

АНОМАЛЬНО ВЫСОКИЕ ЗНАЧЕНИЯ МОДУЛЯ ВЕКТОРА БЮРГЕРСА
ВИНТОВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ
НИТРИДА ГАЛЛИЯ© 2021 г. Д. А. Кириленко^{1,*}, К. П. Котляр²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: demid.kirilenko@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 14.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Представлены результаты структурных исследований нитевидных нанокристаллов GaN, содержащих винтовые дислокации. Обнаружено, что длина вектора Бюргерса дислокаций может достигать значения 5 нм, т.е. многократно превышать параметр ячейки c нитрида галлия. Образование таких дислокаций в некоторых случаях приводит к появлению упорядоченной последовательности базальных дефектов упаковки с периодом 1.3–3.9 нм.

DOI: 10.31857/S002347612104010X

ВВЕДЕНИЕ

Винтовые дислокации являются одним из характерных видов протяженных дефектов, возникающих при гетероэпитаксии нитрида галлия. Особенностью винтовых дислокаций в нитевидных нанокристаллах (ННК) является наличие положения устойчивого равновесия линии дислокации вдоль центральной оси кристалла. При этом энергия структуры с дислокацией очевидно выше в сравнении с бездефектной, что, например, приводит к отсутствию краевых дислокаций, которые эффективно покидают объем нанокристалла в силу близости свободной поверхности. Устойчивость винтовых дислокаций в ННК обусловлена тем, что под воздействием возникающих полей напряжений возникает кручение кристалла вдоль его оси, так называемое “кручение Эшелби” (рис. 1), которое делает смещение дислокации из центра кристалла энергетически невыгодным [1].

Величина самого кручения α [рад/м] описывается выражением

$$\alpha = \frac{b}{S}, \quad (1)$$

где b – модуль вектора Бюргерса дислокации, S – площадь поперечного сечения ННК. При этом форма сечения слабо влияет на величину кручения, например разница в случае гексагонального или круглого сечения составляет ~1.5% [2]. Отметим, что величина кручения зависит только от геометрических характеристик структуры и не зависит от упругих свойств материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе представлены результаты исследования винтовых дислокаций в ННК нитрида галлия, выращенных по технологии пар-жидкость-кристалл с помощью метода осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD) [3]. Ось ННК совпадает с направлением [0001], огранка выполнена плоскостями типа $\{1\bar{1}00\}$. В этом случае особенностью метода роста являлось формирование специального шероховатого буферного слоя титана, следствием чего явилась высокая частота наличия винтовых дислокаций в данных ННК.

Структурные исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм).

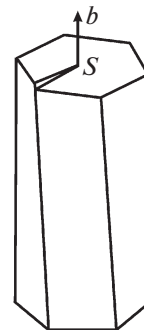


Рис. 1. Кручение Эшелби в ННК с осевой винтовой дислокацией.

