03,05,08

Гистерезисные характеристики кристаллов β-Ga_2O_3, легированных железом: эксперимент и микромагнитное моделирование

© П.В. Харитонский[1,2], К.Г. Гареев[1,2], М.Е. Куншин[2], А.А. Кицай[1], Ю.Г. Носов[1], В.И. Николаев[1], Е.С. Сергиенко[1,3]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
[3] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: peterkh@yandex.ru

Поступила в Редакцию 5 июня 2026 г.
В окончательной редакции 1 июля 2026 г.
Принята к публикации 7 июля 2026 г.

Раствор-расплавным методом получены пластинчатые монокристаллы β-Ga_2O_3, легированные железом, которые оказались сдвойникованными по плоскостям (101) или (100). Монокристалльная рентгеновская дифракция показала, что железо частично замещает атомы галлия. Данные магнитометрии свидетельствуют о наличии ферромагнитного упорядочения. Микромагнитное моделирование гистерезисных характеристик позволило предположить, что в кристаллах присутствует ферромагнитное (в общем смысле) состояние, обусловленное областью, которая содержит внутри себя границу двойникования. При массовой доле гидроксида железа в начальном растворе-расплаве 0.10 и 0.61 g рассчитаны наиболее вероятные значения эффективной спонтанной намагниченности ($I_{s\,\mathrm{eff}} \approx 20-90\,\mathrm{kA/m}$) и эффективной константы анизотропии ($K_u \approx 300-2200\,\mathrm{J/m^3}$) ферромагнитной фазы.

Ключевые слова: оксид галлия, железо, раствор-расплавный метод, двойникование кристаллов, ферромагнитное состояние, гистерезисные характеристики, микромагнитное моделирование.

DOI: 10.61011/FTT.2026.07.63637.10016

1. Введение

Кристаллы оксида галлия (Ga_2O_3) различных полиморфных модификаций привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным полупроводниковым свойствам [1–3]. Известно, что легирование β-Ga_2O_3 атомами железа, даже в небольших количествах, приводит к значительному изменению электропроводности [4]. Интенсивное легирование β-Ga_2O_3 способствует образованию твердых растворов $(Ga_{1-x}Fe_x)_2O_3$ и представляет значительный интерес для физики конденсированного состояния. Формирование твердого раствора замещения при вхождении ионов Fe^{3+} в катионные узлы решетки позволяет рассматривать данный материал как перспективный разбавленный магнитный полупроводник [5]. Одна из особенностей этих кристаллов — возникновение ферромагнитного состояния при комнатной температуре, что востребовано при разработке материалов спинтроники, магнитооптики, устройств хранения информации [6,7].

Целью данной работы было проведение анализа магнитных состояний, возникающих в кристаллах-двойниках β-Ga_2O_3, легированных железом, и согласование гистерезисные характеристики, полученные экспериментально, с характеристиками, рассчитанными с помощью микромагнитного моделирования. Теоретический анализ магнитных свойств кристаллов проводился на основе подходов микромагнетизма и магнитной гранулометрии (см., например, работу [8]) с использованием модели однодоменных магнитостатически взаимодействующих частиц с эффективной спонтанной намагниченностью (ОДЭН) в структурах типа „разбавленный магнетик“ [9].

2. Материалы и методы

Кристаллы были выращены раствор-расплавным методом [1]. Процесс роста включал несколько этапов: приготовление смеси порошков MoO_3, Ga_2O_3 и $Fe(OH)_3$, ее загрузку в платиновый тигель, нагрев и выдержку при температуре 1150 °C, последующее охлаждение и удаление растворителя. В результате были получены пластинчатые кристаллы с линейными размерами до 2.5 mm и толщиной менее 100 μm: контрольный образец Ga-Fe-0.0 без добавления гидроксида железа, Ga-Fe-0.1 с добавлением 0.10 g $Fe(OH)_3$ и Ga-Fe-0.61 с добавлением 0.61 g $Fe(OH)_3$.

