

07,03

Начальные стадии релаксации напряжений несоответствия путем образования призматических дислокационных петель в композитных наноструктурах GaN—Ga₂O₃

© М.Ю. Гуткин^{1–3}, А.М. Смирнов³

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, (Университет ИТМО)
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.y.gutkin@gmail.com, smirnov.mech@gmail.com

(Поступила в Редакцию 26 января 2016 г.)

Рассмотрены начальные стадии релаксации напряжений несоответствия путем зарождения прямоугольных призматических дислокационных петель (ПДП) в модельных композитных наноструктурах, представляющих собой сферические или цилиндрические оболочки GaN, выращенные на сплошных или полых ядрах β -Ga₂O₃, а также плоские тонкие пленки GaN на подложках β -Ga₂O₃. Исследованы три характерные конфигурации ПДП: квадратные петли и петли, вытянутые вдоль и поперек границы раздела GaN/Ga₂O₃. При этом изучалось зарождение ПДП от границы раздела в оболочку (пленку) GaN, со свободной поверхности в оболочку (пленку) GaN и от границы раздела в ядро (подложку) β -Ga₂O₃. Показано, что при наименьшей известной оценке решеточного несоответствия (2,6%) в некоторых из рассмотренных наноструктур не могут зародиться никакие ПДП. Если же зарождение ПДП возможно, то во всех рассмотренных наноструктурах энергетически выгоднее случай, когда ПДП вытянуты вдоль границ GaN/Ga₂O₃, причем предпочтительнее их зарождение со свободной поверхности GaN. Определены наноструктуры GaN/Ga₂O₃, наиболее и наименее устойчивые к образованию ПДП. Наиболее устойчивой к зарождению петель наноструктурой оказалась плоская двухслойная пластина GaN/Ga₂O₃, что объясняется действием альтернативного механизма релаксации напряжений несоответствия за счет изгиба пластины. Наименее устойчивой наноструктурой оказалась плоская трехслойная пластина GaN/Ga₂O₃/GaN, в которой пленки GaN имеют одинаковую толщину и отсутствует изгиб пластины как целого. Для всех исследованных наноструктур и трех известных оценок решеточного несоответствия (2,6, 4,7 и 10,1%) выполнены расчеты критических толщин оболочки (пленки) GaN, которые необходимо превысить при выращивании этих оболочек (пленок), чтобы избежать образования в них ПДП.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (грант РФФ № 14-29-00086).

1. Введение

В последние годы большой интерес вызывают широкозонные полупроводниковые гетероструктуры, состоящие из нитрида галлия (GaN) и оксида галлия (β -Ga₂O₃). Каждый из этих материалов по отдельности рассматривается как важный компонент современной элементной базы электроники и оптоэлектроники [1–7], однако их сочетание в одной гетероструктуре открывает ряд новых возможностей, чему способствует относительно малое несоответствие между параметрами кристаллических решеток GaN и β -Ga₂O₃ [8–10].

Например, объемные монокристаллы β -Ga₂O₃ могут служить подложкой для выращивания толстых слоев GaN [8–16], а тонкие буферные прослойки β -Ga₂O₃ между эпитаксиальными слоями GaN позволяют растить толстые слои GaN на подложках GaN низкого или среднего качества [17] и облегчают отделение выращенных на этих слоях светодиодных структур от исходных подложек [18].

С другой стороны, с середины 90-х годов прошлого века проводятся интенсивные исследования по управляемому окислению кристаллов GaN и выращиванию на них слоев β -Ga₂O₃ с целью получения различных приборных структур, в частности МДП (металл–диэлектрик–полупроводник)-диодов и полевых транзисторов на основе GaN (см. обзор [19] и приведенные в нем ссылки). Отметим также работу [20], авторы которой с помощью плазменной обработки поверхности GaN изготовили на ней тонкие слои β -Ga₂O₃ и на основе этой структуры получили фотодиод для глубокого ультрафиолетового излучения.

Помимо разнообразных плоских гетероструктур GaN—Ga₂O₃ большое внимание привлекают радиально-неоднородные (композитные) нанопроволоки и наночастицы, состоящие, как правило, из ядра GaN и оболочки β -Ga₂O₃. Примеры таких нанопроволок и наночастиц можно найти в работах [21–27] и [28,29] соответственно. Значительно реже в качестве ядра выступает β -Ga₂O₃, а в качестве оболочки — GaN [30,31]. Чаще всего со-

ставляющие этих наноструктур имеют кристаллическое строение, однако встречаются и аморфные оболочки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [22] и GaN [30].

Заметим, что сечение квазиодномерных гетероструктур GaN– Ga_2O_3 может сильно отличаться от круга. Примером могут служить неоднородные микролензы прямоугольного сечения толщиной 1–10 μm , шириной 10–100 μm и длиной до нескольких миллиметров, состоящие из ядра $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и оболочки GaN [32].

Таким образом, сегодня имеется большое разнообразие гетероструктур GaN– Ga_2O_3 , имеющих перспективы широкого применения в электронной и оптоэлектронной технике. Естественным препятствием для их использования является несоответствие кристаллических решеток GaN со структурой вюрцита и моноклинного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, вызывающее значительные напряжения несоответствия [10,17,25], которые могут релаксировать с образованием различных дефектных структур [9]. К сожалению, вопрос о механизмах релаксации в этой системе практически не исследован.

Вообще говоря, механизмы и критические условия релаксации напряжений несоответствия в плоских гетероструктурах известны достаточно хорошо [33–36]. Изучение этих вопросов применительно к цилиндрическим композитным наноструктурам началось значительно позже, только в начале 2000-х годов (см. ссылки в работе [37]). Механизмы релаксации напряжений несоответствия в сферических композитных наноструктурах впервые обсуждались в [38]. Приближенные расчеты критических условий для некоторых механизмов релаксации были сделаны в работах [37,39–41]. Точные расчеты удалось провести для одного из таких механизмов, когда релаксация напряжений несоответствия происходит в результате образования круговой призматической дислокационной петли (ПДП) вокруг ядра в сплошной [42] и полый [43] сферической наночастице типа ядро–оболочка. Это стало возможным после решения граничных задач теории упругости о круговой ПДП в сплошном или полом упругом шаре [44].

Сравнительный анализ различных релаксационных механизмов в сферически-симметричных наночастицах типа ядро–оболочка показал, что формирование круговых ПДП вокруг ядер наночастиц — это самый простой способ релаксации напряжений несоответствия, поскольку для своей реализации он требует наименьшего критического значения решеточного несоответствия [39]. Более поздние вычисления продемонстрировали, что полые наночастицы типа ядро–оболочка могут быть гораздо более устойчивы к зарождению дислокаций несоответствия (ДН), чем сплошные, особенно когда радиус внутренней полости в ядре близок к радиусу границы раздела между ядром и оболочкой [43,45].

Этот результат подтолкнул к постановке вопроса о том, какие наноструктуры наиболее устойчивы к зарождению ДН [37]. Чтобы ответить на этот вопрос, требовалось выбрать универсальный механизм релаксации, который мог быть легко активирован в лю-

бой типичной композитной наноструктуре, и сравнить критические условия его активации в таких композитных наноструктурах. При этом нужно было избежать геометрических ограничений, которые не позволяют, например, рассматривать прямолинейные ДН в сферических наночастицах или круговые петли ДН в плоских нанослойных структурах. Самый простой способ удовлетворить оба эти условия — легкой активации и геометрической универсальности — состоит в том, чтобы исследовать начальный этап формирования ДН по механизму зарождения и расширения прямоугольных ПДП. Ранее этот механизм был использован для анализа критических условий начала релаксации напряжений несоответствия в сплошных сферически-симметричных наночастицах типа ядро–оболочка [41].

