14,09,03

Амплитудно-зависимое внутреннее трение и модуль упругости в монокристаллах твердого раствора Ga_2O_3-Al_2O_3

© Д.А. Калганов [1,2], Д.А. Бауман [1], Д.Ю. Панов [1], В.А. Спиридонов [1], А.Ю. Иванов [1,2], А.Е. Романов [1]

[1] Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: d.a.kalganov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 октября 2025 г.
В окончательной редакции 2 октября 2025 г.
Принята к публикации 4 октября 2025 г.

В работе методом составного пьезоэлектрического осциллятора исследована колебательная деформация в монокристаллах твердого раствора Ga_2O_3-Al_2O_3. Получены амплитудные и температурные зависимости декремента затухания и модуля упругости. Показано наличие амплитудно-зависимого внутреннего трения, связанного с эффектом микропластичности в исследуемом материале. В исследуемом материале наблюдались термоактивируемые эффекты релаксации упругих колебаний при низких температурах $T_1 \approx 134$ K и $T_2 \approx 182$ K. Было установлено, что ионы алюминия в исследуемых твердых растворах формируют рассеивающие поля для подвижных дислокаций и обуславливают особенности амплитудно-зависимого внутреннего трения.

Ключевые слова: внутреннее трение, модуль упругости, микропластичность, составной пьезоэлектрический осциллятор, оксид галлия, дефекты.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61983.269-25

1. Введение

Полупроводниковые материалы на основе кристаллов бета фазы оксида галлия (β-Ga_2O_3) привлекают значительное внимание научных групп во всем мире [1–4] благодаря перспективам их использования в силовой электронике, УФ-детекторах и других оптоэлектронных устройствах [5,6]. Преимущества бета фазы оксида галлия включают большую ширину запрещенной зоны 4.8 eV, высокую термическую стабильность и радиационную стойкость. Возможности выращивания монокристаллов β-Ga_2O_3 из расплава стимулируют работы в области изготовления из них подложек и объемных элементов полупроводниковых устройств [1,7,8]. Функциональные свойства Ga_2O_3 в значительной степени определяются его дефектной структурой, в частности вакансиями различного типа, примесными центрами, возникающими в процессе роста и дефектами, вносимыми при обработке [1,9]. Одним из значимых направлений работ в области роста объемных кристаллов оксида галлия является создание твердых растворов Ga_2O_3-Al_2O_3 [10]. Ионы алюминия могут распределяться в таких кристаллах по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям подрешетки Ga^{+3} с сохранением монокристаллической низкодефектной структуры β-Ga_2O_3 в большом концентрационном интервале (до mol. 40 % [11]). В то же время, полученный твердый раствор характеризуется бóльшими значениями ширины запрещенной зоны [10,11] и может быть использован в качестве платформы для создания новых устройств.

Исследование механизмов диссипации энергии в процессе колебательной деформации — внутреннего трения (ВТ, δ), а также эффективного модуля упругости (МУ, E) в монокристаллах β-Ga_2O_3 является крайне актуальным с точки зрения, как фундаментальной науки, так и практического применения. Способность материалов рассеивать энергию механических колебаний при циклическом деформировании характеризует микроструктуру материала и, в случае монокристаллов, тесно связана с наличием в них различных дефектов. Анализ нелинейной амплитудно-зависимой части внутреннего трения (АЗВТ) и дефекта модуля упругости (ДМУ) в области высоких ($\sim 10^5$ Hz) частот, позволяет определить наличие подвижных дефектов и проанализировать эффекты релаксации упругих напряжений за счет их взаимодействия [3,9].

Экспериментальным методом исследования механических свойств и дефектной структуры кристаллических материалов, позволяющим регистрировать величины ВТ и ДМУ в области высоких частот является метод составного пьезоэлектрического осциллятора (СПО) [12]. Существенные требования СПО к геометрии образцов и неравномерное распределение в них колебательных напряжений требуют особого подхода в процессе подготовки монокристаллических образцов для характеризации их дефектной структуры. Наличие поверхностных нарушений кристаллической структуры может оказывать влияние на измеряемые СПО величины. Так, в случае материалов с сильным межатомным взаимодействием,

