается. При этом ТСС имеет толщину от одного до нескольких м. с. и стабилен до критической толщины d^* , величина которой определяется силой воздействия подложки на ТСС, а также температурами его формирования и заморозки.

При $d > d^*$ в 3D-ТСС происходит LD-3D переход из низкоразмерного (LD) состояния к объём-

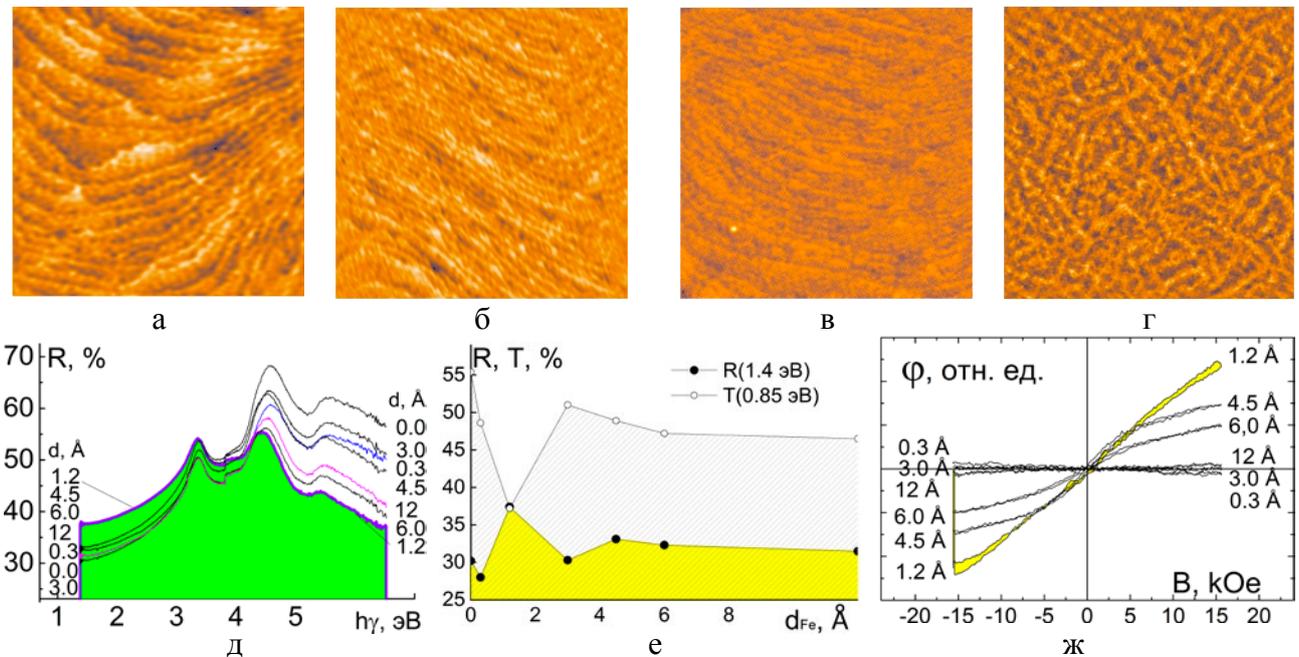


Рис. 3. Морфология поверхности на АСМ-изображениях – 2×2 мкм (а – Si(100); б – 2D-ТСС Fe 1.5 м.с.; в – 3D-ТСС Fe₃Si 7.5 м.с.; г – Fe 15 м.с.) и свойства ТСС Fe 3–7.5 м.с. и нанопленки Fe 12 м.с. после отжига при 250 °С (д – ИК-пропускание, е – спектры отражения и ж – кривые намагничивания по МОКЕ)

ному (3D) [31]. Причем, при сильной заморозке (в пределе при температуре – 0 K) LD-3D переход начинается при появлении в 3D-ТСС первого атома (или слоя атомов), который имеют 3D окружение и экранирован соседними атомами от воздействия как со стороны подложки, так и вакуума. Величина $d^* = 3$ м. с. для плотноупакованных атомов, как известно, близка к 3-м радиусам экранирования Ферми [31] и подтверждается теоретически и экспериментально [10]. Однако при слабой заморозке ТСС может иметь и большую толщину из-за возможности эпитаксиального упорядочения, которое повышает его взаимодействие с подложкой и стабильность.

В дальнейшем открытие ТСС в различных системах было подкреплено феноменологическими моделями [23, 24]. Согласно этим моделям способы взаимной адаптации структуры ТСС и подложки могут быть различными. ТСС и подложка могут быть адаптированы друг к другу не только за счет упругих напряжений и деформации решеток, но и за счет присутствия внедренных атомов, дефектов и/или вакансий. Кроме того, при достаточно сильной заморозке и близости к критической толщине (3D-ТСС) эта адаптация может быть осуществлена за счет разбиения ТСС на кластеры (домены), а граничного слоя подложки – на антифазные домены, в результате чего сформируется ТСС с нанофазной (двумерно-кластерной) структурой. Возможна также адаптация структуры ТСС к подложке за счет сегрегации атомов подложки на поверхности ТСС.

Металл в ТСС, несмотря на абсолютное несоответствие параметра его решетки с решеткой полупроводника (которые могут различаться более чем в 1.5 раза), хорошо адаптирован по структуре к подложке как за счет своей нанофазной структуры, так и за счет структурно-фазовой перестройки приграничного слоя подложки [24, 25]. В отличие от этого, известный псевдоморфный слой адсорбата на подложке, который имеет с подложкой малое (< 5 %) несоответствие параметров кристаллических решеток, адаптирован к подложке только за счет упругих деформаций и дислокаций несоответствия. При этом он не перестраивает подложку и сохраняет ее свойства. Поэтому нанофазный 3D-ТСС металла на полупроводнике с структурной перестройкой приграничного слоя подложки является исключительно новым объектом физики тонких пленок.

Вместе с тем адаптация 3D-ТСС к подложке ослабляется с увеличением его толщины, и по-

сле критической толщины происходит LD-3D переход, при котором в нём образуются те или иные метастабильные и стабильные 3D фазы – в виде зёрен плёнки или её островков, состоящих из этих 3D фаз.