Предложенная схема была реализована в работе [37], в которой рассматривались следующие наноструктуры: сплошные композитные наночастицы и нанопроволоки типа ядро–оболочка (рис. 1, *a* и *c*), полые наночастицы и нанопроволоки типа ядро–оболочка (рис. 1, *b* и *d*) и плоские двух- и трехслойные нанопластины (рис. 1, *e* и *f*). Предполагалось, что в начальном когерентном состоянии все эти композитные наноструктуры свободны от дефектов кристаллической решетки и упруго деформированы из-за несоответствия параметров решетки. Согласно предложенной в [37] модели, это начальное напряженно-деформированное состояние может релаксировать путем зарождения ПДП на границе раздела между ядром (подложкой) и оболочкой (пленкой) или на свободной поверхности оболочки с последующим расширением либо в оболочку, либо в ядро. На начальной стадии зарождения эти ПДП имеют прямоугольную форму, которая впоследствии изменяется таким образом, чтобы ПДП могла распространяться вдоль границы раздела, формируя при этом на ней растущий сегмент ДН. Таким образом, на заключительной стадии процесса релаксации вокруг ядер наночастиц и в поперечных сечениях нанопроволок типа ядро–оболочка формируются замкнутые круговые петли ДН, а на границах раздела в продольных сечениях нанопроволок типа ядро–оболочка и в двух- и трехслойных наноструктурах образуются прямолинейные ДН. В работе [37] исследовалась только начальная стадия процесса релаксации, пока зародившаяся ПДП сохраняла форму прямоугольника. Там же приведены сведения об экспериментальных наблюдениях роли ПДП в релаксации напряжений несоответствия в различных гетероструктурах, из которых следует, что в настоящее время имеется несколько прямых экспериментальных свидетельств о релаксации напряжений несоответствия путем зарождения ПДП в плоских гетероструктурах, а также ряд прямых электронно-микроскопических наблюдений ДН в нанопроволоках и наночастицах типа ядро–оболочка, которые могли сформироваться таким же способом.

Заметим, что критические условия формирования конечных конфигураций ДН хорошо известны. В случае круговых петель ДН вокруг ядер наночастиц

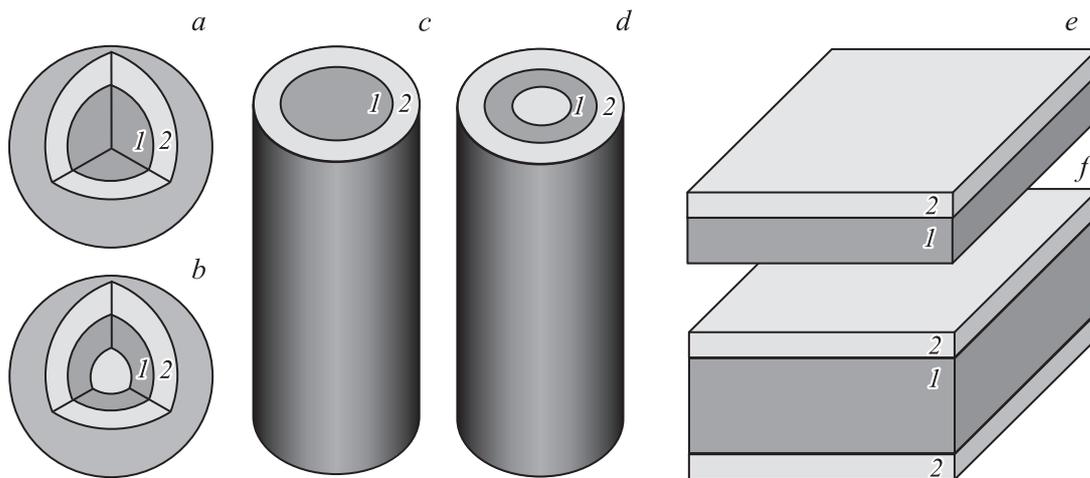


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемых наноструктур. 1 — ядро (подложка), 2 — оболочка (пленка). Показаны сплошные наночастица (a) и нанопроволока (c) типа ядро–оболочка, полые наночастица (b) и нанопроволока (d) типа ядро–оболочка, двух- (e) и трехслойная (f) пластины.

типа ядро–оболочка они были рассчитаны в работах [39,40,42,43], в остальных случаях см. ссылки в работе [37].

Цель настоящей работы — определить в рамках расчетной схемы [37] критические условия начала релаксации напряжений несоответствия в различных наноструктурах GaN–Ga₂O₃ и провести сравнительное исследование устойчивости этих наноструктур к зарождению в них ДН. Чтобы сохранить цельность изложения, сначала кратко рассмотрим основные положения теоретической модели [37], а затем результаты ее адаптации к системе GaN–Ga₂O₃.

2. Модель

Вернемся к рассмотрению композитных наноструктур, схематично показанных на рис. 1. В работе [37] предполагалось, что все эти наноструктуры упруго изотропны и однородны, причем толщина оболочки (в плоском случае пленки) существенно меньше радиуса ядра (в плоском случае подложки). Предполагалось также, что оболочки (пленки) и ядра (подложки) состоят из материалов с разными параметрами решеток a_1 и a_2 , и несоответствие решеток определяется параметром $f = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$. Для определенности принималось, что $a_1 > a_2$, так что $f > 0$.

Образование прямоугольной ПДП в любой из рассмотренных в работе [37] композитных наноструктур энергетически выгодно, если соответствующее изменение полной энергии системы ΔW окажется отрицательным. Это изменение энергии можно записать в общем виде

$$\Delta W = W_{\text{str}} + W_c + W_{\text{int}}, \quad (1)$$

где W_{str} — упругая энергия ПДП, W_c — энергия ее ядра, W_{int} — энергия упругого взаимодействия ПДП и

поля напряжений несоответствия σ_{ij}^f , действующего в данной наноструктуре. Для расчета первого и третьего слагаемых в формуле (1) использовалась классическая линейная теория упругости. При расчете W_{str} предполагалось, что толщина оболочки (пленки) h много меньше либо радиуса R сплошной наночастицы (нанопроволоки), либо толщины стенки H_w полой наночастицы (нанопроволоки), либо толщины H двух- или трехслойной наноструктуры: $h \ll (R, H_w, H)$. Это предположение позволяет использовать приближение, в котором ПДП расположена вблизи плоской свободной поверхности [37,41,45]. Энергия взаимодействия W_{int} рассчитывалась как работа по зарождению ПДП в поле напряжения несоответствия. Энергия ядра W_c оценивалась с помощью обычной аппроксимации [46].

С помощью найденных в [37] выражений для слагаемых в правой части равенства (1) были сделаны строгие аналитические расчеты изменения полной энергии системы ΔW , сопровождающего образование ПДП у свободной поверхности оболочки (пленки) и у ее границы с ядром (с подложкой). Рассматривались три характерные конфигурации прямоугольных ПДП: петли типа NI (normal to interface), вытянутые вдоль нормали к границе раздела, квадратные петли типа S (square) и петли типа AI (along interface), вытянутые вдоль границы раздела (рис. 2). При этом изучалось расширение ПДП от границы раздела в оболочку (пленку) (ПДП-1, рис. 2, a), со свободной поверхности в оболочку (пленку) (ПДП-2, рис. 2, b) и от границы раздела в ядро (подложку) (ПДП-3, рис. 2, c).