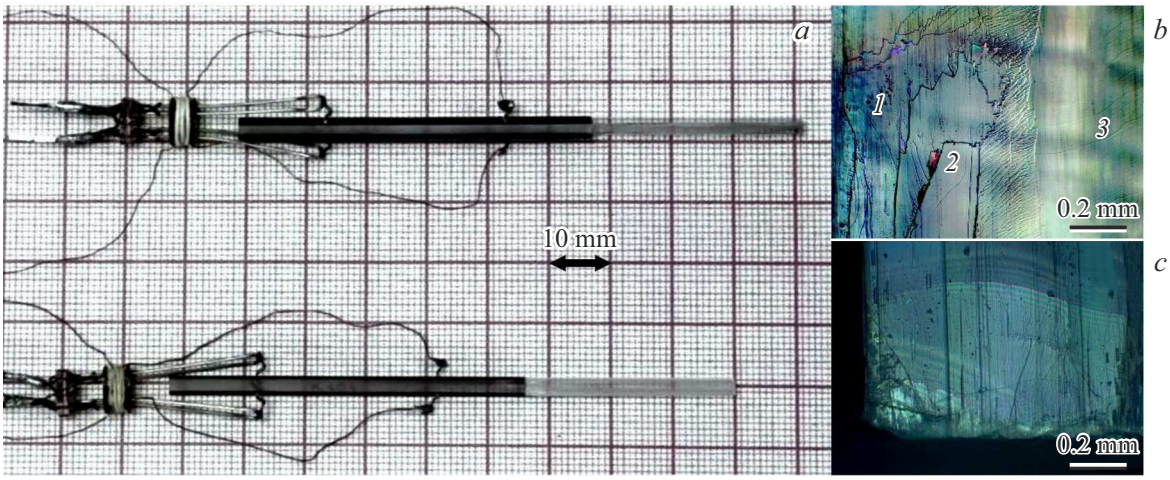

Рис. 1. Внешний вид образцов, зафиксированных на кварцевом преобразователе (*a*), изображения частей образца, полученное оптической микроскопией в поляризованном свете (*b*) и (*c*). Цифрами *1, 2, 3* обозначены соответственно: включения (газовые инклюзии), расщепления и монокристаллическая область со следами полос роста.

например, керамики Al_2O_3 [13] было показано, что начало движения дефектов обусловлено наличием внутренних напряжений в материале, которые концентрируются в областях микродефектов, например, у вершин микротрещин. Это подтверждено наблюдениями в работе [13] микропластической деформации при напряжениях на два порядка ниже макроскопического предела текучести, а также симметричной петлей гистерезиса [14], характерной для фрикционного механизма диссипации энергии. Ранее метод СПО использовался для описания упругих свойств и микропластичности ионных кристаллов, в том числе сверхширокозонного полупроводника — нитрида галлия (см. [15]). Анизотропия ДМУ и ВТ в GaN была объяснена как зависимостью от кристаллической ориентации, так и анизотропией в распределении дефектов, обусловленной методом получения материала.

В случае исследования твердых растворов деформационные зависимости, получаемые методом СПО, позволяют разделить механизмы взаимодействия дислокаций с атомами примеси, локализованными в плоскостях скольжения дислокаций — преодолеваемыми в термоактивируемом режиме, и атомами примеси, влияющими на дислокации за счет упругого взаимодействия — преодолеваемыми атермически [16]. Для твердых растворов на основе ионных кристаллов Ga_2O_3-Al_2O_3 при интерпретации данных и разделении вкладов механизмов ВТ возникает необходимость учета сложного дефектообразования, включающего различные виды кислородных (V_O) и галлиевых вакансий (V_{Ga}), атомов замещения (Al_{Ga}), их комплексов, а также структурное состояние образцов, обусловленное методом их получения и обработки.

В данной работе проведено экспериментальное исследование микропластической деформации монокристаллов твердого раствора Ga_2O_3-Al_2O_3 при измерении амплитудно-зависимого внутреннего трения и модуля упругости методом СПО на частоте около 100 kHz. Анализ данных, полученных методом СПО, направлен на установление взаимосвязи между дефектной структурой и структурозависимыми характеристиками материала, определение суммарного вклада вносимого дефектной структурой материала в затухание упругих колебаний, а также, описание влияния на ВТ взаимодействия дислокаций с полями барьерных и дальнодействующих дефектов.