Для подтверждения двойниковой структуры кристаллы были исследованы с помощью поляризационного микроскопа ПЛМ-2 (АО ЛОМО, Россия) и оптического исследовательского микроскопа Leica DM3000 (Leica Microsystems, Германия). Исследования методом ска-

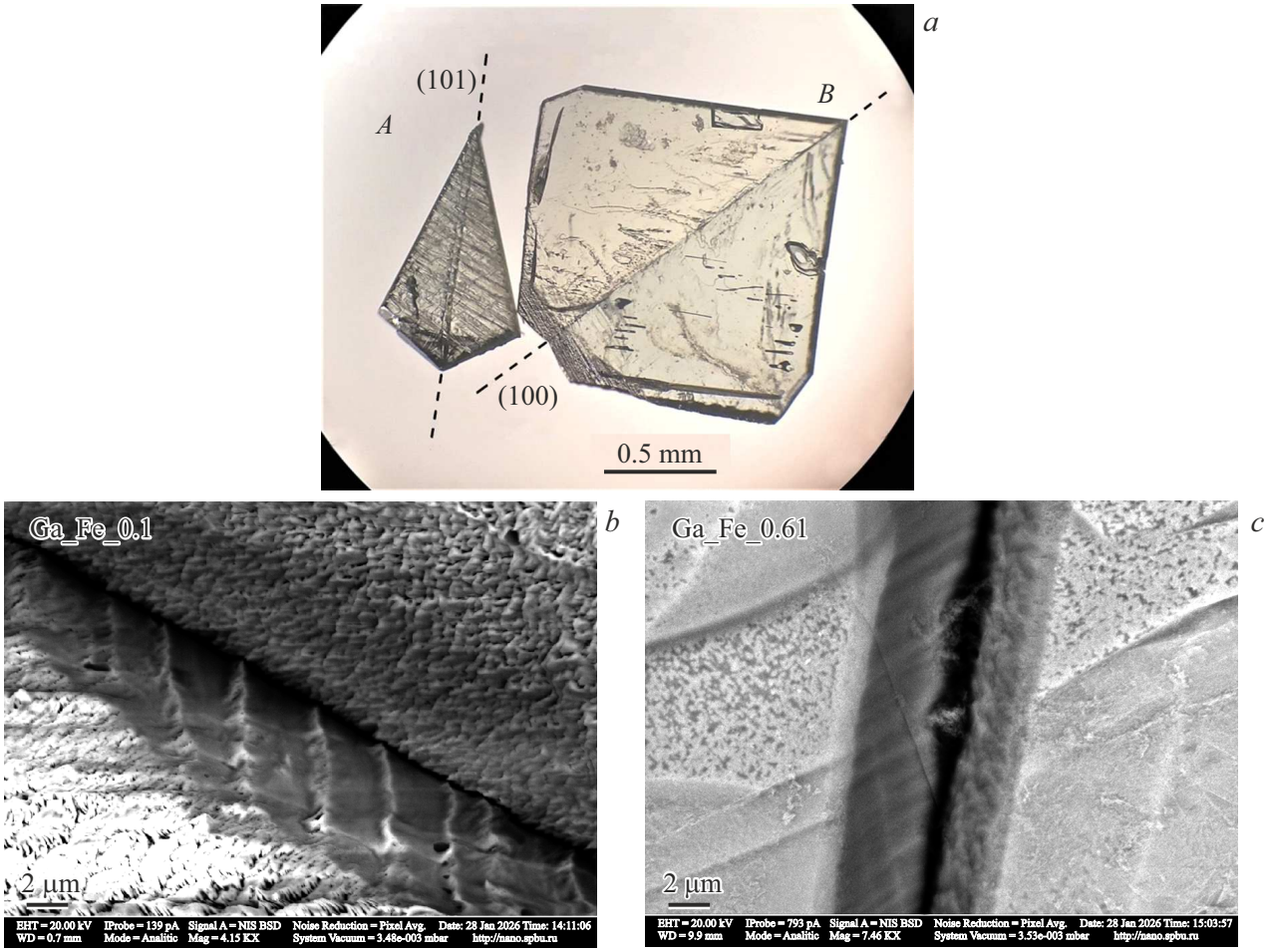


Рис. 1. Оптическая микрофотография кристаллов-двойников (a) и СЭМ-изображения границ двойникования в образцах Ga-Fe-0.1 (b) и Ga-Fe-0.61 (c); масштабный отрезок $2\,\mu$m.

нирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились с использованием микроскопа Zeiss Merlin (Carl Zeiss AG, Германия) и микроскопа-микроанализатора TM 3000 (Hitachi, Япония). СЭМ-изображения были получены с использованием детектора обратно рассеянных электронов. Анализ элементного состава выполнялся при помощи встроенной аналитической приставки рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Экспериментальные данные монокристального рентгеноструктурного анализа получены на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (Rigaku Oxford Diffraction Ltd., Великобритания) с использованием монохроматизированного MoK_α-излучения ($\lambda = 0.07107$ nm) при температуре 100 K для минимизации теплового рассеяния и повышения точности уточнения заселенностей позиций Fe/Ga. Интегрирование данных, и учет поглощения были выполнены с использованием программного обеспечения CrysAlisPro [10]. Гистерезисные кривые построены с помощью вибрационного магнитометра LakeShore 7410 (Lake Shore Cryotronics Inc., США) при температуре 295 K. При этом в каждом эксперименте в том же диапазоне полей учитывался диамагнетизм держателя образцов и кристалла β-Ga_2O_3.

3. Результаты и обсуждение

Исследование методами оптической и сканирующей электронной микроскопии показало, что каждый из полученных кристаллов — это двойник с плоскостью двойникования (101) или (100). На рис. 1 приведены оптическая микрофотография кристаллов-двойников (рис. 1, a) и СЭМ-изображения границ в плоскостях их двойникования (рис. 1, b и 1, c).

Согласно данным монокристального рентгеноструктурного анализа в кристалле Ga-Fe-0.61, железо замещает атомы галлия в кристаллической решетке, а сама структура остается моноклинной (см. табл. 1). Параметры элементарной ячейки β-Ga_2O_3 составляют: $a = 0.580$ nm, $b = 0.304$ nm, $c = 1.223$ nm, $\beta = 103.82^\circ$ [11]. Наблюдаемое минимальное изменение угла β свидетельствует об успешном изовалентном замещении Ga^{3+} на Fe^{3+}. Это подтверждается близостью