Таким образом, ТСС играет важную роль в процессах роста тонких пленок из газовой, паровой или жидкой фаз. Его наличие или отсутствие, его напряженное состояние, а также выделение в нём скрытой энергии – всё это изменяет механизм роста плёнки на один из трёх вариантов: 1) послойный (рост Франка–ван дер Мерве), 2) послойно-островковый (рост Странски–Крастанова) и 3) островковый (рост Фольмера–Вебера). А в случае роста Странски–Крастанова выделенная энергия из ТСС может определять размер, плотность, состав и структуру островков. При этом на границе раздела плёнки с подложкой возможна реактивно-активируемая диффузия (активированная выделением скрытой энергии) с последующей заморозкой диффузионного слоя (так называемое «перемешивание»).

ТСС характеризуется значительной величиной скрытой энергии напряжений. Использование этой энергии при LD-3D переходе к плёнке субнаномерной или наномерной толщины позволяет управлять структурой этой плёнки, её морфологией, топографией и физическими свойствами [42]. Благодаря этому на полупроводниковой или диэлектрической подложке могут быть получены сплошные и относительно гладкие плёнки металлов и силицидов предельно малой толщины с рекордными проводящими и другими свойствами.

Так, были получены ТСС Fe, а также наноплёнки Fe, силицида Cu и Co с толщиной (соответственно 1.2 м. с., 12 м. с.; 14 м. с. и 28 м. с.) и средней высотой рельефа (соответственно 0.2, 0.5, 0.9 и 0.7 нм) [42, 23]. В пленке Fe на Si(001) были обнаружены 2D- и 3D-ТСС Fe с различными свойствами при различной толщине [12, 40]: при 2 м. с. – с гладкой 2D структурой и при 3 м. с. – с нанофазной структурой. Были найдены уникальные свойства перечисленных пленок. В частности, 2D-ТСС Fe на Si(001) с толщиной 2 м. с. имел аномально-высокие ИК-отражение и УФ-рассеяние света, связанные с перестройкой граничного слоя подложки кремния, а также высокую степень суперпарамагнетизма с почти нулевой коэрцитивной силой [42]. Этот же 2D-ТСС оказался стабильным к окислению при комнатной температуре на воздухе и стабильным до температуры 500 °C в вакууме.

Исследования изображений в атомно-силовом микроскопе показали, что 2D-ТСС Fe повторяет рельеф ступеней поверхности подложки [12]. Наличие этих ступеней, которые на изображении проявляются в виде набора параллельных изогнутых полос, указывает на адаптацию 2D-ТСС Fe к подложке по структуре и рельефу. При большей толщине Fe, когда высота рельефа пленки Fe достигает 0.5–0.9 нм, формируется 3D-ТСС Fe, который по структуре и рельефу не адаптируется к подложке и поэтому скрывает её ступенчатый рельеф. При дальнейшем увеличении толщины сегрегация Si, нанозёрна плёнки Fe и её шероховатость формируют совершенно новый рельеф поверхности пленки.

Для получения ТСС металлов на кремнии был разработан специальный ленточный источник металла с перенапылением [13, 38], который за счет большой площади и малого расстояния до подложки расширил диапазон скорости осаждения в сторону ее увеличения, а также диапазон температуры и кинетической энергии пара в сторону ее уменьшения. В институте передовых материалов Тохоку университета (Япония) этот источник, в частности, был использован для эпитаксии монокристаллических пленок Ir и Pt, как подложек для пленок алмаза (см. совместные статьи с профессором S. Kono за 2005–2007 гг. [43]).

Использование подобного источника для напыления Cu при пониженной температуре и кинетической энергии пара, позволило получить рекордно тонкие сплошные ТСС Cu_2Si [41]. Более того, в этих ТСС с помощью атомно-силового микроскопа был нарисован наноквадрат в виде продукта активированной давлением зонда химической реакции перемешивания ТСС с воздухом и нижними слоями кремния [15]. Этот эффект продемонстрировал возможность использования ТСС для прямой безмасочной нанолитографии.

В последние годы при осаждении из разработанного источника были выращены ТСС и многослойные наноструктуры с нанопленками ферромагнитного (Fe, Co) металла и двумерными прослойками (1–5 м. с.) немагнитного металла (Cu) на кремнии [16]. Эти наноструктуры показали уникальные магнитные свойства и их применимость в качестве стока и истока кремниевого полевого спин-транзистора. Действительно, важный этап создания спин-транзисторов – это формирование электрических и спиновых контактов на основе ультратонких проводящих

и ферромагнитных слоев, а также многослойных нанопленок из ферромагнитных и немагнитных металлов. Латеральный размер этих контактов может достигать 22 нм и меньше, и их нанолитография потребует пропорционального уменьшения их толщины до нанометровой, а их интерфейса – до субнанометровой. Использование ТСС металла как материнской фазы со скрытой энергией для формирования этих силицидных контактов, а также нанолитографии, позволит решить эту проблему.

4. Заключение

Проведен обзор и обобщение результатов исследования границы раздела металл–кремний, полученных в идентичных условиях. Обосновано открытие нового, общего типа переходного состояния покрытия - твердого смачивающего слоя, который формируется в неравновесных условиях и который играет ключевую роль в формировании границы раздела. Твердые смачивающие слои важны как новая концепция для развития теории роста тонких пленок, а также как новый объект нанотехнологий для производства тонкопленочных наноматериалов.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Лифшиц В. Г., Плюснин Н. И. Электронное взаимодействие и силицидообразование в системе Cr-Si(111) на начальной стадии роста. *Поверхность. Физика, химия и механика*. 1984;9: 78–85.
2. Лифшиц В. Г., Плюснин Н. И. Электронная структура и силицидообразование в тонких пленках переходных металлов на кремнии. *Препринт ИАПУ ДВНЦ АН СССР*. 1984;18(127): 1–35.
3. Плюснин Н. И. Твердофазный смачивающий слой. *Большая российская энциклопедия* / Ред. Костюк А. В. 2023.
4. Fathauer R. W., Grunthaler P. J., Lin T. L., Chang K. T., Mazur J. H., Jamieson D. N. Molecular-beam epitaxy of CrSi_2 on Si (111). *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*. 1988;6(2): 708–712. <https://doi.org/10.1116/1.584352>
5. Wetzel P., Pirri C., Peruchetti J. C., Bolmont D., Gewinner G. Epitaxial growth of CrSi and CrSi_2 on Si (111). *Physical Review B*. 1988;65,10: 1217–1220. <https://doi.org/10.1103/physrevb.35.5880>