2. Методика эксперимента

Нами изучались образцы в виде стержней прямоугольного поперечного сечения (рис. 1, *a*) с характерными размерами $2\times3\times32$ mm вырезанные из объемных кристаллов твердого раствора Ga_2O_3-Al_2O_3, полученных методом роста из расплава [10]. Вырезанные образцы исследовались при помощи анализа изображений оптической микроскопии в поляризованном отраженном свете (микроскоп MET-5T, Altami). Рентгеновские измерения проводили по схеме Брэгга–Брентано с использованием Cu-K_α излучения и стандартной щелевой конфигурации дифрактометра ДРОН-8 (Буревестник). Для исследования колебательной деформации применялся метод составного пьезоэлектрического осциллятора на базе кварцевых преобразователей [12] при частоте возбуждения около 100 kHz и относительной амплитудой деформации от 10^{-7} до 10^{-4}. Направление распространения упругих колебаний (ультразвука) совпадало с длинной стороной стержня и с кристаллографическим направлением [010] в решетке бета-фазы Ga_2O_3-Al_2O_3, которое являлось направлением роста кристалла и вдоль которого вырезали образцы. Фотографии исследуемых образцов, зафиксированных на кварцевом преобразователе, аналогично [9],

а также изображения, полученные при помощи оптической микроскопии, приведены на рис. 1.

Методом СПО измеряли величины декремента затухания δ, соответствующего ВТ в материале, резонансной частоты f колебаний и относительной амплитуды деформации ε. Исследование амплитудных зависимостей проводили при монотонном увеличении (прямой ход) величины ε от начального значения ε_0, соответствующего устойчивому возбуждению резонансных колебаний СПО при малых амплитудах деформации $\varepsilon_{\max} \sim 10^{-7}$, до максимального $\varepsilon_{\max} \sim 10^{-4}$ и ее уменьшении (обратный ход) до значений, соответствующих первоначальным условиям. Для исследования температурных зависимостей использовались режимы охлаждения и нагрева со скоростью не более 2 K/min при помощи низкотемпературной приставки, аналогичной описанной в [17]. Методика обработки данных, полученных СПО, расчета амплитудно-зависимого внутреннего трения и модуля упругости, описана более подробно в работах [9,12,18]. Амплитудно-зависимое внутреннее трение (δ_d), и дефект модуля упругости $(\Delta E/E)_d$ определялись аналогично этим работам относительно величин (E_0, δ_0), измеренных при малых $\varepsilon \sim 10^{-7}$ амплитудах деформации.

$$\delta = \delta_0 + \delta_d \tag{1}$$

$$(\Delta E/E)_d = \frac{(E - E_0)}{E_0} \tag{2}$$

Также по измеренным величинам дополнительно вычисляли коэффициент r пропорциональности АЗВТ и ДМУ:

$$\delta_d = r(\Delta E/E)_d \tag{3}$$

По величине данного коэффициента определяли вид дислокационного взаимодействия с преодолеваемыми барьерами, а по амплитудной зависимости $r(\varepsilon)$ пространственное распределение дефектов, выступающих в роли этих барьеров.

Ранее полученные данные по исследованию кристаллов чистого β-Ga_2O_3 методом СПО приведены в работах [3,9].

3. Экспериментальные результаты

3.1. Оптическая микроскопия

Изображения оптической микроскопии исследуемых образцов позволили визуализировать области, содержащие различные макроскопические дефекты, как связанные с методом роста кристалла (рис. 1, b), так и вызванные подготовкой (выкалыванием, резкой) образцов (рис. 1, c). Наибольшая область нарушенной структуры в исследуемых образцах находилась на торцах стержней и не превышала 0.8 mm от их края. В центральной части исследуемых акустической методикой образцов, вносящей наибольший вклад в измеряемые характеристики наблюдались система параллельных полос, образованных в процессе роста кристалла (см. например, „striations“ [19]).

