

05.3;08.2

## Роль упругих напряжений при формировании нитридных нитевидных нанокристаллов с кубической кристаллической структурой

© Н.В. Сибирев<sup>1</sup>, Ю.С. Бердников<sup>1</sup>, В.Н. Сибирев<sup>2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: NickSibirev@corp.ifmo.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2019 г.

В окончательной редакции 20 июня 2019 г.

Принято к публикации 4 июля 2019 г.

Предложено новое теоретическое объяснение роста нитридных нитевидных нанокристаллов в метастабильной кубической кристаллической фазе (сфалерит). Показано, что учет упругих напряжений позволяет объяснить рост монокристаллических нитридных нитевидных нанокристаллов с кубической кристаллической решеткой. Описана возможность роста нитевидных нанокристаллов GaN в метастабильной фазе на подложках сапфира.

**Ключевые слова:** политипы, нитевидные нанокристаллы, нитриды, сфалерит, цинковая обманка.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.20.48393.17939

Сингония кристаллической структуры является одной из основных характеристик материала, во многом определяющей такие свойства, как симметрия, ширина запрещенной зоны, уровень Ферми, поверхностные энергии, модуль упругости и плотность. В полупроводниках групп III–V наиболее часто встречается два вида кристаллической структуры: гранецентрированная кубическая решетка сфалерита (ZB) и гексагональная решетка вюрцита (WZ) [1–3]. Наиболее устойчивой кристаллической фазой для большинства III–V-соединений арсенидов, антимонидов и фосфидов является форма сфалерита, а для большинства нитридов — форма вюрцита [1,2]. В то же время почти для всех соединений групп III–V экспериментально была показана возможность роста нитевидных нанокристаллов (ННК) в обеих кристаллических фазах при соответствующем выборе условий эпитаксиального процесса [2–4]. Арсенидные и фосфидные ННК в метастабильной фазе WZ формируются благодаря поверхностной энергии боковых граней WZ, меньшей, чем для ZB [2,3]. Данный подход тем не менее неприменим в случае нитридных ННК, для которых фаза WZ является стабильной [1] и тоже обладает меньшей поверхностной энергией [2]. Таким образом, вопрос стабилизации кубической фазы в нитридных ННК остается актуальным. При этом нитриды в метастабильной фазе ZB обладают рядом преимуществ по сравнению со структурами в стабильной фазе WZ [5–7], а работы, в которых наблюдается рост ННК GaN в метастабильной кубической фазе, не единичны [5,7–10].

В настоящей работе исследуется стабилизация роста нитридных ННК в метастабильной фазе за счет упругих напряжений на границе ННК–зародыш нового слоя. Считается, что упругая энергия создает дополнительный барьер для нуклеации нового слоя ННК [11,12], и,

как показано далее, в некоторых случаях барьер для формирования метастабильной фазы оказывается ниже, чем для стабильной. При этом очевидно, что дополнительный барьер упругой энергии не возникает, если фазы ННК и зародыша нового моно слоя совпадают, а значит, формирование метастабильной фазы на поверхности стабильной маловероятно. Поэтому далее исследуются как возможность стабилизации кубической фазы, так и условия начала роста нитридных ННК в фазе ZB.

В первую очередь, следуя работам [11,12], представим упругую энергию, связанную с рассогласованием решеток ННК и зародыша, в виде

$$W = \varepsilon^2 \frac{1}{1-\nu} E \Omega, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — несоответствие решетки,  $E$  — модуль Юнга (вдоль [111] в случае ZB или вдоль [0001] в случае WZ), а  $\Omega$  — объем на пару атомов III и V групп,  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Далее рассчитаем барьер энергии для образования стабильной фазы WZ на поверхности метастабильной фазы ZB нитрида. Рассогласование решеток ZB и WZ в ННК рассчитывается по формуле  $\varepsilon = (a_{ZB} - \sqrt{2}a_{WZ})/a_{ZB}$ , так как рост ННК происходит в направлении (111) решетки ZB или в направлении (0001) решетки WZ. Здесь  $a_{ZB}$  — постоянная решетки ZB,  $a_{WZ}$  — постоянная решетки WZ поперек оптической оси. Постоянные решетки WZ и ZB были взяты из справочника Landolt–Börnstein [13], а полученные значения барьера упругой энергии приведены в таблице.