6. Feibelman P. J. The first wetting layer on a solid. *Physics Today*. 2010;63(2): 34. <https://doi.org/10.1063/1.3326987>
7. Voigtländer B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surface Science Reports*. 2001;43(5-8): 127–254. [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(01\)00012-7](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(01)00012-7)
8. Osipov A. V., Kukushkin S. A., Schmitt F., Hess P. Kinetic model of coherent island formation in the case of self-limiting growth. *Physical Review B*. 2001;64(20): 205421. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.205421>
9. Osipov A. V., Kukushkin S. A., Schmitt F., Hess P. Stress-driven nucleation of coherent islands: theory and experiment. *Applied Surface Science*. 2002;188(1-2): 156–162. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(01\)00727-9](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(01)00727-9)
10. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Schmitt F., Hess P. Зарождение когерентных полупроводниковых островков при росте по механизму Странско-го–Крастанова, индуцированное упругими напряжениями. *Физика и техника полупроводников*. 2002;36(10): 1177–1185. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21323880>
11. Lifshits V. G., Akilov V. B., Churusov B. K., Gavriljuk Y. L. The role of surface phases in processes on silicon surfaces. *Surface Science*. 1999;222(1): 21–30. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90331-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90331-2)
12. Plusnin N. I. Metal thin-film nanophases and their interface with silicon. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008;100(5): 052094. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/5/052094>
13. Плюснин Н. И. *Фазы, стабилизированные подложкой, и процессы формирования границы раздела в гетероструктурах на основе переходного 3d-металла (Cr, Co) и кремния*. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Владивосток. 2000. 376 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/fazy-stabilizirovannyye-podlozhkoi-i-protsessy-formirovaniya-granitsy-razdela-v-geterostrukturu>
14. Plusnin N. I., Il'yashenko V. M., Milenin A. P. The growth and conductivity of transition metal nanolayers on silicon. *Physics of Low-Dimensional Structures*. 2002;11: 39–48. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13410873>
15. Plusnin N. I., Il'yashenko V. M., Milenin A. P. Atomic-force microscopy probe-activated morphological transformations in a nanophase copper wetting layer on silicon. *Technical Physics Letters*. 2018;44: 187–190. <https://doi.org/10.1134/S1063785018030094>
16. Плюснин Н. И., Усачев П. А., Павлов В. В. Влияние толщины и отжига смачивающего слоя Si(001)2×1-Cu на морфологию слоистых нанопленок на основе Fe, Co, и Cu и их ферромагнитные свойства. *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. *Физико-математические науки*. 2022;15(3.1.): 131–136. <https://doi.org/10.18721/JPM.153.122>
17. Плюснин Н. И. Стратификация границы раздела Fe/Si(001)2×1 отжигом смачивающего слоя. *Журнал технической физики*. 2023;68(1): 155–164. <https://doi.org/10.21883/JTF.2023.01.54076.191-22>
18. Plusnin N. Subnanophase coatings as new type low-dimensional nanomaterials: Ultra-high-vacuum synthesis, properties and application. *Characterization and Application of Nanomaterials*. 2020;3(2): 81–86. <https://doi.org/10.24294/can.v3i2.1069>
19. Plusnin N. I. Atomic-scale AES-EELS analysis of structure-phase state and growth mechanism of layered nanostructures. *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2016;6(7): 195–210. <https://doi.org/10.4236/amc.2016.67020>
20. Plusnin N. I. Atomic-scale control of molecular-beam growth of nanolayers. In: *Comprehensive guide for nanocoatings technology volume 2. Characterization and reliability*. New York: Nova Publisher; 2015. pp. 87–102. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/285582252>
21. Плюснин Н. И. Атомно-масштабное управление молекулярно-лучевым ростом тонкопленочных наногетероструктур. *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2010(5): 26–34. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17667265>
22. Plusnin, N. From atomic-scale interfaces – To new nanomaterials. *Characterization and Application of Nanomaterials*. 2019;2(2): 54–59. <https://doi.org/10.24294/can.v2i2.835>
23. Плюснин Н. И. Формирование нанофазного смачивающего слоя и рост металла на полупроводнике. *Письма в ЖТФ*. 2018;44(21): 64–72. Режим доступа: <https://doi.org/10.21883/pjtf.2018.21.46857.17439>
24. Плюснин Н. И. Феноменологические модели зарождения и роста металла на полупроводнике. *Физика твердого тела*. 2019;61(12): 2421–2424. <https://doi.org/10.21883/ftt.2019.12.48567.07ks>
25. Maslov A. M., Plusnin N. I. Evolution of optical spectra at the initial stages of Fe growth on Si (001). *Defect and Diffusion Forum. Trans Tech Publications*. 2018;386: 15–20. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.386.15>
26. Hannon J. B., Hibino H., Bartelt N. C., Swartzentruber B. S., Ogino T., Kellogg G. L. Dynamics of the silicon (111) surface phase transition. *Nature*. 2000;405(6786): 552–554. <https://doi.org/10.1038/35014569>
27. Lifshits V. G., Saranin A. A., Zotov A. V. *Surface phases on silicon: preparation, structures and properties*. Chichester – New York-Brisbane – Toronto - Singapore: John Wiley & Sons. 1994. 448 p. Режим доступа: <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BA24106371>