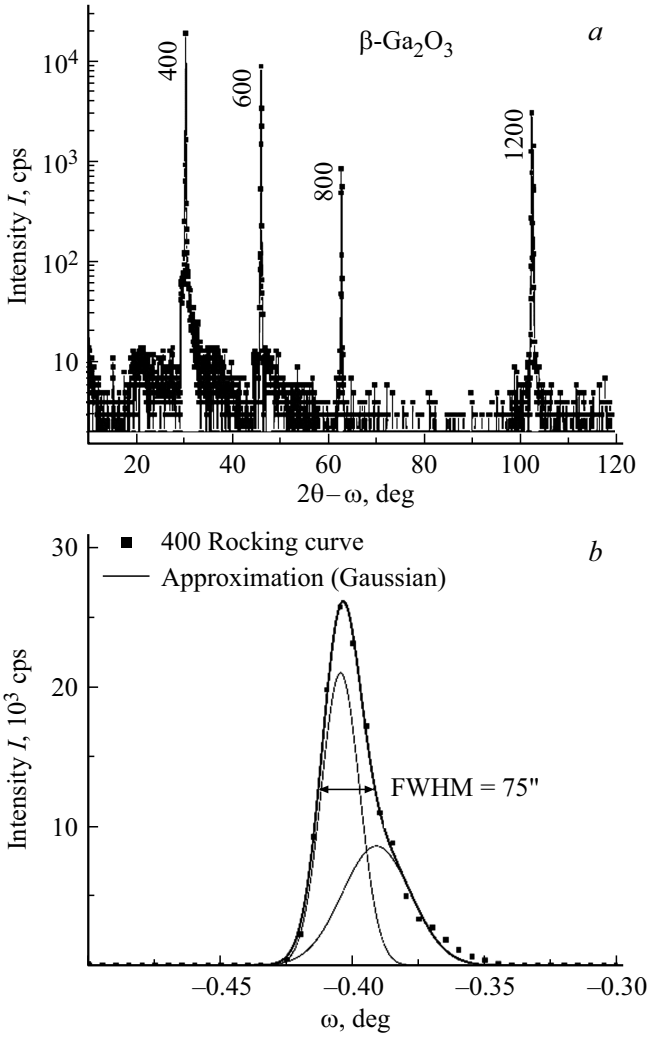

Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма (a) и кривая качания (b) в условиях отражения 4 0 0.

3.2. Рентгеновская дифрактометрия

Полученные данные дифракции рентгеновского излучения для исследованного кристалла в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$ и кривая дифракционного отражения в условиях рефлекса 4 0 0 приведены на рис. 2.

При исследовании центральной области образца наблюдалась серия дифракционных отражений, соответствующих плоскости (1 0 0) бета-фазы Ga_2O_3-Al_2O_3 (рис. 2, a). Ширина кривой дифракционного отражения 4 0 0 на половине высоты (FWHM) для исследуемого кристалла составила 75″.

3.3. Исследования методом СПО

Для малых амплитуд деформации $\varepsilon \approx 10^{-7}$ были найдены значения модуля упругости $E_0 = 292$ GPa и декремента затухания упругих колебаний $\delta_0 = 8 \cdot 10^{-7}$. Данные амплитудных зависимостей декремента ВТ $\delta = \delta(\varepsilon)$ были получены при постепенном увеличении $\varepsilon_{\max}$ до

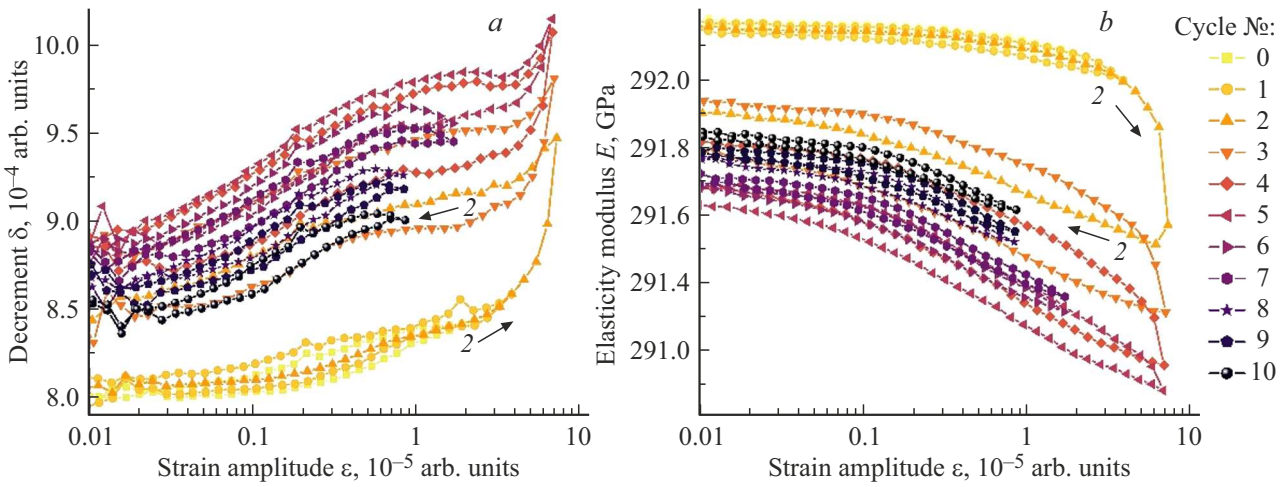

Рис. 3. Зависимости декремента внутреннего трения δ (a) и эффективного модуля упругости E (b) от амплитуды колебательной деформации. Цифрами обозначена последовательность циклов нагружения, стрелкой показано увеличение амплитуды деформации (прямой ход) и ее уменьшение (обратный ход) для цикла 2.

