



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 В/см . Алмаз химически устойчив, нерастворим в плавиковой, соляной, серной и азотной кислотах. Алмаз обладает рекордной среди всех известных материалов теплопроводностью по-

рядка $22 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$ 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., Крѳжановская 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 газофазной 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