В работе [37] показано, что зарождение ПДП всех исследованных типов становится энергетически выгодным, если параметр несоответствия f превышает некоторое отвечающее каждому типу ПДП критическое значение f_c , которое зависит от размеров ядра (подложки) и оболочки (пленки), а также от формы ПДП. Это

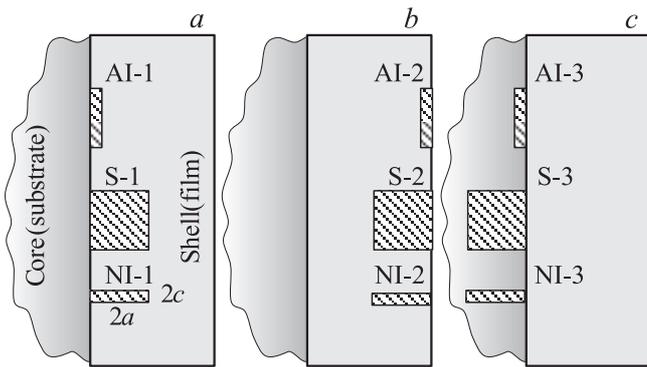


Рис. 2. Схематическое изображение прямоугольных ПДП. *a* — AI-1, S-1 и NI-1; *b* — AI-2, S-2 и NI-2; *c* — AI-3, S-3 и NI-3.

критическое несоответствие можно найти из уравнения $\Delta W = 0$, которое сразу дает

$$f_c = \frac{W_{\text{str}} + W_c}{W_{\text{int}}^*}, \quad (2)$$

где $W_{\text{int}}^* = -W_{\text{int}}/f$. По формуле (2) рассчитывались и сравнивались между собой критические параметры несоответствия f_c , которые характерны для разных форм и мест зарождения ПДП (рис. 2). Наименьшее из найденных таким образом значений f_c указывало на оптимальную форму ПДП и на наиболее вероятное место ее образования. Расчеты показали, что во всех рассмотренных наноструктурах энергетически выгоднее случай, когда ПДП вытянута вдоль границы (ПДП типа AI), причем предпочтительнее ее зарождение со свободной поверхности (ПДП типа AI-2). При этом зарождение ПДП типа S и NI выгоднее с границы раздела, чем со свободной поверхности. Критическое несоответствие для ПДП, зарождающихся в ядре (подложке), уменьшается с ростом толщины оболочки (пленки) h и с уменьшением внешнего радиуса наночастицы (нанопроволоки) R или толщины двухслойной пластины H . Критическое несоответствие для ПДП, зарождающихся в оболочке (пленке), наоборот, увеличивается с ростом h и уменьшением R или H .

Для определения наноструктур, наиболее устойчивых к образованию ПДП, были изучены зависимости критической толщины оболочки (пленки) h_c от параметра несоответствия f для наиболее выгодной конфигурации этих петель (ПДП типа AI-2). Формирование петли в наноструктуре возможно, если его параметры h_c и f попадают в область под соответствующей этой наноструктуре кривой [37]. Оказалось, что наиболее устойчивой к зарождению петель структурой является плоская двухслойная пластина, поскольку у нее эта область самая малая, что объясняется релаксацией напряжений несоответствия за счет изгиба пластины.

Чтобы определить предпочтительную форму ПДП и наиболее вероятные места их зарождения в разных

наноструктурах, была построена специальная таблица (см. табл. 1 в [37]), в ячейках которой были проставлены числа, отвечающие относительной „легкости зарождения“ соответствующей ПДП. Чем меньше это число, тем легче зарождение ПДП. Из этой таблицы следует, что зарождение ПДП в оболочках нанопроволок должно проходить легче, чем в оболочках наночастиц или в двухслойных пластинах. Зарождение ПДП в продольном сечении оболочек нанопроволок легче, чем в их поперечном сечении, а для ядер нанопроволок — наоборот. В целом, легче всего должны зарождаться ПДП типа AI-2 в трехслойной пластине, труднее всего — ПДП типа S-3 в поперечном сечении сплошных нанопроволок.

Таким образом, из всех рассмотренных в работе [37] наноструктур трехслойные нанопластины оказались наименее устойчивы к образованию ПДП. Полые наночастицы и нанопроволоки более устойчивы к появлению ПДП, чем сплошные. Самой устойчивой к образованию ПДП наноструктурой является двухслойная нанопластина.

3. Результаты для системы GaN—Ga₂O₃

Рассмотрим теперь, как можно использовать разработанный в [37] подход для анализа критических условий и предпочтительности зарождения различных конфигураций ПДП в разных композитных наноструктурах, содержащих β -Ga₂O₃ в качестве ядра (подложки) и GaN в качестве оболочки (пленки). Заметим, что все исследуемые наноструктуры либо представляют собой реально существующие объекты (см. раздел 1), либо могут быть получены на основе имеющихся компонентов. В частности, имеются примеры получения полых нанопроволок [47,48] и микрочастиц [49] β -Ga₂O₃, на которых с помощью азотирования можно вырастить оболочки GaN.

В настоящее время нет единого мнения относительно того, чему равен параметр несоответствия f в случае контакта монокристаллов β -Ga₂O₃ и GaN. Теоретическое определение этой величины затруднено тем, что данные материалы имеют разные по типу кристаллические решетки: моноклинную (β -Ga₂O₃) и гексагональную (GaN). Очевидно величина несоответствия f зависит от того, какие ориентационные соотношения реализуются на границе раздела между ними. Эксперименты по выращиванию слоев GaN на плоских подложках β -Ga₂O₃ дают величины $f \approx 0.026$ (2.6%) [8,9], 0.047 (4.7%) [10], 0.074 (7.4%) [18], 0.085 (8.5%) [50] и 0.101 (10.1%) [51]. В случае нанопроволок, состоящих из ядра GaN и оболочки β -Ga₂O₃, фиксировалась величина 0.036 (3.6%) [23].

Выберем из перечисленных данных три характерных значения: относительно малое — $f_1 \approx 0.026$, среднее — $f_2 \approx 0.047$, большое — $f_3 \approx 0.101$. Воспользуемся этими значениями для выяснения возможных сценариев релаксации напряжений несоответствия в