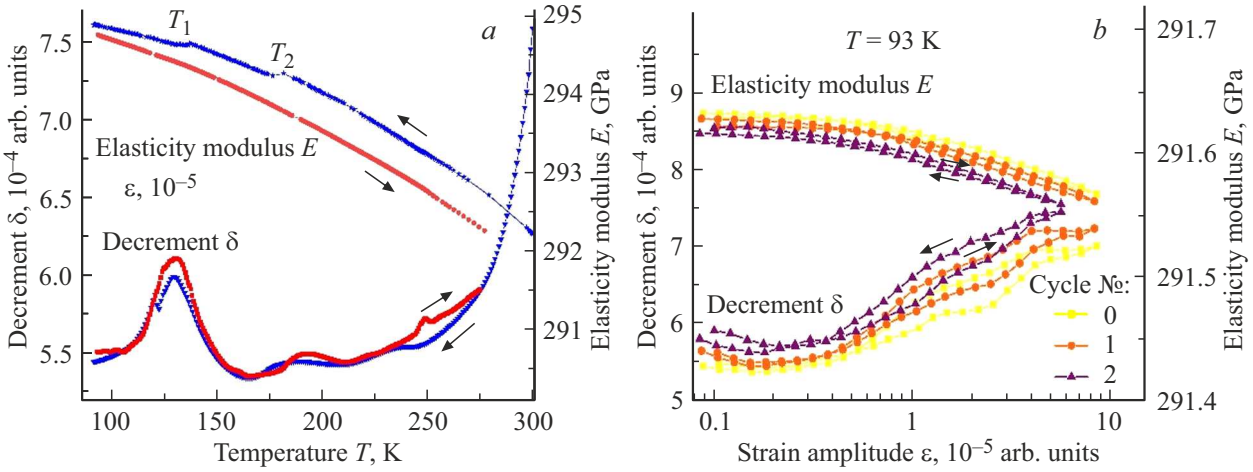

Рис. 4. Зависимости декремента внутреннего трения δ и эффективного модуля упругости E от температуры (a) и от амплитуды колебательной деформации при температуре 93 K (b). Стрелками обозначены направления изменения температуры и амплитуды деформации, цветами — циклы измерений.

10^{-4}. При этом наблюдался гистерезис с увеличением начальных измеряемых значений декремента δ_0 и сохранением вида АЗВТ для прямого и обратного хода (циклы 0-2 на рис. 3, a). При достижении $\varepsilon_{\max} \approx 10^{-5}$ происходило изменение зависимости (перегиб на кривых АЗВТ) с резким увеличением значений δ_0 при обратном ходе (циклы 2-5 на рис. 3, a). Дальнейшие измерения показывали уменьшение начального значения декремента (циклы 5-10, на рис. 3, a).

Значения модуля E уменьшались при возрастании амплитуды деформации, что соответствует положительной величине ДМУ. Также, величины E были меньше соответствующих при обратном ходе — отрицательный гистерезис вызванный уменьшением (колебательной) упругости (рис. 3, b). Для пороговых значений $\varepsilon_{\max} \approx 10^{-5}$ наблюдается обратное к δ_0 поведение — изменение амплитудной зависимости $E(\varepsilon)$ и резкое уменьшение абсолютных значений с сохранением величины относительного изменения.