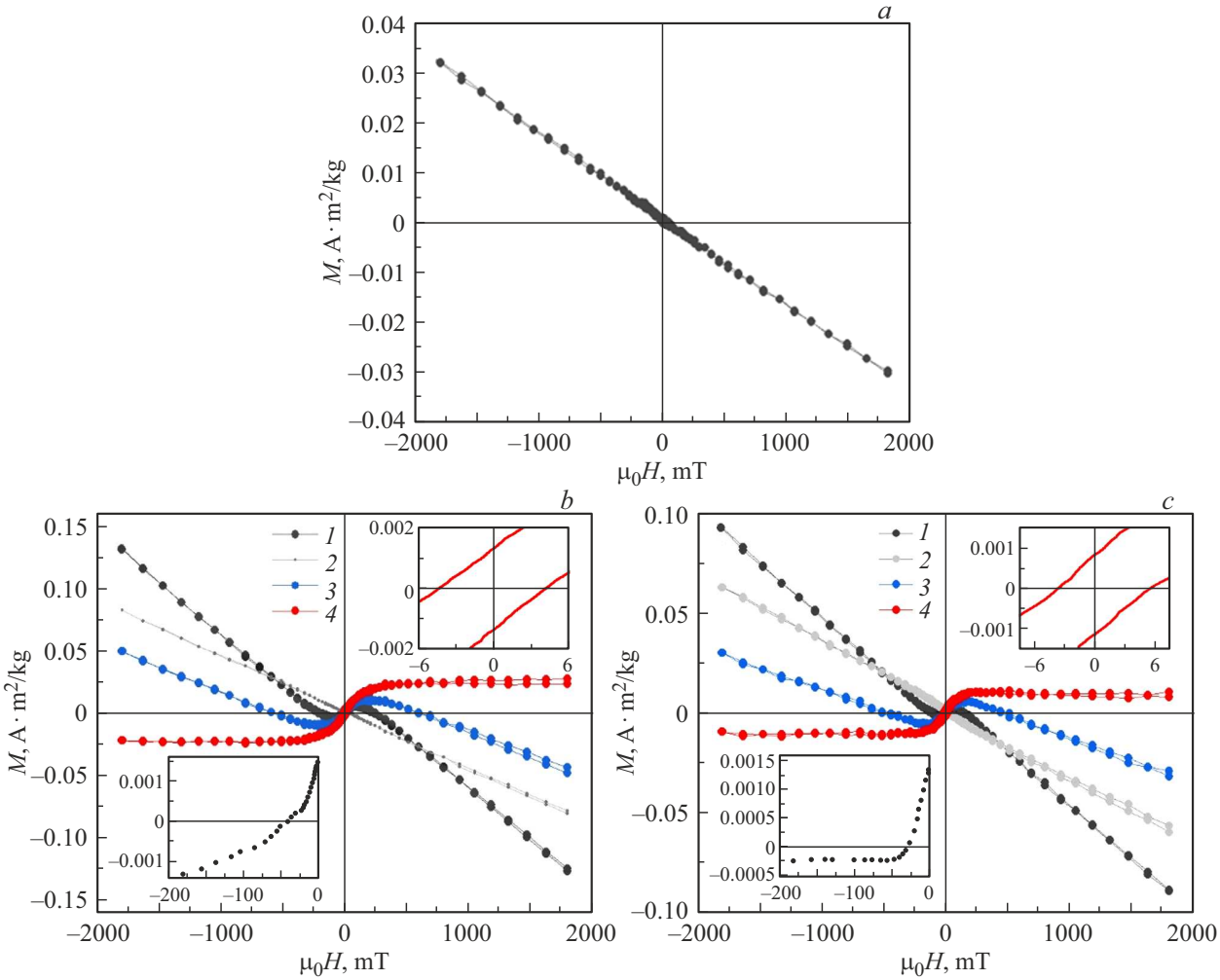


Рис. 2. Петли гистерезиса и кривые разрушения остаточной намагниченности насыщения полем противоположного знака для образцов Ga-Fe-0 (*a*), Ga-Fe-0.1 (*b*) и Ga-Fe-0.61 (*c*). На вставках показана центральная область петли гистерезиса в увеличенном масштабе: *1* — исходная кривая; *2* — кривая намагничивания держателя образцов; *3* — кривая после коррекции с учетом держателя; *4* — кривая после коррекции с учетом диамагнетизма кристалла.

Таблица 1. Результаты монокристального рентгеноструктурного анализа образца Ga-Fe-0.61

Параметр	Значение
a, nm	0.581
b, nm	0.304
c, nm	1.222
β, °	103.64

ионных радиусов Fe^{3+} (0.065 nm в октаэдрическом окружении) и Ga^{3+} (0.062 nm), что допускает внедрение примеси железа в решетку β-Ga_2O_3 с минимальными структурными искажениями (см., например, [5]).

Данные РСМА также подтверждают наличие железа в двойниковых кристаллах Ga-Fe-0.61 (см. табл. 2). Присутствие Mo в образцах является следствием неполного удаления растворителя. Сам MoO_3 диамагнитен, соответственно, его влиянием на магнитные свойства кристаллов можно пренебречь.

На рис. 2 приведены петли гистерезиса, полученные при комнатной температуре, и кривые разрушения

Таблица 2. Элементный состав образцов Ga-Fe-0 и Ga-Fe-0.61, полученный методом РСМА

Химический элемент	Атомная доля, %	
	Ga-Fe-0	Ga-Fe-0.61
Ga	34.0	34.3
O	64.8	64.5
Fe	0.0	0.9
Mo	1.2	0.3

Таблица 3. Гистерезисные параметры образцов

Образец	M_s, 10^{-3} $A \cdot m^2/kg$	M_{rs}, 10^{-3} $A \cdot m^2/kg$	M_{rs}/M_s	$\mu_0 H_c$, mT	$\mu_0 H_{cr}$, mT	H_{cr}/H_c
Ga-Fe-0.1	24	1.3	0.05	5.5	42.5	7.8
Ga-Fe-0.61	10	1.2	0.12	5.8	30.2	5.2

остаточной намагниченности насыщения полем противоположного знака для образцов Ga-Fe-0, Ga-Fe-0.1 и Ga-Fe-0.61.