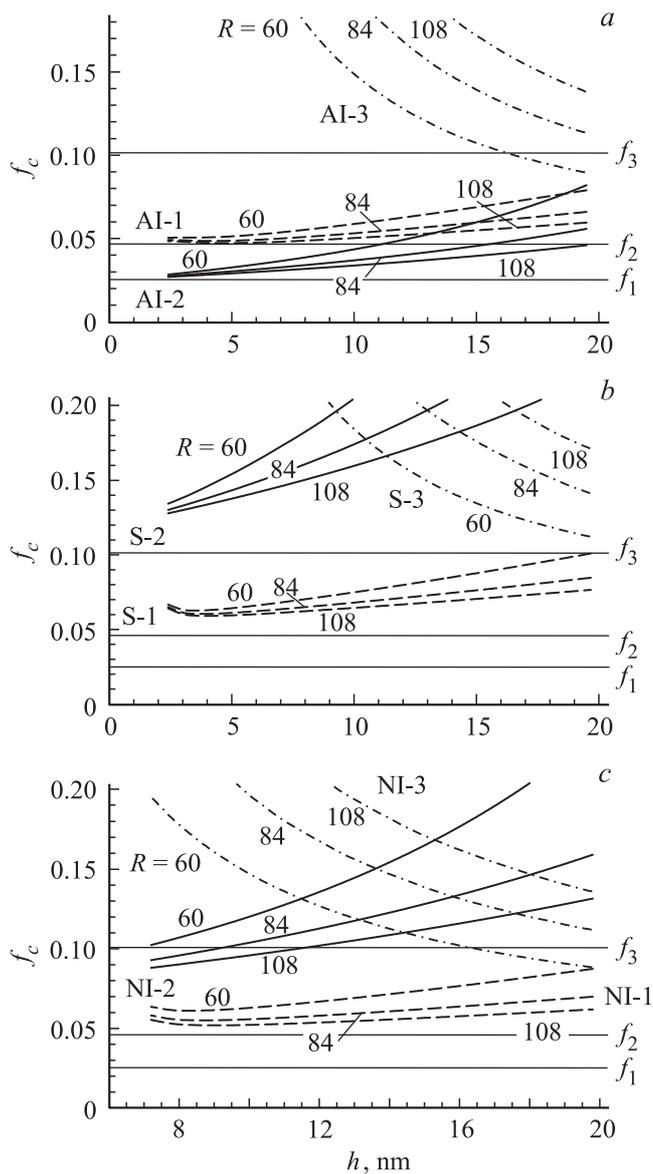


Рис. 3. Зависимости критического несоответствия f_c от толщины оболочки h для ПДП, зарождающихся в сплошных наночастицах типа ядро–оболочка: *a* — ПДП типа AI, $a/c = 0.2$, $c/b = 10$; *b* — ПДП типа S, $a/c = 1$, $c/b = 2$; *c* — ПДП типа NI, $a/c = 5$, $c/b = 2$. Величина вектора Бюргера ПДП $b = 0.3$ nm. Значения внешнего радиуса наночастицы R даны в нанометрах. Штриховыми линиями показаны кривые для петель типа 1, сплошными — для петель типа 2, штрихпунктирными — для петель типа 3. Тонкими горизонтальными прямыми показаны данные разных источников о величине параметра несоответствия в системе GaN/ β -Ga₂O₃.

композитных структурах, показанных на рис. 1, где в качестве материала 1 выступает β -Ga₂O₃, а в качестве материала 2 — GaN.

Как показано в работе [37], определять такие сценарии удобно с помощью зависимости f_c от толщины оболочки (пленки) h . Примеры этих зависимостей даны на рис. 3 (для сплошных наночастиц типа

ядро–оболочка), рис. 4 (для сплошных нанопроволок типа ядро–оболочка) и рис. 5 (для плоских двухслойных наноструктур). Подробное описание полученных кривых $f_c(h)$ содержится в работах [37,41]. Здесь ограничимся обсуждением их поведения применительно к системе GaN/ β -Ga₂O₃, которая представлена на рисунках тонкими горизонтальными прямыми, соответствующими значениям параметра несоответствия $f_1 = 0.026$, $f_2 = 0.047$ и $f_3 = 0.101$.

В случае сплошных наночастиц, состоящих из ядра β -Ga₂O₃ и оболочки GaN (рис. 3), взаимное расположение кривых $f_c(h)$ и прямых $f_c = f_i$ ($i = 1, 2, 3$), позволяет сделать следующие выводы.

1. Если ориентационное соотношение на гетерогранице GaN/ β -Ga₂O₃ таково, что несоответствие $f = f_1 = 0.026$, то ни один из рассматриваемых сценариев образования ПДП не реализуется: для этого несоответствие слишком мало для выбранных значений геометрических параметров системы h и R .

2. При $f = f_2 = 0.047$ возможно (энергетически выгодно) образование ПДП типа AI-2, если $h < 11, 15.5$ и 19.5 nm для $R = 60, 84$ и 108 nm соответственно.

3. При $f = f_3 = 0.101$ возможно образование ПДП типа AI-1, AI-2, S-1 и NI-1 при любых рассматриваемых значениях h и R , AI-3 при $h > 16$ nm для $R = 60$ nm, NI-2 при $h < 9.2$ и 11.7 nm для $R = 84$ и 108 nm соответственно и NI-3 при $h > 16.3$ nm для $R = 60$ nm.

4. Таким образом, при относительно малом значении несоответствия f в системе „оболочка GaN на сплошном ядре β -Ga₂O₃“ ПДП зарождаются не могут. При среднем значении f на свободной поверхности наночастицы могут зарождаются ПДП, вытянутые вдоль этой поверхности, если толщина оболочки GaN не превышает некоторого критического значения h_c , зависящего от R . При относительно большом значении f могут зарождаются ПДП разных типов, из которых наиболее предпочтительными являются те, которые зарождаются при любых h и R на поверхности оболочки и вытянуты вдоль этой поверхности.

В случае сплошных нанопроволок, состоящих из ядра β -Ga₂O₃ и оболочки GaN, рассмотрение удобно проводить отдельно для зарождения ПДП в центральном продольном (рис. 4, *a–c*) и в поперечном (рис. 4, *d–f*) сечениях проволоки.

О центральном продольном сечении можно сказать следующее.

1. При $f = f_1 = 0.026$ возможно образование ПДП типа AI-2, если $h < 5.3, 7.5$ и 9.7 nm для $R = 60, 84$ и 108 nm соответственно.

2. При $f = f_2 = 0.047$ возможно образование ПДП типа AI-1 при $h < 11.3, 17.1$ и 21.5 nm для $R = 60, 84$ и 108 nm соответственно и AI-2 при $h < 17.4$ nm для $R = 60$ nm и при любых h (в изучаемом диапазоне от 2 до 20 nm) для $R = 84$ и 108 nm.

3. При $f = f_3 = 0.101$ возможно образование ПДП типа AI-1, AI-2, S-1 и NI-1 при любых рассматриваемых значениях h и R ; S-2 при $h < 3, 4.2$ и 5.4 nm для