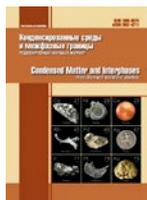
28. Lifshits V. G., Churusov B. K., Gavrilyuk Y. L., ... Tsukanov D. A. Surface phases and nanostructures on silicon surface. *Journal of Structural Chemistry*. 2004;45: S36–S59. <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0094-1>
29. Плюснин Н. И. *Поверхностные фазы и формирование границы раздела Cr и CrSi₂ с монокристаллическим кремнием*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Владивосток: 1986. 199 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01008595279>
30. Плюснин Н. И. Процессы роста и перемещения, активированные реакцией на границе раздела в системе переходной металл-кремний. В кн: *Процессы тепломассопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур: Труды второго Российского симпозиума HT&CG'97 (22–24 September 1997) под ред. В. П. Гинкина*. Обнинск: 1998. с. 303–309. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01000599767>
31. Плюснин Н. И. Низкоразмерные фазы и формирование наногетероструктур в системе переходный 3D-металл-кремний. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2005;1: 17–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9139519>
32. Grazhulis, V. A., Bondarev, V. V., ... Plusnin N. I. Electron transport in the Si (111)-Cr ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)^o- α Si surface phase and in epitaxial films of CrSi, CrSi₂ on Si (111). *Surface Science*. 1993;292(3): 298–304. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90335-H](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90335-H)
33. Бондарев В. В. *Исследование электронных транспортных свойств поверхностных фаз In и Cr на Si(111)*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Черноголовка: 1993. 17 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01000244435>
34. Plusnin N. I., Il'yashenko V. M., Kitan S. A., Krylov S. V. Formation of Co ultrathin films on Si(111): Growth mechanisms, electronic structure and transport. *Applied Surface Science*. 2007;253(17): 7225–7229. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.001>
35. Plusnin N. I., Galkin N. G., Lifshits V. G., Lobachev S. A. Formation of interfaces and templates in the Si (111)-Cr system. *Surface Review and Letters*. 1995;2(04): 439–449. <https://doi.org/10.1142/s0218625x9500039x>
36. Plusnin N. I., Soldatov V. Y., Milenin A. P. EELS peak intensity dependence on primary electron energy for the Si (111) 7 × 7 and Si (111)-Cr surface structures. *Surface Science*. 1999;426(1): 38–47. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00182-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00182-X)
37. Plusnin N. I., Milenin A. P., Iliyashenko V. M., Lifshits V. G. Elevated rate growth of nanolayers of Cr and CrSi₂ on Si(111). *Physics of Low-Dimensional Structures*. 2002;9: 129–146. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13398089>
38. Plusnin N. I., Milenin A. P., Prihod'ko D. P. Formation of the Co/Si (111) 7 × 7 interface: AES- and EELS-study. *Applied Surface Science*. 2000;166(1-4): 125–129. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(00\)00393-7](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(00)00393-7)
39. Плюснин Н. И. *Способ формирования ультратонкой пленки*. Патент РФ: № 2011146799А. Опубл. 27.05.2013, бюл. № 15. Режим доступа: <https://www.fips.ru/cdfi/fips.dll/ru?ty=29&docid=2011146799>
40. Плюснин Н. И., Ильященко В. М., Китань С. А., Крылов С. В. Формирование, электронная структура и стабильность пленочных нанофаз переходных металлов на кремнии. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009(9): 86–98. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12901553>
41. Плюснин Н. И., Ильященко В. М., Китань С. А., Тарима Н. А. Структурно-фазовые превращения на начальных стадиях конденсации меди на Si (001). *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011(8): 29–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16537742>
42. Плюснин Н. И. Металлические нанопленки на монокристаллическом кремнии: рост, свойства и применение. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2016;18(2): 81–94. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2015-2-81-94>
43. Профиль: Николай Иннокентьевич Плюснин. *GOOGLE Академия*. https://scholar.google.ru/citations?hl=ru&user=EuZUhCEAAA&pagesize=80&view_op=list_works

Информация об авторе

Плюснин Николай Иннокентьевич, д. ф.-м. н., доцент, с. н. с. Федерального государственного казенного военного образовательного учреждения высшего образования «Военная орденов Жукова и Ленина Краснознаменная академия связи имени маршала Советского Союза С.М. Буденного» (Военная академия связи) министерства обороны Российской Федерации (Санкт-Петербург, Российская федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9691-9721>
nikolayplusnin@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2023; одобрена после рецензирования 25.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.



АННОТАЦИИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Special Issue

New materials for micro-, nano-, and optoelectronics: properties, structure, and growth mechanisms

Sergey A. Kukushkin

Website: <http://www.ipme.ru/ipme/labs/phase/kukushkin.html>

Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences

Bol'shoy Prospekt Vasil'yevskogo Ostrova, Saint Petersburg 199178, Russian Federation

The editorial board of the journal *Condensed Matter and Interphases* is pleased to present a special issue dedicated to studying the fundamental and applied aspects of the synthesis and properties of new materials used for a wide range of purposes. The issue includes theoretical and review articles, as well as empirical studies that should be interesting for theorists, experimental scientists and technologists.

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

Surface energy in microwires. Review

S. A. Baranov^{1,2}

¹*Moldova State University, Institute of Applied Physics, 5 Academiei st., Chisinau MD-2028, Republic of Moldova*

²*Shevchenko Pridnestrov'e State University, 128 25- Oktyabrya st., Tiraspol 33000, Pridnestrov'e, Republic of Moldova*

Abstract

The research involves using an analytical solution of the Gibbs–Tolman–Koenig–Buff equation to calculate the microwire surface tension. The classical theory of nucleation and the statistical theory of density were used to determine dependencies for the surface energy of a cylindrical particle. It was shown that within the linear theory, both approaches produce similar results. However, within the nonlinear theory, the results may differ. The article presents an analysis of the analytical solutions of equations for a cylindrical surface within the van der Waals linear and nonlinear theories.

Keywords: Gibbs–Tolman–Koenig–Buff theory, Tolman length, Van der Waals theory, Surface energy, Cylindrical surface

Funding: The study was supported by the Moldovan National Project and the project of Shevchenko Transnistria State University.

For citation: Baranov S. A. Surface energy in microwires. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 484–493. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11470>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11480>

Relativistic model of interatomic interactions in condensed systems

A. Yu. Zakharov¹, M. A. Zakharov¹

¹*Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, 41, ul. Bolshaya Saint Petersburgskaya, Veliky Novgorod 173003, Russian Federation*

Abstract

A method was proposed to describe the dynamics of systems of interacting atoms in terms of an auxiliary field. The field is equivalent to the specified interatomic potentials at rest, and represents the classical relativistic field under dynamic conditions. It was determined that for central interatomic potentials, allowing for the Fourier transform, the auxiliary field is a superposition of elementary fields satisfying the Klein-Gordon-Fock equation with complex mass parameters.