В табл. 3 приведены гистерезисные параметры легированных железом образцов: намагниченность насыщения M_s ($A \cdot m^2/kg$), остаточная намагниченность насыщения M_{rs} ($A \cdot m^2/kg$), коэрцитивная сила $\mu_0 H_c$ (mT) и коэрцитивная сила по остаточной намагниченности $\mu_0 H_{cr}$ (mT).

Магнитно-гранулометрические соотношения образцов M_{rs}/M_s и H_{cr}/H_c указывают на наличие заблокированных суперпарамагнитных и однодоменных частиц [12]. Меньшее значение M_s образца Ga-Fe-0.61, несмотря на большее количество Fe в растворе-расплаве, может объясняться увеличением доли железа, входящего в парамагнитные позиции вдали от границ двойникования. Таким образом, магнитно-гранулометрические соотношения подтверждают выводы рентгеноструктурного анализа и позволяют сделать заключение о присутствии трех типов магнитного упорядочения: диамагнитное (матрица — β-Ga_2O_3), парамагнитное (вхождение Fe в структуру в тетраэдрические и октаэдрические позиции) и ферромагнитное. Причем ферромагнитное состояние, вероятнее всего, реализуется в области границы двойникования, где начинается процесс роста кристалла и выше концентрация ячеек с замещением атомов галлия атомами железа. В этой области возникает ферромагнитное упорядочение, в то время как вдали от границы двойникования концентрация указанных ячеек мала и обменного взаимодействия между ними не возникает, то есть железо находится в парамагнитном состоянии. Следовательно, можно выделить область, внутри которой концентрация рассматриваемых ячеек высока, и провести теоретический анализ гистерезисных характеристик с использованием модели ОДЭН [8,9], учитывающей магнитостатическое взаимодействие между группами ячеек, связанных обменным взаимодействием.

Эти группы в некотором смысле представляют собой подобие магнитных частиц, находящихся в кластере (см. рис. 3). Этот кластер в виде цилиндра в каждом кристалле включает в себя границу двойникования. Выделение области вблизи границы двойникования для моделирования обусловлено тем, что границы двойников в моноклинной структуре являются преимущественными местами локализации магнитных ионов железа и формирования магнитоупорядоченных кластеров.

Образец для вибрационной магнитометрии представлял собой закрепленные на держателе в одной плоскости

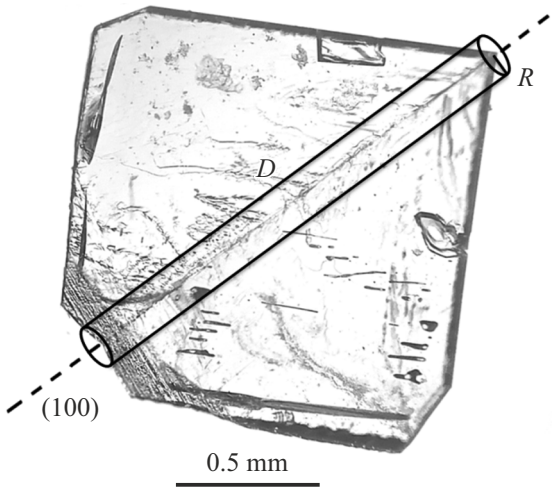


Рис. 3. Схематичное изображение моделируемой границы двойникования (цилиндр со средним радиусом R в диапазоне $40-50\,\mu$m и средней образующей D в диапазоне 1.3–1.7 mm, см. рис. 1, *b* и 1, *c* соответственно).

20–25 кристаллов двух типов (см. рис. 1, *a*). Магнитное поле прикладывалось параллельно этой плоскости. Магнитоупорядоченные кластеры в виде цилиндров были расположены хаотично. Таким образом, мы имеем структуру типа „разбавленный магнетик“.

Результаты численного моделирования эффективной намагниченности насыщения $I_{s\,\mathrm{eff}}$ ферромагнитного материала и эффективной намагниченности по остаточной намагниченности насыщения $I_{rs\,\mathrm{eff}}$, а также полученные с использованием значений коэрцитивностей H_c и H_{cr} оценки констант кристаллографической анизотропии приведены в табл. 4. Здесь c_f — объемная доля ферромагнитного материала в образце. Приведены расчеты для четырех предполагаемых значений c_f в диапазоне 0.1–1.0 %. Наиболее физически обоснованным является значение, при котором расчетные $I_{s\,\mathrm{eff}}$ и $I_{r\,\mathrm{eff}}$ согласуются с наблюдаемыми M_s и M_{rs} из табл. 3.