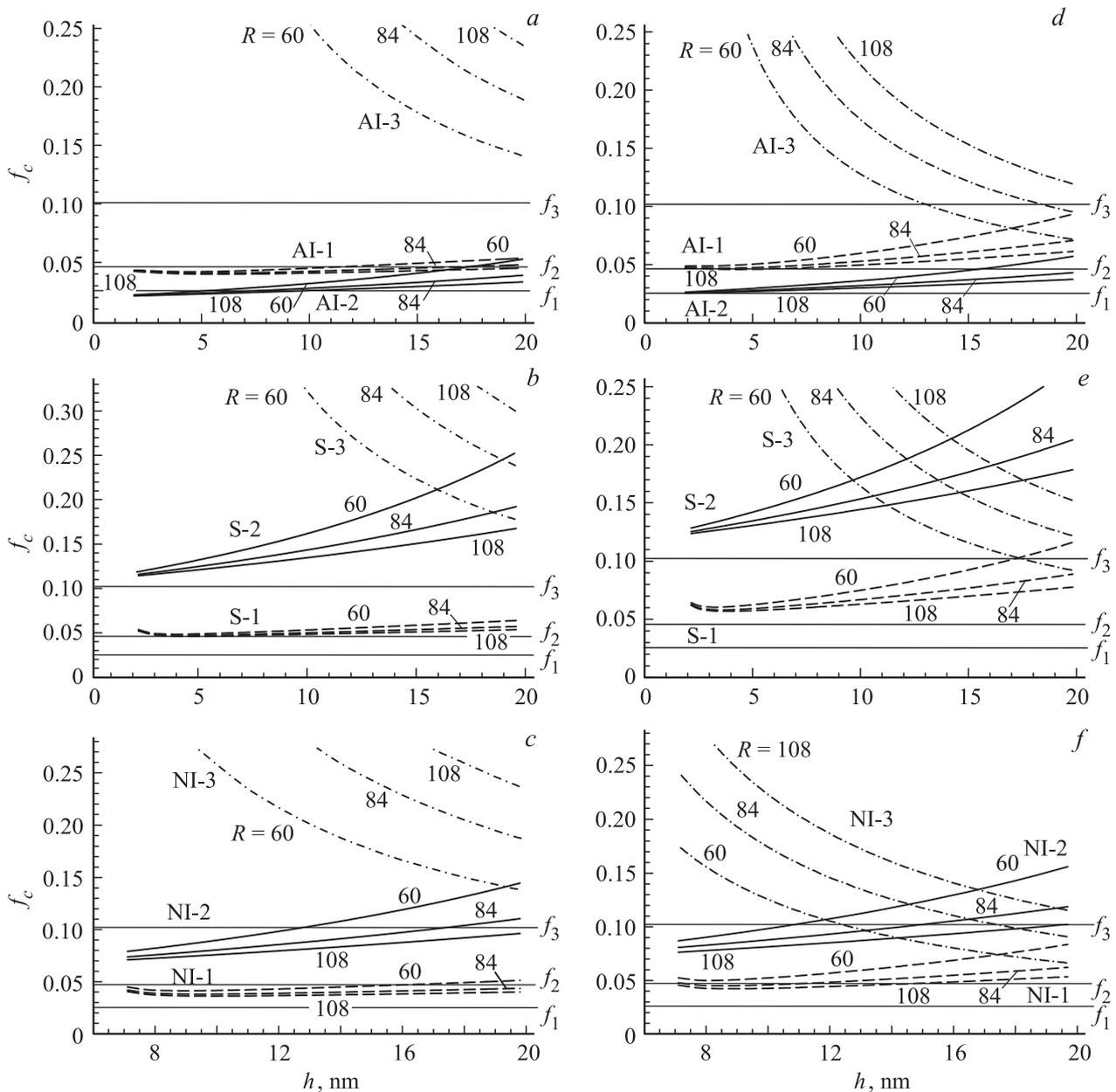


Рис. 4. Зависимости критического несоответствия f_c от толщины оболочки h для ПДП, зарождающихся в продольном (a–c) и поперечном (d–f) сечении сплошной композитной нанопроволоки типа ядро–оболочка: a, d — ПДП типа AI, $a/c = 0.2$, $c/b = 10$; b, e — ПДП типа S, $a/c = 1$, $c/b = 2$; c, f — ПДП типа NI, $a/c = 5$, $c/b = 2$. Величина вектора Бюргерса ПДП $b = 0.3$ nm. Значения внешнего радиуса нанопроволоки R даны в нанометрах. Обозначение линий то же, что на рис. 3.

$R = 60, 84$ и 108 nm соответственно; NI-2 при $h < 12.8$ и 17.4 nm для $R = 60$ и 84 nm соответственно, а также при любом h для $R = 108$ nm.

4. Таким образом, при относительно малом значении несоответствия f в системе „оболочка GaN на сплошном ядре β -Ga₂O₃“ на свободной поверхности нанопроволоки в ее центральном продольном сечении могут зарождаться ПДП, вытянутые вдоль этой поверхности, если $h < h_c(R)$. При среднем значении f на границе раздела GaN/ β -Ga₂O₃ и на свободной поверхности нанопроволоки могут зарождаться ПДП, вытянутые

вдоль этой поверхности, либо при $h < h_c(R)$, либо при любом h (в зависимости от R и места зарождения). При относительно большом значении f могут зарождаться ПДП разных типов, из которых наиболее предпочтительными являются те, которые зарождаются при любых h и R на поверхности оболочки и вытянуты вдоль этой поверхности.

Для поперечного сечения (рис. 4, d–f) можно сделать следующие заключения.

1. При $f = f_1 = 0.026$ не реализуется ни один из рассматриваемых сценариев образования ПДП.

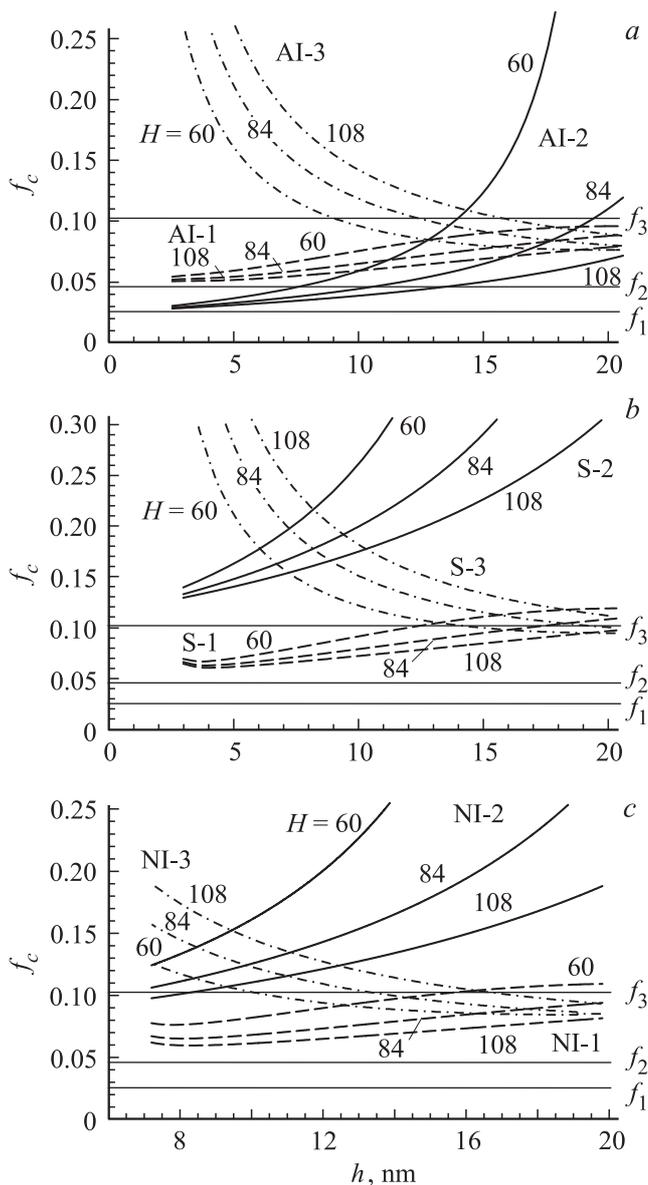


Рис. 5. Зависимости критического несоответствия f_c от толщины пленки h для ПДП, зарождающихся в двухслойной пластине при разных толщинах H (в нм). *a* — ПДП типа AI, $a/c = 0.2$, $c/b = 10$; *b* — ПДП типа S, $a/c = 1$, $c/b = 2$; *c* — ПДП типа NI, $a/c = 5$, $c/b = 2$. Величина вектора Бюргера ПДП $b = 0.3$ нм. Обозначение линий то же, что на рис. 3.

2. При $f = f_2 = 0.047$ возможно образование ПДП типа AI-2 при $h < 15.5$ нм для $R = 60$ нм и при любых h (от 2 до 20 нм) для $R = 84$ и 108 нм и NI-1 при $7.6 < h < 11.1$ нм и $h < 14.8$ нм для $R = 84$ и 108 нм соответственно.

3. При $f = f_3 = 0.101$ возможно образование ПДП типа AI-1, AI-2 и NI-1 при любых рассматриваемых значениях h и R ; AI-3 при $h > 13.0$ и 18.4 нм для $R = 60$ и 84 нм соответственно; S-1 при $h < 17.2$ нм для $R = 60$ нм и при любых h (от 2 до 20 нм) для $R = 84$ и 108 нм; S-3 при $h > 17.4$ нм для $R = 60$ нм;

NI-2 при $h < 10.8$, 15.0 и 19.6 нм для $R = 60$, 84 и 108 нм; NI-3 при $h > 12.4$ и 17.4 нм для $R = 60$ и 84 нм соответственно.