В предположении, что рост ННК в кубической фазе уже начался, сравним значения барьера упругой энергии и разности энергий образования  $\psi$  нитридов с кристаллической решеткой WZ и ZB из работ [1,2], которые

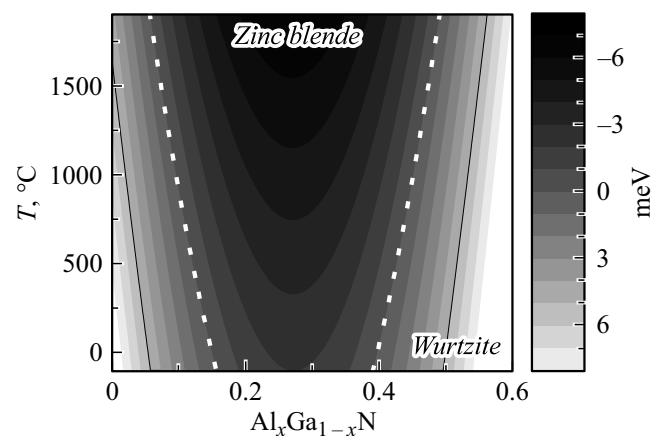
Значения разности энергий образования стабильной и метастабильной фазы ( $\psi$ ) и барьеров упругих энергий ( $W$ ), рассчитанные для нитридных ННК

ННК	Постоянная решетки, Å		$\epsilon$ , %	$\Omega$ , Å <sup>3</sup>	$E$ , GPa	$\nu$	$W$ , meV	$\psi$ , meV
	$a_{ZB}$	$a_{WZ}$						
AlN	4.32–4.41	3.07–3.11	0–1.8	20	354	0.18	0–17.8	13.4–18
GaN	4.46–4.59	3.07–3.19	0–5.4	23	356	0.2	0–197	9.9–12.7
InN	4.96–5.04	3.54–3.55	0–1.2	31	82	0.4	0–3.9	11.4–15.5

также приведены в таблице. Легко видеть, что для InN термодинамически выгодно образование зародыша стабильной фазы даже на поверхности метастабильной фазы ZB. Для AlN рост ННК в метастабильной фазе маловероятен, поскольку разность энергий образования и барьер упругих энергий почти одинаковы. Напротив, наши расчеты свидетельствуют о том, что рост ННК GaN в фазе ZB может продолжаться неограниченно долго, так как барьер упругих энергий превосходит разность энергий образования.

Далее рассмотрим причины, по которым нитридный ННК мог начать расти в фазе ZB. Для объемного GaN известны две причины образования фазы ZB: рост на подложках материалов с кубической решеткой [6] и  $p$ -легирование [14]. Обе причины имеют место и при росте ННК: легирование Mg [10,15], рост на подложке GaAs [9]. Помимо этого в ряде работ упоминается, что, возможно, катализатор меняет кристаллическую фазу ННК на метастабильную [5,7].