В работе [13] использовалась оценка константы одноосной анизотропии, связанная с гистерезисными характеристиками образцов:

$$K_{\mathrm{hys}} = \frac{1}{2}\mu_0 H_c M_s. \qquad (1)$$

С нашей точки зрения, для магнитоупорядоченных областей, представляющих собой группы ячеек, объединенных обменным взаимодействием в кристалле β-Ga_2O_3,

Таблица 4. Результаты теоретического моделирования

Образец	$I_{s\,\mathrm{eff}}$, kA/m	$I_{rs\,\mathrm{eff}}$, kA/m	c_f, %	K_{hys}, J/m^3	K_u, J/m^3
Ga-Fe-0.1	9	0.5	1.0	66	221
	18	1.1	0.5		441
	30	1.8	0.3		735
	90	5.5	0.1		2205
Ga-Fe-0.61	5	0.6	1.0	29	79
	9	1.3	0.5		161
	16	2.1	0.3		271
	46	6.3	0.1		805

легированном железом, вероятно, более строгой оценкой является константа одноосной анизотропии ферромагнитной фазы, связанная с коэрцитивностью и эффективной намагниченностью насыщения (см. табл. 4):

$$K_u = \frac{1}{2}\mu_0 H_{cr} I_{s\,\mathrm{eff}}. \qquad (2)$$

В работах [14,15] исследовались многослойные структуры на основе β-Ga_2O_3, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В этих структурах ферромагнетизм проявляется на границе раздела подложки и предположительно антиферромагнитной фазы μ-Fe_2O_3 при температуре выше комнатной. Обнаружено, что намагниченность насыщения ферромагнитной фазы сильно возрастает с увеличением шероховатости поверхности раздела. И наоборот, более гладкие границы раздела демонстрируют более слабый ферромагнитный отклик и более высокую плотность парамагнитных моментов и наличие суперпарамагнитных кластеров. Следует отметить, что при комнатной температуре значение намагниченности насыщения I_s предполагаемой ферромагнитной μ-фазы менее 100 kA/m и коэрцитивной силы $\mu_0 H_c \approx 6.0$ mT [14,15].

В нашем случае граница двойникования может служить интерфейсом (границей раздела) между преимущественно диамагнитной областью кристалла β-Ga_2O_3 и ферромагнитной фазой, подобной описанной в работах [14,15]. Наиболее соответствующими значениями спонтанной намагниченности и коэрцитивной силы, полученными при микромагнитном моделировании гистерезисных характеристик наших образцов, являются: $I_{s\,\mathrm{eff}} \approx 20-90$ kA/m, $\mu_0 H_c \approx 6.0$ mT ($K_u \approx 300-2200$ J/m^3).

4. Заключение

Раствор-расплавным методом впервые выращены монокристаллы β-Ga_2O_3, легированные железом. Были получены пластинчатые кристаллы с линейными размерами до 2.5 mm и толщиной менее 100 μm. Показано, что каждый из кристаллов является кристаллом-двойником с плоскостью двойникования (101) или (100). При проведении микромагнитных расчетов область концентрации ионов железа на границе двойникования была представлена в виде цилиндрического объема с радиусом $\sim 40-50\,\mu$m и длиной $\sim 1.3-1.7$ mm. Согласно данным монокристального рентгеноструктурного анализа, железо замещает атомы галлия в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Структура кристаллов остается моноклинной (пространственная группа $C2/m$), параметры ячейки близки к параметрам β-Ga_2O_3. Магнитометрические данные подтверждают выводы рентгеноструктурного анализа и позволяют установить присутствие трех типов магнитного состояния: диамагнитного (матрица β-Ga_2O_3), парамагнитного (ионы Fe^{3+}, изолированные в тетраэдрических и октаэдрических позициях Ga при низкой локальной концентрации) и ферромагнитного (магнитоупорядоченные области вблизи границ двойникования, представляющие собой группы ячеек, объединенных обменным взаимодействием).