Keywords: Interatomic potentials, Classical relativistic dynamics, Retarded interactions, Irreversibility phenomenon, Klein-Gordon-Fock equation

For citation: Zakharov A. Yu., Zakharov M. A. Relativistic model of interatomic interactions in condensed systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 494–504. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11480>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11473>

Pair interaction of intersecting dilatation and disclination defects

S. A. Krasnitckii¹, A. M. Smirnov¹

¹*ITMO University, 49 Kronverksky pr., bldg. A, St. Petersburg 197101, Russian Federation*

Abstract

An elastic interaction of the intersecting dilatation and disclination defects located in an infinite linear isotropic media is investigated. The eigenstrain approach is employed to obtain the analytical expressions describing the pair interaction between intersecting dilatational lines and intersecting wedge disclinations. It is demonstrated that the interaction energy strongly depends on the intersection angle between the defects. The energy reaches the maximum value if the defect lines are coincided while the energy reaches the minimum value if the defect lines are orthogonal. Besides, it is shown that interaction energy of intersecting wedge disclinations strongly depends on the elastic properties of the media: the less the Poisson ratio, the less the energy. The obtained analytical results seem to be applicable for the theoretical analysis of the residual stress relaxation mechanisms in heterostructures with pentagonal symmetry such as icosahedral particles.



Keywords: Disclination, Dilatation line, Pair interaction

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation, project No 23-72-10014.

For citation: Krasnitskii S. A., Smirnov A. M. Pair interaction of intersecting dilatation and disclination defects. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 505–513. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11473>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

Semi-polar GaN(11-22) on nano-structured Si(113): a structure for reducing thermal stresses

V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, T. A. Orlova, S. N. Rodin

Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 26 Politekhnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

Abstract

The article reports the growth of semi-polar GaN(11-22) layers using epitaxy from metal organic compounds on a nano-structured NP-Si(113) substrate. It was shown that upon the emergence of an island layer, elastic deformed structures of GaN(11-22)/NP-Si(113) form a nano-meter compliant silicon layer on a substrate while elastic stresses conditioned by the difference of temperature coefficients of GaN and Si in such a structure decrease.

Keywords: Semi-polar gallium nitride, Nano-structured silicon, Elastic and plastic structure deformation

Acknowledgments: The authors thank V. K. Smirnov for providing nanostructured Si(113) substrates, M. P. Shcheglov, M. E. Kompan for measurements.

For citation: Bessolov V. N., Konenkova E. V., Orlova T. A., Rodin S. N. Semi-polar GaN(11-22) on nanostructured Si(113): structure for reducing thermal stresses. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 514–519. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11477>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11475>

Structural and optical properties of composition-graded InGaN nanowires

V. O. Gridchin¹⁻³, R. R. Reznik¹⁻⁴, K. P. Kotlyar¹, D. A. Kirilenko⁵, A. S. Dragunova⁶, N. V. Kryzhanovskaya⁶, G. E. Cirlin¹⁻⁵

¹St. Petersburg State University, 7-9 Universitetskaya Embankment, St. Petersburg 199034, Russian Federation

²Alferov University, 8/3 Khlopina st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

³Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, 26 Rizhsky st., St. Petersburg 190103, Russian Federation

⁴ITMO University, 49 Kronverksky pr., bldg. A, St. Petersburg 197101, Russian Federation

⁵Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

⁶HSE University, 3/1 A Kantemirovskaya st., St. Petersburg 194100, Russian Federation

Abstract

At the moment, InGaN ternary compounds are of a great interest for the development of devices for sunlight driven water splitting. However, the synthesis of such materials is hindered by the fact that $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers are susceptible to phase decomposition at x from 20 to 80%. Nanowires can be a promising solution to this problem. The purpose of our study was to analyze the structural and optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanowires with a gradient x content being inside the miscibility gap.

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanowires were grown on silicon substrates using plasma-assisted molecular beam epitaxy. The structural properties of nanowires were studied using scanning and transmission electron microscopy. The chemical composition and optical properties of nanowires were analyzed using energy-dispersive microanalysis and photoluminescence spectroscopy.

It was shown for the first time that the composition-graded $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanowires with x from 40 to 60% can be grown using plasma-assisted molecular beam epitaxy. The grown samples exhibit photoluminescence at room temperature with a maximum at about 890 nm, which corresponds to an In content of about 62% according to the modified Vegard's rule and the transmission electron microscopy data. The obtained results can be of practical interest for the development of devices for water splitting induced by sunlight or sources of near IR radiation.

Keywords: InGaN, Structural properties, Miscibility gap, Molecular beam epitaxy, Optical properties, Photoluminescence, silicon

Funding: The synthesis of the experimental samples and the optical measurements were conducted with the financial support of the Russian Science Foundation, grant No. 23-79-00012. The study of the morphological properties of the grown samples was conducted with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, research project No. 2019-1442 (project reference number FSER-2020-0013). The structural properties of the grown samples were studied with the financial support of St. Petersburg State University, research grant No. 94033852.

For citation: Gridchin V. O., Reznik R. R., Kotlyar K. P., Kirilenko D. A., Dragunova A. S., Kryzhanovskaya N. V., Cirlin G. E. Structural and optical properties of composition-graded InGaN nanowires. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 520–525. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11475>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11474>

Confirmation of spontaneous doping of GaN nanowires grown on vicinal SiC/Si substrate by electron beam induced current mapping

R. R. Reznik¹⁻³, V. O. Gridchin¹⁻³, K. P. Kotlyar¹⁻³, V. V. Neplokh², A. V. Osipov⁴, S. A. Kukushkin⁴, O. Saket⁵, M. Tchernycheva⁵, G. E. Cirlin¹⁻³

¹St. Petersburg State University, 7-9 Universitetskaya Embankment, St. Petersburg 199034, Russian Federation

²Alferov University, 8/3 Khlopina st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

³Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, 26 Rizhsky st., St. Petersburg 190103, Russian Federation

⁴Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Science, 61 Bolshoy prospekt V.O., St. Petersburg 199178, Russian Federation

⁵Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), University Paris-Saclay, 10 Boulevard Thomas, Gobert, Palaiseau 91120, France

Abstract

This study is devoted to the confirmation of spontaneous doping of GaN nanowires grown on vicinal SiC/Si hybrid substrates by electron beam induced current mapping.

GaN nanowires (NWs) were grown on singular and vicinal SiC/Si substrates by molecular beam epitaxy with nitrogen plasma activation. The morphological properties of the NWs were studied by scanning electron microscopy. The electrophysical properties of the obtained nanostructures were studied by electron beam induced current mapping.

By electron beam induced current mapping, we confirmed the spontaneous doping of the GaN NWs grown on vicinal SiC/Si wafers. It was also shown that the GaN NWs grown on singular SiC/Si substrates did not exhibit an induced current signal, indicating that they were not doped.