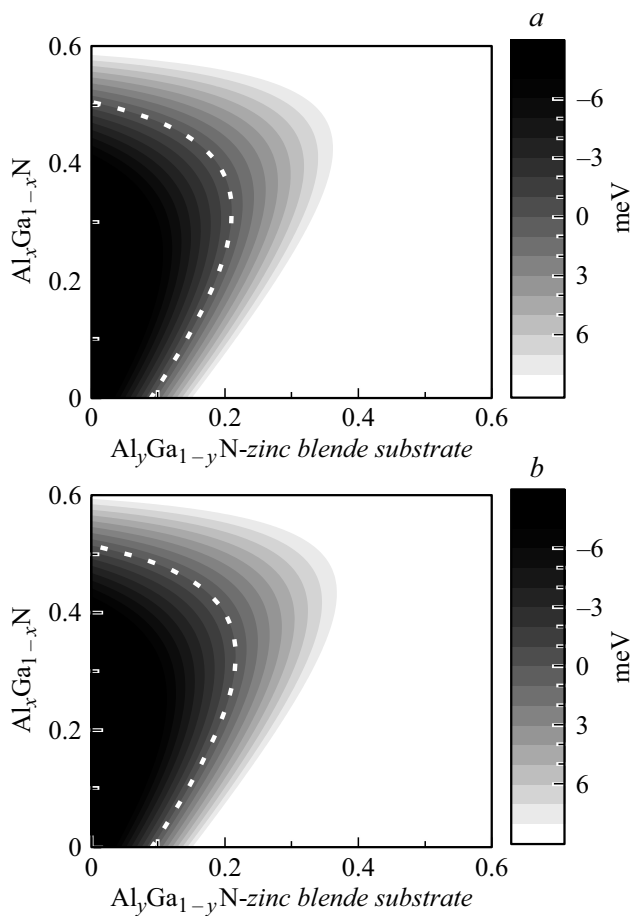
В настоящей работе рассматривается возможность образования ZB ННК GaN и AlGaN благодаря влиянию подложки. В большинстве случаев ННК растут в направлении  $\langle 111 \rangle$ , поэтому интерес представляют подложки, обеспечивающие рост нитрида в этом направлении. Насколько известно авторам, успешный рост кубического нитрида на подложке с гексагональной симметрией в направлениях  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  удалось получить только на некоторых подложках сапфира [6]. В работах [16,17] было показано, что среди различных ориентаций поверхности сапфира для вертикального роста ННК GaN в направлении  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  могут быть использованы грани  $a$  и  $c$ . В случае использования грани  $c$  большое рассогласование решеток с GaN в 16% [18] приводит к релаксации упругих напряжений за счет образования дислокаций в основании ННК [19]. В таком случае дальнейший рост ННК проходит в стабильной фазе WZ. При росте на грани  $a$  сапфира малое рассогласование решеток с GaN возможно в случае формирования связей O–N на гетерогранице сапфир/нитрид [18]. В этом случае одна плоскость сапфира (0001) совмещается с восемью плоскостями нитрида (1120) и шесть плоскостей (1100) GaN совмещаются с четырьмя плоскостями (1100) сапфира [18], при этом рассогласование решеток по разным направлениям менее 2% и различается по знаку для разных направлений.



**Рис. 1.** Разность энергий образования монослоя AlGaN с кристаллической решеткой WZ и ZB на грани  $a$  сапфира в зависимости от температуры  $T$  и доли Al в составе слоя  $x$ . Более темные области соответствуют продолжению роста ННК в кубической фазе, более светлые — переходу ННК в стабильную гексагональную фазу. В области ниже светлой пунктирной линии растут ННК только в стабильной фазе.

На рис. 1 приведена зависимость разности энергий образования  $G = W_{ZB} - \psi - W_{WZ}$  монослоя AlGaN с кристаллической решеткой WZ и ZB на грани  $a$  сапфира от температуры подложки  $T$  и доли Al  $x$  в  $Al_xGa_{1-x}N$ . Здесь  $W_{ZB}$  и  $W_{WZ}$  — упругая энергия образования монослоя ZB и WZ на подложке. Положительные значения  $G$  соответствуют образованию фазы WZ, а отрицательные — возможному формированию фазы ZB. Для расчетов постоянные решетки WZ AlN, WZ GaN, ZB AlN, ZB GaN, сапфира и коэффициенты линейного теплового расширения AlN, GaN и сапфира были взяты из справочника Landolt–Börnstein [13].

Из наших расчетов следует, что при доле Al, большей 0.5, ожидается формирование только фазы WZ, а при меньших долях Al возможно формирование фазы ZB. При этом чистый GaN тоже растет в фазе WZ. Известные случаи образования фазы ZB ННК GaN на сапфире [9], возможно, объясняются встраиванием в ННК атомов Al из подложки. Вероятность формирования фазы ZB возрастает с ростом температуры. Тем не менее при удачно выбранных условиях роста возможно формирование нескольких монослоев ННК AlGaN в



**Рис. 2.** Разность энергий образования в зависимости от состава формирующегося и предыдущего монослоев при температурах подложки 900 (a) и 1200°C (b). Более темные области соответствуют продолжению роста ННК в кубической фазе, более светлые — переходу ННК в стабильную гексагональную фазу. В области правее светлой пунктирной линии все ННК переходят в стабильную гексагональную фазу.

фазе ZB под воздействием упругих напряжений границы подложка–ННК.