Данные температурных зависимостей модуля E и декремента δ при охлаждении и нагреве образца кристалла $Ga_2O_3-Al_2O_3$ для амплитуды деформации $\varepsilon_{\max} = 10^{-6}$ представлены на рис. 4, a. Такая степень деформации в образцах, при получении температурных зависимостей была выбрана на основании данных рис. 3, как соответствующая началу АЗВТ. Модуль упругости практически монотонно увеличивается с понижением температуры, что отражает стандартное тепловое поведение модуля Юнга в кристаллических телах. Относительное изменение модуля $\Delta E \approx 0.8\,\%$ сохраняется при охлаждении до 93 K и нагреве образца до 273 K. Зависимость $E(T)$ имеет перегибы в точках $T_1 \approx 134$ K и $T_2 \approx 182$ K. Внут-

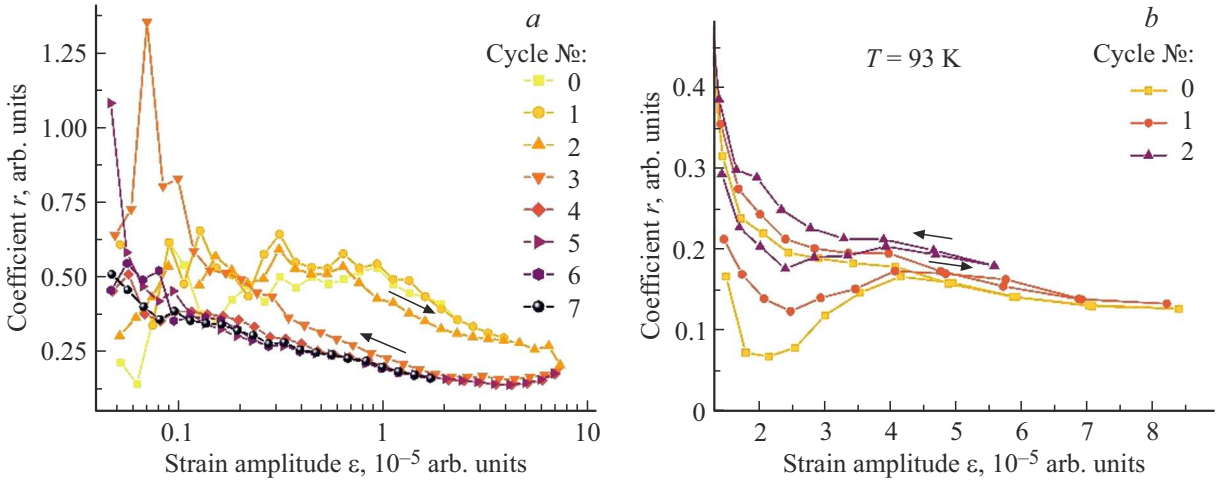

Рис. 5. Коэффициент r пропорциональности амплитудно-зависимого трения δ_d и дефекта модуля упругости $(\Delta E/E)_d$ для комнатных (a) и низкотемпературных (b) измерений. Цифрами обозначена последовательность циклов нагружения, стрелкой показано увеличение амплитуды деформации (прямой ход) и ее уменьшение (обратный ход).

реннее трение в исследуемых образцах уменьшается при понижении температуры (рис. 4, a — декремент δ). Изменение $\delta(T)$ немонотонное с локальными максимумами при температурах T_1 и T_2. Для минимальной температуры охлаждения $T = 93$ K была получена последовательность измерений E и δ с изменением максимальной амплитуды деформации аналогичная рис. 3. Декремент ВТ при низкой температуре увеличивался с повышением амплитуды аналогично высокотемпературным зависимостям, однако практически не изменялся между циклами измерений (рис. 4, b).

Коэффициент r пропорциональности АЗВТ δ_d и ДМУ $(\Delta E/E)_d$ для комнатных и низкотемпературных измерений не превышал значения 2, однако в обоих случаях показывал выраженную зависимость от амплитуды деформации (рис. 5). Эффект изменения ВТ δ_0 при достижении максимальной амплитуды деформации $\varepsilon_{\max} \approx 10^{-5}$ изменял зависимость $r(\varepsilon)$ и уменьшал его абсолютную величину при комнатных температурах (рис. 5, a), в то время как при низких температурах зависимость $r(\varepsilon)$ соответствовала состоянию уже деформированного образца (рис. 5, b).

4. Обсуждение результатов

Во всем объеме исследованных образцов наблюдались неоднородности в виде полос роста (область *3* на рис. 1, b), которые могли быть образованы неоднородностью распределения вакансий (V_O,V_{Ga}) и атомов замещения (Al_{Ga}), или изменением условий роста кристалла. Известно, что соответствующие дефекты (striations), а также сопутствующие им дислокационные структуры и микротрещины (microcracks) образуются в кристаллах β-Ga_2O_3, выращенных вдоль направления [0 1 0] различными методами [20,21]. Влияние макроскопических дефектов другого рода (области *1, 2* на рис. 1, b) и нарушений кристалла в результате резки в данной работе исключали за счет отбора образцов и особенностей применяемой методики — распределения колебательных напряжений в образце [22].