4. Таким образом, при относительно малом значении несоответствия f в поперечном сечении нанопроволоки типа „оболочка GaN на сплошном ядре $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ “ ПДП зарождаются не могут. При среднем значении f на свободной поверхности нанопроволоки могут зарождаются ПДП, вытянутые вдоль этой поверхности, либо при $h < h_c(R)$, либо при любом h (в зависимости от R), а на границе раздела GaN/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ могут зарождаются и расширяться в оболочку ПДП, вытянутые вдоль нормали к этой границе, если h лежит в определенном интервале значений в зависимости от R . При относительно большом значении f могут зарождаются ПДП разных типов, из которых наиболее предпочтительными являются те, которые зарождаются при любых h и R на поверхности оболочки и вытянуты вдоль этой поверхности.

В случае плоских двухслойных наноструктур толщиной H , состоящих из относительно толстой подложки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ толщиной h_s и относительно тонкой пленки GaN толщиной h , взаимное расположение кривых $f_c(h)$ и прямых $f_c = f_i$ ($i = 1, 2, 3$) (рис. 5) позволяет сделать следующие выводы.

1. При $f = f_1 = 0.026$ не реализуется ни один из рассматриваемых сценариев образования ПДП.

2. При $f = f_2 = 0.047$ возможно образование ПДП типа AI-2 при $h < 7.6$, 10.6 и 13.4 нм для $H = 60$, 84 и 108 нм соответственно.

3. При $f = f_3 = 0.101$ возможно образование ПДП типа AI-1 при любых рассматриваемых значениях h и H ; AI-2 при $h < 14.0$ и 19.4 нм для $H = 60$ и 84 нм соответственно и при любых h для $H = 108$ нм; AI-3 при $h > 9.0$, 12.3 и 15.8 нм для $H = 60$, 84 и 108 нм соответственно; S-1 при $h < 12.5$ и 17.4 нм для $H = 60$ и 84 нм соответственно и при любых h для $H = 108$ нм; S-3 при $h > 14.2$ и 19.3 нм для $H = 60$ и 84 нм соответственно; NI-1 при $h < 12.5$ и 18.9 нм для $H = 60$ и 84 нм соответственно и при любых h для $H = 108$ нм; NI-3 при $h > 12.6$ и 16.4 нм для $H = 60$ и 84 нм соответственно.

4. Таким образом, при относительно малом значении несоответствия f в плоской двухслойной наноструктуре „тонкая пленка GaN на толстой подложке $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ “ ПДП зарождаются не могут. При среднем значении f на свободной поверхности пленки могут зарождаются ПДП, вытянутые вдоль этой поверхности, если $h < h_c(R)$. При относительно большом значении f могут зарождаются ПДП разных типов, из которых наиболее предпочтительными при относительно малых h являются те, которые зарождаются на поверхности пленки GaN и вытянуты вдоль этой поверхности, а при больших h — те, которые зарождаются на границе GaN/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, имеют вытянутую вдоль границы форму и распространяются в подложку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Суммируя результаты, приведенные на рис. 3–5, можно заключить, что при малых толщинах оболочки (пленки) GaN наиболее предпочтительны ПДП типа

AI-2, зарождающиеся на свободной поверхности GaN и вытянутые вдоль нее. Аналогичный анализ был проведен для полых наночастиц и нанопроволок типа оболочка (пленка) GaN на ядре (подложке) β -Ga₂O₃, а также для плоских трехслойных наноструктур GaN/ β -Ga₂O₃/GaN. Качественные результаты оказались теми же (здесь они не приводятся). Это означает, что зарождение ПДП типа AI-2 может рассматриваться как основной механизм релаксации напряжений несоответствия с помощью ПДП на начальном этапе выращивания таких композитных наноструктур. Используя этот вывод, можно сравнить между собой критические значения параметра несоответствия f_c , рассчитанные для каждой из этих наноструктур, и определить, какая из них наиболее устойчива к образованию ПДП, а какая — наименее устойчива. Заметим, однако, что для практики выращивания композитных наноструктур различной архитектуры целесообразнее использовать критические значения толщины оболочки (пленки) h_c , поскольку этот параметр обычно гораздо проще контролировать, чем параметр несоответствия f , который задается структурой и ориентационными соотношениями контактирующих материалов.

Рассмотрим критическую толщину оболочки (пленки) h_c , которая определяется здесь как максимальная толщина оболочки (пленки), при которой ПДП типа AI-2 еще могут зародиться при заданном значении параметра несоответствия f . Практический смысл определения такой критической толщины h_c состоит в том, что она показывает толщину оболочки (пленки), которую нужно нарастить на ядре (подложке), чтобы гарантировать, что ПДП уже не сможет зародиться на поверхности этой оболочки (пленки). Как видно, определяемая таким образом критическая толщина h_c противоположна по смыслу обычно определяемой критической толщине пленки, при которой становится энергетически выгодным зарождение дислокаций несоответствия в плоской гетероструктуре [33–36].

Критическую толщину h_c оболочки (пленки) можно найти численно с помощью уравнения $\Delta W = 0$ [37]. Чтобы сравнивать результаты, полученные для разных композитных наноструктур (рис. 1), фиксируем внутренний (R_0) и внешний (R_1) радиусы ядра наночастицы или нанопроволоки, а также толщины подложек плоских двух- (h_s) и трехслойных (H_s) наноструктур. На рис. 6 показаны зависимости $h_c(f)$ для наноструктур с параметрами $R_0 = 0$ (сплошные наночастицы и нанопроволоки) и 15 nm (полые наночастицы и нанопроволоки), $R_1 = h_s = 24$ nm и $H_s = 48$ nm, построенные для наиболее вероятного случая зарождения ПДП типа AI-2 с размерами $a/c = 0.2$ и $c/b = 10$ при $b = 0.3$ nm. По сути рис. 6 воспроизводит рис. 9 работы [37], на который теперь нанесены тонкие вертикальные прямые, отвечающие использованному выше данным разным источникам о величине параметра несоответствия в системе GaN/ β -Ga₂O₃. Как уже отмечалось, зарождение ПДП в конкретной наноструктуре энергетически

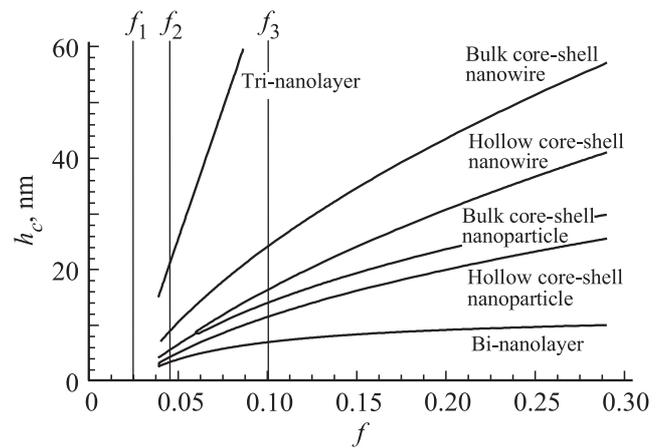


Рис. 6. Зависимость критической толщины оболочки (пленки) h_c от параметра несоответствия f в случае зарождения ПДП типа AI-2 при $a/c = 0.2$, $c/b = 10$ и $b = 0.3$ nm в различных композитных наноструктурах с характерными размерами $R_0 = 15$ nm, $R_1 = h_s = 24$ nm, $H_s = 48$ nm. Тонкими вертикальными прямыми показаны данные разных источников о величине параметра несоответствия в системе GaN/ β -Ga₂O₃.