Далее рассмотрим влияние состава ННК на рост последующих монослоев AlGa<sub>N</sub> в кубической фазе. На рис. 2 приведены зависимости  $G$  от состава формирующегося и предыдущего монослоев при температурах подложки 900 и 1200°C. Видно, что при 900°C область состава Al на рис. 1, в которой первый монослой формируется в фазе ZB, лежит вне области рис. 2, a, соответствующей росту последующих монослоев в кубической фазе. В то же время при более высокой температуре, например 1200°C, область формирования первых монослоев AlGa<sub>N</sub> в метастабильной фазе становится шире, что делает возможным рост уже чистого ННК GaN в кубической фазе.

Таким образом, показана возможность роста ННК GaN в кубической фазе.

## Благодарности

Авторы благодарны С.А. Кукушкину за полезные советы и обсуждения.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научно-го фонда (проект № 19-72-30004).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Ye C.-Y., Lu Z.W., Froyen S., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 16. P. 10086–10097. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.10086
- [2] Сибирев Н.В., Тимофеева М.А., Большаков А.Д., Назаренко М.В., Дубровский В.Г. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 7. С. 1428–1434.
- [3] Glas F., Harmand J.C., Patriarche G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. N 14. P. 146101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.146101
- [4] Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Тонких А.А., Неведомский В.Н., Самсоненко Ю.Б., Устинов В.М. // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 8. С. 1373–1377.
- [5] Kang S., Kang B.K., Kim S.W., Yoon D.H. // Cryst. Growth Design. 2010. V. 10. N 6. P. 2581–2584. DOI: 10.1021/cg901546t
- [6] Strite S., Morkosç H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1992. V. 10. N 4. P. 1237–1266. DOI: 10.1116/1.585897
- [7] Fang L., Cai B. // Nanomater. Nanotechnol. 2016. V. 6. P. 32.
- [8] Jacobs B.W., Ayres V.M., Crimp M.A., McElroy K. // Nanotechnology. 2008. V. 19. N 40. P. 405706. DOI: 10.1088/0957-4484/19/40/405706
- [9] Gottschalch V., Wagner G., Bauer J., Paetzelt H., Shirnow M. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. N 23. P. 5123–5128. DOI: 10.1016/J.JCRYSGRO.2008.08.013
- [10] de la Mata M., Zhou X., Furtmayr F., Teubert J., Gradečak S., Eickhoff M., Fontcuberta i Morral A., Arbiol J. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. N 28. P. 4300–4312. DOI: 10.1039/c3tc30556b
- [11] Glas F., Daudin B. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. N 17. P. 174112 (1–8). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174112
- [12] Корякин А.А., Кукушкин С.А., Сибирев Н.В. // ФТП. 2019. Т. 53. В. 3. С. 370–380. DOI: 10.21883/FTP.2019.03.47290.8524
- [13] Meyer B.K. // Landolt–Börnstein. Group III. Condensed Matter. V. 44A. New data and updates for I-VII, III-V, III-VI and IV-VI compounds / Ed. U. Roessler. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. P. 265. DOI: 10.1007/978-3-540-48529-2
- [14] Monroy E., Hermann M., Sarigiannidou E., Andreev T., Holliger P., Monnoye S., Mank H., Daudin B., Eickhoff M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. N 7. P. 3709–3715. DOI: 10.1063/1.1787142
- [15] Arbiol J., Estradé S., Prades J.D., Cirera A., Furtmayr F., Stark C., Laufer A., Stutzmann M., Eickhoff M., Gass M.H., Bleloch A.L., Peiró F., Morante J.R. // Nanotechnology. 2009. V. 20. N 14. P. 145704. DOI: 10.1088/0957-4484/20/14/145704

- [16] Tessarek C., Figge S., Gust A., Heilmann M., Dieker C., Spiecker E., Christiansen S. // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2014. V. 47. N 39. P. 394008.  
DOI: 10.1088/0022-3727/47/39/394008
- [17] Ryu S.R., Gopal Ram S.D., Kwon Y.H., Yang W.C., Kim S.H., Woo Y.D., Shin S.H., Kang T.W. // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. N 19. P. 6260–6267.
- [18] Paskova T., Darakchieva V., Valcheva E., Paskov P.P., Monemar B., Heuken M. // *J. Cryst. Growth.* 2003. V. 257. N 1-2. P. 1–6. DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01374-5
- [19] Consonni V., Knelangen M., Geelhaar L., Trampert A., Riechert H. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. N 8. P. 085310 (1–10). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.085310