Keywords: Semiconductors, GaN, Nanowires, Molecular beam epitaxy, Spontaneous doping, Silicon, Silicon carbide, Electron beam induced current method

Funding: The synthesis of the experimental samples was financially supported by the Russian Science Foundation, Grant No. 23-79-00012. The morphological studies of the obtained samples were financially supported by the Ministry of Science and Higher Education (FSRM 2023-0007). The electrophysical studies of the obtained samples were supported by PHC KOLMOGOROV project No. 43784UJ (2019).

For citation: Reznik R. R., Gridchin V. O., Kotlyar K. P., Neploh V. V., Osipov A. V., Kukushkin S. A., Saket O., Tchernycheva M., Cirilin G. E. Confirmation of spontaneous doping of GaN nanowires grown on vicinal SiC/Si substrate by electron beam induced current mapping. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 526–531. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11474>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11482>

GaN micro- and nanostructures selectively grown on profiled sapphire substrates using PA-MBE without lithography

A. N. Semenov¹, D. M. Nechaev¹, S. I. Troshkov¹, D. S. Berezina¹, A. S. Abbas², V. N. Jmerik¹

¹Ioffe Institute, 26 Politekhnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

²King Abdulaziz City for Science and Technology (KACST), King Abdullah Rd, Al Raed, Riyadh 12354, Saudi Arabia

Abstract

Purpose: Development of technology for the formation of ordered arrays of nanocolumns (NCs) of GaN microcrystals using plasma-activated molecular beam epitaxy from nitrogen (PA-MBE) on profiled sapphire substrates (SPS) of large diameter with a micro-cone profile. The proposed method eliminates the use of low-performance and expensive nanolithography methods. The article is aimed at a deeper understanding of the processes that determine the growth kinetics of III-N nanocolumns using PA MBE on patterned sapphire substrates with multiple orientations of various non-polar and polar planes.

A new technological process for the fabrication of GaN NCs using PA-MPE is proposed, which ensures selectivity of their growth at the tops of PPS micro-cones and suppresses growth on the semipolar planes of these substrates. GaN NCs and microcrystals were grown using PA-MBE on commercially available PPS.

A technology has been developed for the formation of discharged arrays of GaN nanocolumns without the use of lithographic procedures. Modes have been established that allow the formation of microcrystals and NCs with different diameters: from 30 nm to several microns. A diagram of the growth of GaN by the PA MBE method on PPS has been constructed, demonstrating the boundaries of the technological regimes for the formation of GaN NCs and microcrystals with different surface topography.

Keywords: Selective area growth, Whiskers, Microcrystals, Nanocolumns, Plasma-activated molecular beam epitaxy, Wide-gap semiconductor compounds A³N

Funding: The research was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education Higher Education of Russian Federation (agreement 075-15-2022-1224 “Bio-Light”).

For citation: Semenov A. N., Nechaev D. M., Troshkov S. I., Berezina D. S., Abbas A. S., Jmerik V. N. Micro- and nanostructures of GaN selectively grown on patterned sapphire substrates by PA-MBE without lithography techniques. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 532–541. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11482>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11476>

Fabrication of α -Ga₂O₃:Sn/ α -Cr₂O₃/ α -Al₂O₃ heterostructure by mist CVD and HVPE

P. N. Butenko¹, R. B. Timashov¹, A. I. Stepanov¹, A. I. Pechnikov^{1,2}, A. V. Chikiryaka¹, L. I. Guzilova¹, S. I. Stepanov², V. I. Nikolaev^{1,2}

¹Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

²Perfect Crystals LLC, 38 Torez ave., St. Petersburg 194223, Russian Federation

Abstract

Corundum-structured chromium oxide (α -Cr₂O₃), exhibiting *p*-type conductivity, is a highly attractive candidate for forming high-quality *p*-*n* heterojunctions with α -Ga₂O₃. Two CVD growth techniques were employed in the fabrication of the heterostructure. A ~ 0.2-micron α -Cr₂O₃ layer was grown on a (0001) sapphire substrate using mist CVD at 800 °C. It possesses high morphological homogeneity and low roughness, which is acceptable for further epitaxial processes. Subsequently, Sn-doped α -Ga₂O₃ with a thickness of ~ 1.5 μ m was grown on the α -Cr₂O₃ layer using HVPE at 500 °C. The feasibility of fabricating this heterostructure with the specified layer thickness and acceptable surface morphology using CVD techniques has been demonstrated.

Keywords: Gallium Oxide, Sapphire substrate, Heteroepitaxy, CVD, Mist-CVD, HVPE

Funding: P.N. Butenko, A.I. Pechnikov, and L.I. Guzilova gratefully appreciate the Russian Science Foundation for financial support (grant No. 23-29-10196).

For citation: Butenko P. N., Timashov R. B., Stepanov A. I., Pechnikov A. I., Chikiryaka A. V., Guzilova L. I., Stepanov S. I., Nikolaev V. I. Fabrication of α -Ga₂O₃:Sn/ α -Cr₂O₃/ α -Al₂O₃ heterostructure by mist CVD and HVPE. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 542–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11476>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11484>

A study of gallium oxide by using the piezoelectric composite oscillator technique at a frequency of 100 kHz

V. V. Kaminskii, D. A. Kalganov, D. I. Panov, V. A. Spiridonov, A. Yu. Ivanov, M. V. Rozaeva, D. A. Bauman, A. E. Romanov

ITMO University, 49 Kronverksky pr., St. Petersburg 197101, Russian Federation

Abstract

The article presents the results of the study of the mechanical properties and defect structure of gallium oxide (Ga_2O_3) by using the piezoelectric composite oscillator technique. Bulk samples of the Ga_2O_3 beta phase in the form of single crystals and their intergrowths were obtained by growth from a melt with a shaper (Stepanov technique). The research involved studying the dependences of the longitudinal elastic modulus and the damping of elastic vibrations at a frequency of 100 kHz on the strain amplitude. Changes in the elastic and microplastic properties of the samples at different temperatures were attributed to possible relaxation phenomena in the structure of the material.

Studying the defect structure in samples of pure and doped Ga_2O_3 is necessary to improve the technology for the production of large single crystals. The fundamental questions in this area are the influence of defects on the anisotropy of electrical conductivity, band structure, and other functional properties of the resulting semiconductor material. The purpose of this article is to establish the features of sample preparation, research, and interpretation of the results obtained by the piezoelectric composite oscillator technique for gallium oxide samples.