выгодно в той области пространства (h_c, f) , которая лежит под соответствующей этой наноструктуре кривой $h_c(f)$.

Как видно из рис. 6, при относительно малом значении параметра несоответствия $f = f_1 = 0.026$ ни в одной из рассматриваемых композитных наноструктур не возможно зарождение ПДП при заданных размерах ядра или подложки. Такое несоответствие просто слишком мало, чтобы вызвать в оболочке (пленке) GaN напряжения несоответствия, необходимые для образования ПДП.

При среднем значении параметра несоответствия $f = f_2 = 0.047$ зарождение ПДП возможно во всех исследуемых наноструктурах, только если толщина оболочки (пленки) GaN будет достаточно малой: $h < h_c(f = f_2)$. Например, в случае двухслойной пластины GaN/ β -Ga₂O₃ толщина пленки GaN не должна превышать 3.4 nm, в случае полый наночастицы GaN/ β -Ga₂O₃ толщина оболочки GaN не должна превышать 4.2 nm, в случае сплошной наночастицы или полый нанопроволоки GaN/ β -Ga₂O₃ — 5.6 nm, в случае сплошной нанопроволоки GaN/ β -Ga₂O₃ — 9.0 nm, в случае трехслойной пластины GaN/ β -Ga₂O₃/GaN толщина пленки GaN не должна превышать 21.1 nm.

При относительно большом значении параметра несоответствия $f = f_3 = 0.101$ зарождение ПДП также возможно во всех исследуемых наноструктурах, причем уже в значительно более толстых оболочках (пленках) GaN: при $h < h_c(f = f_3)$. Так, в случае двухслойной пластины GaN/ β -Ga₂O₃ толщина пленки GaN не должна превышать 6.9 nm, в случае полый наночастицы GaN/ β -Ga₂O₃ толщина оболочки GaN не должна превышать 11.6 nm, в случае сплошной наночастицы GaN/ β -Ga₂O₃ — 14.0 nm, в случае полый нанопроволоки

Критическая толщина h_c (nm) оболочки (пленки) в наноструктуре GaN–Ga₂O₃

Тип структуры	Параметр несоответствия f , %		
	2.6	4.7	10.1
Плоская двухслойная пластина GaN/ β -Ga ₂ O ₃	0	3.4	6.9
Полая наночастица типа ядро–оболочка GaN/ β -Ga ₂ O ₃	0	4.2	11.6
Сплошная наночастица типа ядро–оболочка GaN/ β -Ga ₂ O ₃	0	5.6	14.0
Полая нанопроволока типа ядро–оболочка GaN/ β -Ga ₂ O ₃	0	5.6	16.4
Сплошная нанопроволока типа ядро–оболочка GaN/ β -Ga ₂ O ₃	0	9.0	22.2
Плоская трехслойная пластина GaN/ β -Ga ₂ O ₃ /GaN	0	21.1	72.7

GaN/ β -Ga₂O₃ — 16.4 nm, в случае сплошной нанопроволоки GaN/ β -Ga₂O₃ — 22.2 nm, в случае трехслойной пластины GaN/ β -Ga₂O₃/GaN толщина пленки GaN не должна превышать 72.7 nm.

Полученные оценки критических толщин для наглядности сведены в таблицу.

Таким образом, наиболее устойчивой к образованию ПДП наноструктурой является плоская двухслойная пластина, что объясняется ее изгибом как альтернативным способом релаксации напряжений несоответствия, а наименее устойчивой — плоская трехслойная пластина, симметрия которой исключает такой изгиб. Сравнивая плоскую трехслойную пластину и сплошные наночастицы и нанопроволоки, можно показать [37], что при одинаковых толщинах пленок и оболочек и при выполнении условия $2R_1 = H_s$ напряжения несоответствия в оболочке наночастицы ниже, чем напряжения несоответствия в оболочке нанопроволоки, которые в свою очередь ниже, чем в пленках. Отсюда — большая устойчивость нанопроволок, еще большая — наночастиц. Дальнейшее снижение напряжений несоответствия в оболочках наночастиц и нанопроволок достигается при образовании в их ядрах полостей [43]. Чем больше полость в ядре, тем ниже напряжения в оболочке наночастицы или нанопроволоки и тем менее вероятно зарождение в оболочке ПДП. Если исключить из сравнения релаксирующую за счет изгиба плоскую двухслойную пластину, то наиболее устойчивой к образованию ПДП наноструктурой станет наночастица с полым ядром.

4. Заключение

Представлена теоретическая модель начальной стадии релаксации напряжений несоответствия путем зарождения прямоугольных призматических дислокационных петель в модельных композитных наноструктурах, представляющих собой сферические или цилиндрические оболочки GaN, выращенные на сплошных или полых ядрах β -Ga₂O₃, а также плоские тонкие пленки GaN на подложках β -Ga₂O₃. В условиях отсутствия в литературе единого мнения о величине решеточного несоответствия между монокристаллами GaN и β -Ga₂O₃

расчеты проводились для трех оценок этого несоответствия: 2.6, 4.7 и 10.1%. Исследованы три характерные конфигурации ПДП: петли типа AI, вытянутые вдоль границы раздела GaN/ β -Ga₂O₃, квадратные петли типа S и петли типа NI, вытянутые вдоль нормали к границе раздела GaN/ β -Ga₂O₃. При этом изучалось расширение ПДП от границы раздела в оболочку (пленку) GaN, со свободной поверхности в оболочку (пленку) GaN и от границы раздела в ядро (подложку) β -Ga₂O₃. Показано, что при наименьшей известной оценке решеточного несоответствия (2.6%) в некоторых из рассмотренных наноструктур не могут зародиться никакие ПДП. Если же зарождение ПДП возможно, то во всех рассмотренных наноструктурах энергетически выгоднее случай, когда ПДП вытянуты вдоль границ GaN/ β -Ga₂O₃, причем предпочтительнее их зарождение со свободной поверхности GaN.

Для определения наноструктур типа GaN/ β -Ga₂O₃, наиболее и наименее устойчивых к образованию ПДП, были использованы полученные ранее в [37] зависимости критической толщины оболочки (пленки) от решеточного несоответствия для наиболее выгодной конфигурации этих петель — ПДП типа AI, зародившихся со свободной поверхности оболочки (пленки). Наноструктурой, наиболее устойчивой к зарождению петель, оказалась плоская двухслойная пластина GaN/ β -Ga₂O₃, что объясняется действием альтернативного механизма релаксации напряжений несоответствия за счет изгиба пластины. Наименее устойчивой наноструктурой оказалась плоская трехслойная пластина GaN/ β -Ga₂O₃/GaN, в которой пленки GaN имеют одинаковую толщину и отсутствует изгиб пластины как целого. Для всех исследованных наноструктур и трех использованных оценок решеточного несоответствия (2.6, 4.7 и 10.1%) выполнены расчеты критических толщин h_c оболочки (пленки) GaN, которые необходимо превысить при выращивании этих оболочек (пленок), чтобы избежать образования в них ПДП. Показано, что при несоответствии 2.6% для всех рассмотренных наноструктур $h_c = 0$, а при несоответствиях 4.7 и 10.1% критические толщины оболочек (пленок) растут соответственно от 3.4 и 6.9 nm для плоских двухслойных пластин GaN/ β -Ga₂O₃ до 21.1 и 72.7 nm для плоских трехслойных пластин GaN/ β -Ga₂O₃/GaN.