По данным рентгеновской дифракции (рис. 2) был рассчитан псевдокубический параметр $a^{pc}_{Ga_2O_3} = 3.74$ Å. С использованием линейного приближения Вегарда и соответствующего параметра для решетки оксида алюминия $a^{pc}_{Al_2O_3} = 3.59$ Å [23] молярная доля алюминия в исследуемом твердом растворе определена равной $\sim 3.5\,\%$. Уширение кривой дифракционного отражения (рис. 2, b) в области больших углов может указывать на изменение параметра в небольшом диапазоне значений для отдельных областей кристалла. С учетом данных рентгеновского анализа при низких значениях содержания алюминия в решетке (до at. 10 %) атомы алюминия AlGa замещают атомы галлия только в октаэдрических позициях [10]. Наличие ионов алюминия в этих позициях формирует для дислокаций, движущихся в основных системах скольжения рассеивающие поля (см. „diffuse“ в [16]). Однако даже малая степень замещения Al_{Ga}, оказывает существенное влияние на дефектную структуру образца, в частности на наличие различного типа вакансий, а также на появление в образце примесных полос (полос роста).

Полученные данные для модуля упругости $E \approx 294$ GPa и применяемая методика с максимальными амплитудами деформации $\varepsilon_{\max} \approx 10^{-5}$ позволяют оценить возникающие напряжения в центре образца $\sigma_{\max} < 300$ MPa. Однако наличие высоких внутренних напряжений и микротрещин говорит о возможной подвижности дислокаций и точечных дефектов в исследуемом кристалле, несмотря на высокие критические напряжения сдвига в нем (см. например, [4], модуль сдвига в различных системах скольжения для

направления [0 1 0] не менее 3.9 GPa). Минимальное значение ВТ $\delta_0 = 8 \cdot 10^{-4}$ определяется микропроцессами, не связанными с микропластичностью: выгибанием отрезков дислокаций и термоупругими эффектами. Микропластическая деформация в исследуемых образцах, соответствующая АЗВТ и изменению МУ на рис. 3, аналогично [13] определяется их дефектным состоянием на различных уровнях — наличием микротрещин и дислокационных структур (стенок), как источника подвижных дислокаций, а также взаимодействием подвижных дислокаций в этих областях с другими дефектами.

Наличие локальных максимумов $\delta(T)$ соответствующее изменению упругости $E(T)$ при температурах T_1 и T_2 (рис. 4, *a*) показывает термоактивируемые процессы релаксации механических напряжений. В качестве соответствующих дефектов могут выступать легкие примеси (C^+, Si и др.), либо комплексы кислородных вакансий с донорными примесями. Ионы алюминия, в виду малой степени замещения, являются источником дальнодействующих сил и обуславливают ВТ, соответствующее спадающей части зависимости $r(\varepsilon)$ для образца после высокой степени деформации при комнатной температуре (циклы 4-7 на рис. 5, *a*) и неизменной зависимости при низких температурах (рис. 5, *b*).

5. Выводы

Для монокристаллов твердого раствора Ga_2O_3-Al_2O_3 при малых амплитудах деформации (чисто упругая деформации) измерены величины модуля упругости $E_0 = 292$ GPa и декремента затухания упругих колебаний $\delta_0 = 8 \cdot 10^{-4}$, соответствующие их фундаментальным упругим и релаксационным характеристикам. В сравнении с кристаллами β-Ga_2O_3, полученными и исследованными в тех же условиях наблюдается увеличение модуля упругости ($E_0^{Ga_2O_3} = 260$ GPa [9]). В исследуемых кристаллах показано наличие амплитудно-зависимого внутреннего трения, связанного с эффектом микропластичности и возникающего за счет термоактивируемых взаимодействий подвижных дислокаций с дефектами. В исследуемых кристаллах не наблюдались эффекты релаксации, связанные с наличием вакансий и обнаруженные ранее в кристаллах β-Ga_2O_3. Ионы алюминия в исследуемом твердом растворе Ga_2O_3-Al_2O_3 создают рассеивающие дальнодействующие поля, что отражено в наблюдаемых особенностях дислокационного внутреннего трения и подтверждено амплитудной зависимостью коэффициента $r(\delta)$, полученной при низкотемпературных измерениях.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-12-00229, https://rscf.ru/project/24-12-00229/