Теоретическое моделирование гистерезисных характеристик в рамках модели ОДЭН подтверждает, что магнитоупорядоченная область поперечным размером порядка 100 μm может быть локализована вблизи границы двойникования. Эффективная намагниченность насыщения и коэрцитивная сила ферромагнитной фазы составляют $I_{s\,\mathrm{eff}} \approx 20-90$ kA/m и $\mu_0 H_c \approx 6.0$ mT, что согласуется с параметрами, характерными для предполагаемой μ-фазы оксида железа (III).

Финансирование работы

Работа выполнена в лаборатории физики профилированных кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе (государственное задание FFUG-2024-0027) и на базе Научного парка СПбГУ МРЦ НТ, РЦ „ММ“, РЦ „ДФМ“, РЦ „Геомодель“ (ЕГИСУ НИОКТР: 124032000029-9, 125021702335-5, 125022803066-3).

Список литературы

[1] Ю.Г. Носов, С.В. Шапенков, О.Ф. Вывенко, А.А. Кицай, В.И. Николаев. ФТП **58**, *10*, 548 (2024).
[2] L. Huang, H. Tanga, C. Zhang, P. Sun, Q. Fang, F. Wu, P. Luo, B. Liu, J. Xu. Eur. Phys. J. Spec. Top. **234**, 231 (2025).
[3] A.Y. Polyakov, E.B. Yakimov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasilev, A.I. Kochkova, V.I. Nikolaev, S.J. Pearton. J. Phys. D: Appl. Phys. **58**, *6*, 063002 (2025).
[4] D.A. Bauman, D.I. Panov, V.A. Spiridonov, A.Yu. Ivanov, P.A. Bogdanov, W.V. Lundin, E.Yu. Lundina, A.F. Tsatsulnikov, M.V. Tokarev, B.Y. Ber, S.S. Rachkov, D.Yu. Kazantsev, P.N. Brunkov, A.E. Romanov. J. Vac. Sci. Technol. A **43**, *4*, 042804 (2025).
[5] D. Xia, R. Fu, Y. Wang, B. Li, J. Ma, H. Xu, A. Shen, Y. Liu. J. Magn. Magn. Mat. **598**, 172033 (2024).
[6] A.K. Nayek, S. Moshat, D. Sanyal, M. Chakrabarti. Comp. Cond. Matter. **35**, e00810 (2023).
[7] D. Gong, X. Zhang, X. Dai, Y. Tan, Y. Peng, G. Xiang. Nanoscale. **16**, *40*, 18976 (2024).
[8] П.В. Харитонский, В.И. Николаев, Р.Б. Тимашов, А.И. Степанов, М.П. Щеглов, К.Г. Гареев, А.Ю. Ралин, Е.С. Сергиенко. ФТТ **67**, *7*, 1274 (2025).
[9] P.V. Kharitonskii, E.A. Setrov, A.Yu. Ralin. Mater. Phys. Mech. **52**, *2*, 142 (2024).
[10] CrysAlisCCDCrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42, release 29052009 CrysAlis171.
[11] S. Kabekkodu, A. Dosen, T. Blanton. Powder Diffr. **39**, *2*, 47 (2024).
[12] D.J. Dunlop. J. Geophys. Res. **107**, *B3*, 2056 (2002).
[13] A.P. Roberts, X. Zhao, P. Hu, A. Abrajevitch, Y.-H. Chen, R.J. Harrison, D. Heslop, Z. Jiang, J. Li, Q. Liu, A.R. Muxworthy, H. Oda, H. St. C. O Neill, B.J. Pillans, T. Sato. J. Geophys. Res. Solid Earth. **126**, e2021JB023027 (2021).
[14] J.S. Jamison, B.J. May, J.I. Deitz, S.-C. Chien, D.W. McComb, T.J. Grassman, W. Windl, R.C. Myers. Cryst. Growth Des. **19**, *8*, 4205 (2019).
[15] E.C. Hettiaratchy, J.S. Jamison, B. Wang, N. Bagu.s, R.A. Guest, D.W. McComb, R.C. Myers. J. Vac. Sci. Technol. A **38**, 063413 (2020).

Редактор А.Н. Смирнов