Список литературы

- [1] J. Millán, P. Godignon, X. Perpiñà, A. Pérez-Tomás, J. Rebollo. *IEEE Trans. Power Electron.* **29**, 2155 (2014).
- [2] L.Y. Kuritzky, J.S. Speck. *MRS Commun.* **5**, 463 (2015).
- [3] Z. Alaie, S. Mohammad Nejad, M.H. Yousefi. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **29**, 16 (2015).
- [4] S. Fujita. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 030 101 (2015).
- [5] S. Kumar, R. Singh. *Phys. Status Solidi (RRL)* **7**, 781 (2013).
- [6] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi. *Phys. Status Solidi A* **211**, 21 (2014).
- [7] W. Tian, H. Lu, L. Li. *Nano Res.* **8**, 382 (2015).
- [8] E.G. Villora, K. Shimamura, K. Aoki, K. Kitamura. *Thin Solid Films* **500**, 209 (2006).
- [9] E.G. Villora, K. Shimamura, K. Kitamura, K. Aoki, T. Ujiie. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 234 102 (2007).
- [10] M.M. Muhammed, M. Peres, Y. Yamashita, Y. Morishima, S. Sato, N. Franco, K. Lorenz, A. Kuramata, I.S. Roqan. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 042 112 (2014).
- [11] K. Shimamura, E.G. Villora, K. Domen, K. Yui, K. Aoki, N. Ichinose. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L7 (2005).
- [12] S. Ohira, N. Suzuki, H. Minami, K. Takahashi, T. Araki, Y. Nanishi. *Phys. Status Solidi C* **4**, 2306 (2007).
- [13] Z.L. Xie, R. Zhang, C.T. Xia, X.Q. Xiu, P. Han, B. Liu, H. Zhao, R.L. Jiang, Y. Shi, Y.D. Zheng. *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2185 (2008).
- [14] S. Ito, K. Takeda, K. Nagata, H. Aoshima, K. Takehara, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, H. Amano. *Phys. Status Solidi C* **9**, 519 (2012).
- [15] K. Kachel, M. Korytov, D. Gogova, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Zwierz, D. Siche, S. Golka, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, R. Fornari. *CrystEngComm* **14**, 8536 (2012).
- [16] V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, V.N. Maslov, A.A. Golovatenko, V.M. Krymov, S.I. Stepanov, N.K. Zhumashev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. *Mater. Phys. Mech.* **22**, 59 (2015).
- [17] R. Korbutowicz, J. Wnęk, P. Panachuda, J. Serafińczuk, R. Srnanek. *Opt. Appl.* **XLIII**, 73 (2013).
- [18] H.H. Hsueh, S.L. Ou, D.S. Wu, R.H. Horng. *Vacuum* **118**, 8 (2015).
- [19] H.S. Oon, K.Y. Cheong. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **16**, 1217 (2013).
- [20] S. Nakagomi, T. Sato, Y. Takahashi, Y. Kokubun. *Sensors and Actuators A* **232**, 208 (2015).
- [21] C. Tang, Y. Bando, Z. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3177 (2003).
- [22] J.H. Choi, M.H. Ham, W. Lee, J.M. Myoung. *Solid State Commun.* **142**, 437 (2007).
- [23] S. Lee, M.H. Ham, J.M. Myoung, W. Lee. *Acta Mater.* **58**, 4714 (2010).
- [24] L.W. Chang, J.H. Chang, J.W. Yeh, H.N. Lin, H.C. Shih. *AIP Adv.* **1**, 032 114 (2011).
- [25] Y.K. Lee, H. Medina, P.W. Chiu. *J. Vac. Sci. Technol. B* **30**, 011 802 (2012).
- [26] J.W. Yu, P.C. Yeh, S.L. Wang, Y.R. Wu, M.H. Mao, H.H. Lin, L.H. Peng. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 183 501 (2012).
- [27] C.K. Li, P.C. Yeh, J.W. Yu, L.H. Peng, Y.R. Wu. *J. Appl. Phys.* **114**, 163 706 (2013).
- [28] J. Miao, C.C. Chen, C. Song, Y. Nishino, Y. Kohmura, T. Ishikawa, D. Ramunno-Johnson, T.K. Lee, S.H. Risbud. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 215 503 (2006).
- [29] H. Xiao, H. Pei, W. Hu, B. Jiang, Y. Qiu. *Mater. Lett.* **64**, 2399 (2010).
- [30] J.Q. Ning, S.J. Xu, P.W. Wang, Y.P. Song, D.P. Yu, Y.Y. Shan, S.T. Lee, H. Yang. *Mater. Charact.* **73**, 153 (2012).
- [31] H.D. Xiao, H.L. Ma, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, J. Ma, F.J. Zong, W.R. Hu. *Mater. Lett.* **59**, 4041 (2005).
- [32] P. Sahoo, J. Basu, S. Dhara, H.C. Fang, C.P. Liu, T.R. Ravindran, S. Dash, A.K. Tyagi. *J. Mater. Sci.* **47**, 3447 (2012).
- [33] J.W. Matthews, In: *Dislocations in Solids* / Ed. F.R.N. Nabarro. North-Holland, Amsterdam (1979). V. 2. P. 461.
- [34] Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. *Наук. думка, Киев* (1983). 304 с.
- [35] M.Yu. Gutkin, A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov. *Mater. Sci. Eng. A* **164**, 433 (1993).
- [36] L.B. Freund, S. Suresh. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge University Press (2004). 820 p.
- [37] M.Yu. Gutkin, A.M. Smirnov. *Acta Mater.* **88**, 91 (2015).
- [38] L.I. Trusov, M.Yu. Tanakov, V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov. *J. Cryst. Growth* **114**, 133 (1991).
- [39] M.Yu. Gutkin. *Int. J. Eng. Sci.* **61**, 59 (2012).
- [40] M.Yu. Gutkin. *Nanomater. Energy* **2**, 180 (2013).
- [41] М.Ю. Гуткин, А.М. Смирнов. *ФТТ* **56**, 703 (2014).
- [42] М.Ю. Гуткин, А.Л. Колесникова, С.А. Красницкий, А.Е. Романов. *ФТТ* **56**, 695 (2014).
- [43] M.Yu. Gutkin, A.L. Kolesnikova, S.A. Krasnitckii, A.E. Romanov, A.G. Shalkovskii. *Scripta Mater.* **83**, 1 (2014).
- [44] A.L. Kolesnikova, M.Yu. Gutkin, S.A. Krasnitckii, A.E. Romanov. *Int. J. Solids Struct.* **50**, 1839 (2013).
- [45] М.Ю. Гуткин, С.А. Красницкий, А.М. Смирнов, А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. *ФТТ* **57**, 1158 (2015).
- [46] Дж. Хирт, И. Лоте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, М., (1972). 600 с.
- [47] B. Cheng, E.T. Samulski. *J. Mater. Chem.* **11**, 2901 (2001).
- [48] J. Hu, Q. Li, J. Zhan, Y. Jiao, Z. Liu, S.P. Ringer, Y. Bando, D. Golberg. *ACS Nano* **2**, 107 (2008).
- [49] G. Guzmán-Navarro, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela-Benavides, D. Maestre. *J. Appl. Phys.* **110**, 034 315 (2011).
- [50] T.Y. Tsai, S.L. Ou, M.T. Hung, D.S. Wu, R.H. Horng. *J. Electrochem. Soc.* **158**, H1172 (2011).
- [51] Ga₂O₃ Technical Data. Tamura Corporation (2014); <http://www.tamura-ss.co.jp/en/index.html>.