In the studied samples, the first longitudinal vibration mode was excited, which corresponded to a length of about 27 mm and a small cross-section of the sample. The temperature dependences in the region of low and high strain amplitudes were determined separately. The crystalline quality of the prepared samples was assessed by X-ray diffraction with the analysis of the rocking curve.

The value of Young's modulus obtained along the growth axis (crystalline orientation $\langle 010 \rangle$) in Ga_2O_3 crystals $E \approx 260$ GPa is in line with the results of previous studies. Relaxation peaks corresponding to various dislocation interactions were found on the temperature dependences of internal friction at a temperature of 280 K.

Keywords: Gallium oxide, Single crystal, Defect structure, Real structure, Semiconductor, Piezoelectric composite oscillator technique

Funding: This work was supported by the grant of Russian Science Foundation No. 19-19-00617.

For citation: Kaminskii V. V., Kalganov D. A., Panov D. I., Spiridonov V. A., Ivanov A. I., Rozaeva M. V., Bauman D. A., Romanov A. E. A study of gallium oxide by using the piezoelectric composite oscillator technique at a frequency of 100 kHz. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 548–556. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11484>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

Phase transformations during the annealing of Ga_2O_3 films

A. V. Osipov¹, Sh. Sh. Sharofidinov², A. V. Kremleva³, A. M. Smirnov³, E. V. Osipova¹, A. V. Kandakov¹, S. A. Kukushkin¹

¹Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Science, 61 Bol'shoy prospekt V.O., St. Petersburg 199178, Russian Federation

²Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

³ITMO University, 49 Kronverksky pr., bldg. A, St. Petersburg 197101, Russian Federation

Abstract

A growth technique has been developed to obtain the three main crystalline phases of Ga_2O_3 , namely: α -phases, ϵ -phases, and β -phases using hybrid vapour phase epitaxy (HVPE). The substrate temperatures and precursor fluxes were determined at which only the α -phase, only the ϵ -phase, or only the β -phase were deposited. It was found that the annealing of the metastable α - and ϵ -phases led to completely different results. The ϵ -phase quickly transforms into the stable β -phase as a result of annealing, while the α -phase, upon annealing, transforms into an intermediate amorphous phase, after which it peels off and is destroyed. The obtained result is explained by the fact that the reconstructive phase transition from the α -phase into the β -phase is accompanied by too large an increase in density ($\sim 10\%$), leading to enormous elastic stresses and, consequently, an increase in the height of the phase transition barrier.

Keywords: Reconstructive phase transitions, Gallium oxide, Polymorphs, X-ray diffraction, Spectroscopic ellipsometry, Raman spectrum

Funding: A. V. Kremleva carried out her part of the study with financial support Russian Science Foundation (grant No. 21-79-00211).

For citation: Osipov A. V., Sharofidinov Sh. Sh., Kremleva A. V., Smirnov A. M., Osipova E. V., Kandakov A. V., Kukushkin S. A. Phase transformations during the annealing of Ga_2O_3 films. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 557–563. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11479>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

Crystallization features and physical properties of the thin-film heterostructure of lead zirconate titanate – lead oxide

I. P. Pronin¹, E. Yu. Kaptelov¹, E. V. Gushchina¹, S. V. Senkevich^{1,2}, V. P. Pronin², I. V. Ryzhov², V. L. Ugolkov³, O. N. Sergeeva⁴

¹Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya, St. Petersburg 194021, Russian Federation

²The Herzen State Pedagogical University of Russia, 48 Moika Emb., St. Petersburg 191186, Russian Federation

³Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, 2 Makarov Emb., St. Petersburg 199034, Russian Federation

⁴Tver State University, 33 Zhelyabova, Tver 170100, Russian Federation

Abstract

Various diagnostic techniques aimed at studying the structure and physical properties (synchronous thermal analysis, atomic force microscopy operating in the current measurement mode, electron-probe X-ray spectral microanalysis, dynamic method for determining the pyroelectric response) were used to study the crystallization features and physical properties of the thin-film heterostructure PZT – PbO_{1+x} formed by a two-stage technique of RF magnetron sputtering of a ceramic target.

During the first stage, amorphous films were deposited on a "cold" platinumized silicon substrate, while the second stage involved high-temperature annealing in air. It was shown that annealing of amorphous films and crystallization of the intermediate pyrochlore phase are accompanied by additional oxidation of the structure resulting in the formation of lead orthoplumbate and lead dioxide and additional oxidation of organic inclusions. The presence of a liquid phase of lead oxide contributes to the formation of the pyrochlore phase.

It was found that lead oxide layers have significantly higher through conductivity than perovskite blocks. It was assumed that the increased conductivity of lead oxide layers is associated with lead dioxide, which has high conductive properties. Self-polarized thin films were

detected to have an abnormal electrical response to the strobing thermal exposure, including the typical pyroelectric response, local photoconductivity shunted by layers of the perovskite phase, and through photoconductivity. The presence of photoconductivity is also associated with the conductive properties of lead dioxide.

Keywords: Thin film heterostructure of lead zirconate titanate and lead oxide, Crystallization of pyrochlore and perovskite phases, Differential scanning calorimetry, Thermal analysis, Atomic force microscopy, Pyroelectricity

Funding: The study was supported by Herzen State Pedagogical University of Russia (internal grant No. 25 VN).

For citation: Pronin I. P., Kaptelov E. Yu., Gushchina E. V., Senkevich S. V., Pronin V. P., Pyzhov I. V., Ugol'kov V. L., Sergeeva O. N. Crystallization features and physical properties of the thin-film heterostructure of lead zirconate titanate – lead oxide. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 564–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11483>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11481>

Anomalous electron channeling in PZT thin films

M. V. Staritsyn¹

¹National Research Center “Kurchatov Institute”- Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”, 49 Shpalernaya st., St. Petersburg 191015, Russian Federation

Abstract

The study of the surface of lead zirconate-titanate (PZT) thin films using a scanning electron microscope (SEM) identified the patterns of electron channeling on the surface of the perovskite phase crystals. However, the observation conditions were completely uncommon and contradicted model representations. Thus, there was enough evidence to believe that the observed patterns of electron channeling were an anomaly. It was necessary to conduct an additional detailed study of the perovskite crystal in a PZT thin film in order to clarify which conditions could cause this anomaly.