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R.M. Lavelle, W.J. Everson, D.J. Erdely, L.A.M. Lyle, S.W. Pistner, S.R. Hallacher, J.M. Redwing, D.W. Snyder. Mater. Sci. Semicond. Process. **190**, 109341 (2025).
[2] Y. Yan, C. Li, N. Xia, T. Deng, H. Zhang, D. Yang. Phys. Rev. Appl. **21**, *6*, 064036 (2024).
[3] В.В. Каминский, Д.А. Калганов, Д.Ю. Панов, В.А. Спиридонов, А.Ю. Иванов, М.В. Розаева, Д.А. Бауман, А.Е. Романов. Конд. среды межфаз. границы 25, 4, 548 (2023).
[4] D. Wu, Y. Yan, X. Sun, X. Gao, D. Liu, Y. Liu, Z. Jin, N. Xia, H. Zhang, D. Yang. J. Alloy. Compd. **1018**, 179092 (2025).
[5] D.J. Valdes, L. Rendon, J. Winkelbauer, P. Koehler, S.C. Vogel, K.-X. Sun. APL Mater. **13**, 4 (2025).
[6] K.D. Shivani, A. Ghosh, M. Kumar. Mater. Today Commun. **33**, 104244 (2022).
[7] D.A. Bauman, D.Iu. Panov, V.A. Spiridonov, A.V. Kremleva, A.V. Asach, E.V. Tambulatova, A.V. Sakharov, A.E. Romanov. J. Vac. Sci. Technol. A **41**, 053203 (2023).
[8] Z. Galazka. J. Appl. Phys. **131**, 3 (2022).
[9] V.V. Kaminskii, D.Yu. Panov, V.A. Spiridonov, D.A. Bauman, D.A. Kalganov, M.P. Scheglov, A.E. Romanov. Mater. Phys. Mech. **52**, *5*, 48 (2024).
[10] D.A. Zakgeim, D.A. Bauman, D.I. Panov, V.A. Spiridonov, A.V. Kremleva, A.S. Smirnov, M.A. Odnoblyudov, A.E. Romanov, V.E. Bougrov. Appl. Phys. Express **15**, 025501 (2022).
[11] Z. Galazka, A. Fiedler, A. Popp, P. Seyidov, S.B. Anooz, R. Blukis, J. Rehm, K. Tetzner, M. Pietsch, A. Dittmar, S. Ganschow, A. Akhtar, T. Remmele, M. Albrecht, T. Schulz, T.-S. Chou, A. Kwasniewski, M. Suendermann, T. Schroeder, M. Bickermann. Adv. Mater. Interfaces **12**, *2*, 2400122 (2025).
[12] S. Kustov, S. Golyandin, A. Ichino, G. Gremaud. Mater. Sci. Eng. A **442**, *1-2*, 532 (2006).
[13] Y. Nishino, H. Ogawa, S. Asano. Philos. Mag. Lett. **66**, *6*, 313 (1992).
[14] Y. Nishino, T. Murayama, S. Asano. Philos. Mag. A **65**, *5*, 1187 (1992).
[15] Л.И. Гузилова, Б.К. Кардашев, А.И. Печников, В.И. Николаев. ЖТФ **90**, *1*, 138 (2020).
[16] G. Gremaud, S. Kustov. Phys. Rev. B **60**, *13*, 9353 (1999).
[17] D.A. Kalganov, V.V. Kaminskii, N.M. Yurchenko, N.M. Silnikov, I.V. Guk, A.I. Mikhailin, A.V. Podshivalov, A.E. Romanov. Rev. Adv. Mater. Technol. **4**, *1*, 14 (2022).
[18] А.Б. Лебедев. ФТТ **41**, *7*, 1214 (1999).
[19] W.E. Langlois. Annu. Rev. Fluid Mech. **17**, 191 (1985).
[20] Y. Wang, X. Li, Y. Wu, D. Mu, H. Huang. Int. J. Mech. Sci. **204**, 106562 (2021).
[21] D. Dhanabalan, S.M. Babu. Mater. Sci. Semicond. Process. **194**, 109600 (2025).
[22] A.S. Nowick. Phys. Rev. **80**, *2*, 249 (1950).
[23] H. Peelaers, J.B. Varley, J.S. Speck, C.G. Van de Walle. Appl. Phys. Lett. **112**, 242101 (2018).

Редактор В.В. Емцев