In particular, the method of electron backscatter diffraction (EBSD) in SEM was used to study the crystallographic specific features of the crystal. The method is based on the collection and automatic processing of electron diffraction patterns which calculate a corresponding crystallographic orientation for each point on the scanned crystal surface.

As a result, the study revealed the unusual features of the crystallographic structure of perovskite in a PZT thin film that provided an opportunity for the manifestation of anomalous electron channeling. The research showed that the crystal lattice of perovskite experienced an axially symmetric monotone bend, which determined the round shape of the crystal. The study demonstrated the possibility of producing ferroelectric crystals with a curved crystallographic surface. In order to describe the growth of round perovskite crystals from the amorphous phase in PZT thin films, the author provided a dislocation model where the continuous bending of the perovskite crystal lattice could be explained by the accommodation of mechanical stresses with a decrease in the phase volume of the film material. In addition, it was shown that the bands observed in the electron channeling patterns corresponded to crystallographic planes, while any distortions of the pattern indicated a local deformation of the lattice in a highly symmetrical uniformly curved perovskite crystal in a PZT thin film.

Keywords: Anomalous electron channeling, Channeling, Thin films, Lead zirconate-titanate, PZT, Perovskite, Deformed crystals, EBSD

Acknowledgements: Experimental studies were performed using the equipment of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment “Composition, structure, and properties of structural and functional materials” of the National Research Center Kurchatov Institute – Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”.

For citation: Staritsyn M. V. Anomalous electron channeling in thin films of PZT. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 572–580. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11481>

Brief review

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11472>

Natural ferromagnetic resonance in microwires and its applications.

Brief review

S. A. Baranov^{1,2}

¹Moldova State University, Institute of Applied Physics, 5 Academiei st., Chisinau MD-2028, Republic of Moldova
²Shevchenko Pridnestrov'e State University, 128 25- Oktyabrya st., Tiraspol 33000, Pridnestrov'e, Republic of Moldova

Abstract

The paper analyzes technological aspects of the Taylor–Ulitsky method used to produce microwires of various structures.

Natural ferromagnetic resonance (NFMR) in cast glass-coated amorphous magnetic micro- and nanowires was theoretically and experimentally studied. The NFMR phenomenon is due to the large residual stresses appearing in the core of the microwire during the casting process. These stresses, along with magnetostriction, determine magnetoelastic anisotropy. Besides residual stresses, the NFMR frequency is influenced by externally applied stresses on the microwire or the composite containing the so-called stress effect (SE).

The dependence of the NFMR frequency on the deformation of microwires and the external stresses on them is proposed to be used for remote diagnostics in medicine.

Keywords: Cast glass-coated amorphous magnetic micro- and nanowire, Magnetostriction, Natural ferromagnetic resonance

Funding: The study was supported by the Moldovan National Project and the project of Shevchenko Transnistria State University.

For citation: Baranov S. A. Natural ferromagnetic resonance in microwire and its application. Brief review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 581–586. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11472>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11478>

Electronic structure of germanium dioxide with rutile structure according to ab initio computer simulation data

M. D. Manyakin, S. I. Kurganskii

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The article focuses on the electronic structure of the tetragonal crystalline modification of germanium dioxide. The electronic structure was theoretically studied by means of the full-potential linearized augmented plane wave method using the Wien2k software.

Total and partial densities of electronic states were calculated. The spectra of the X-ray absorption near edge structure were simulated for various absorption edges of germanium and oxygen atoms. The Z+1 approximation method was used to calculate Ge K-, Ge L₃- and O K absorption edges for the tetragonal modification of GeO₂. The result obtained for the Ge K absorption edge is in good agreement with the experimental data.

The Ge L₃ spectrum was calculated for the first time, and the result is of predictive nature. In order to obtain a better agreement with the experimental calculations of the oxygen K absorption edge, besides the Z+1 approximation method, we also used the core hole method, including the simulation of a partial core hole. The study demonstrated that the use of a core hole with an electron charge of 0.7 results in a better agreement between the calculations and the experiment.

Keywords: Computer simulation, Germanium dioxide, Electronic structure, Density of states, XANES, Core hole, Rutile

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-72-00145.

For citation: Manyakin M. D., Kurganskii S. I. Electronic structure of germanium dioxide with rutile structure according to ab initio computer simulation data. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 587–593. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11478>

Brief review

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>

Solid wetting layer, interphase formation, and thin-film nanomaterials. Brief review

N. I. Plyusnin

Military Academy of Communications named after Marshal of the Soviet Union S.M. Budyonny Ministry of Defense of the Russian Federation, 3 Tikhoretsky pr., K-64, St. Petersburg, 194064, Russian Federation

Abstract

A review of the results on the formation of the interface between 3d metals and silicon silicides under identical conditions for various parameters of the deposited vapor, crystallographic orientation and substrate temperature is presented. A generalization of the results has been carried out, which consists of the fact that during the process of deposition of hot vapor on a colder substrate, the transition from the surface phase to the bulk phase occurs through a solid wetting layer (SWL). A classification of substrate-stabilized phases, including SWL, is proposed. It has been shown that SWL has an electronic density different from bulk phases, a smooth or nanostructured morphology, optical, electrical, and magnetic properties, and plays an important role in the formation of interfaces between bulk phases, their epitaxial films and multilayer nanostructures. These studies suggest the promise of SWL as a new nanotechnology object for the creation of thin-film nanomaterials.

The studied problem is the formation of interfaces in thin-film nanomaterials. The purpose of the article is to substantiate the discovery of nonequilibrium solid wetting layers, their uniqueness and their role in the formation of the above-mentioned interfaces. This is important research for nanomaterial technologies.

A review and generalization of the results of the study of the metal–silicon interface obtained under identical conditions was carried out. The review shows the detection a new type of transition state of the film under nonequilibrium conditions, a solid wetting layer, and the generalization justifies its role in the formation of the interface. Solid wetting layers are important as a new concept for the development of the theory of thin film growth, as well as a new object of nanotechnology for the production of thin-film nanomaterials.

Keywords: Solid wetting layers, Growth, Electronic and atomic structure, Nanomaterials, metal, Silicon

Funding: The research was carried out as part of a scientific project and with financial support from the Military Academy of Communications of the Ministry of Defense of the Russian Federation.

Acknowledgements: The experiments and basic research were carried out at the Institute of Automation and Control Processes, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Plyusnin N. I. Solid wetting layer, interphase formation, and thin-film nanomaterials. Brief review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(4): 594–604. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11471>