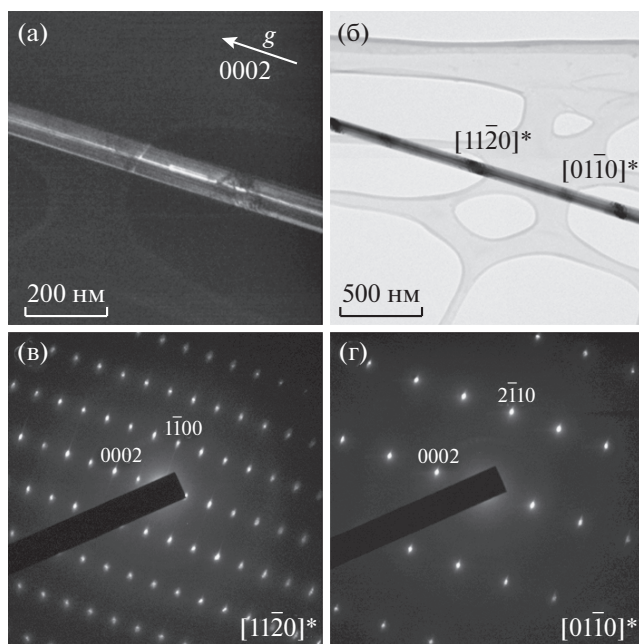


Рис. 2. Нитевидные нанокристаллы с винтовой дислокацией: а – темнопольное изображение ННК в действующем отражении 0002; б – светлопольное изображение ННК, более темные участки соответствуют ориентациям кристаллической структуры осями зон с малыми индексами параллельно электронному пучку; в, г – картины электронной дифракции от соответствующих участков ННК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Винтовая дислокация в ННК проявляется не только на изображениях, полученных в режиме дифракционного контраста, но и в виде кручения кристалла, приводящего к соответствующим закономерным изменениям картин электронной дифракции [4], включая равномерное движение линий Кикучи в поперечном направлении при движении вдоль оси ННК. Также наблюдается последовательное чередование участков, ориентированных осями зон типа $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ и $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ вдоль электронного пучка (рис. 2).

Согласно формуле (1) произведение αS должно соответствовать модулю вектора Бюргерса b винтовой дислокации. Кручение α может быть определено по расстоянию между соседними участками ННК, ориентированными некоторыми осями зон структуры нитрида галлия, определяемыми по картинам электронной дифракции. Например, угол между ближайшими друг к другу направлениями типа $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ и $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ составляет $30^\circ = \pi/6$ рад; если расстояние между участками ННК, ориентированными данными направлениями параллельно электронному пучку, составляет L , то кручение будет равно $\alpha = \pi/(6L)$. Площадь сечения может быть определена по наблюдаемой на электронно-микроскопическом снимке ширине

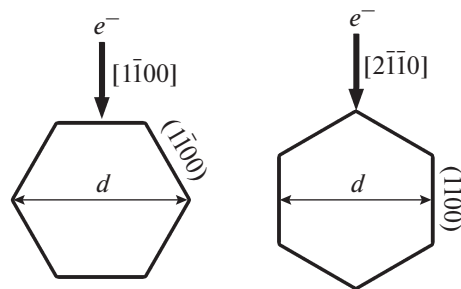


Рис. 3. Схема, показывающая различие в наблюдаемых толщинах d ННК в зависимости от его локальной ориентации.

ННК d по формуле $S = \frac{3\sqrt{3}}{8}d^2$ для случая наблюдения оси зоны типа $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ или $S = \frac{\sqrt{3}}{2}d^2$ для случая оси зоны $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ с учетом того, что данные ННК огранены плоскостями типа $\{1\bar{1}00\}$ (рис. 3).

Измерения, основанные на наблюдаемом кручении Эшелби, показали, что модуль вектора Бюргерса винтовых дислокаций в исследованных ННК принимает значения в диапазоне 1–5 нм, т.е. существенно превышает параметр c элементарной ячейки кристаллической решетки нитрида галлия, составляющий 0.52 нм.

Примечательно, что некоторые из исследованных ННК демонстрируют особый вид структуры с периодической последовательностью дефектов упаковки в базовой плоскости (0001). Обнаружены структуры с периодом следования дефектов упаковки 5, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 15 монослоев GaN(0001). На рис. 4 представлены примеры изображений и картин электронной дифракции таких ННК.

Подтверждением того, что такая структура возникает вследствие особого значения вектора Бюргерса винтовой дислокации, является соотношение наблюдаемого периода следования дефектов упаковки L_{SF} и длины вектора Бюргерса, измеренного по кручению Эшелби, как представлено на рис. 5. Также в левой части рисунка приведены данные для ННК, в которых дефекты упаковки отсутствуют.

Таким образом, наблюдается сильное соответствие между периодом следования дефектов упаковки и длинами векторов Бюргерса винтовых дислокаций, что дополнительно подтверждает достоверность полученных anomalously high values of the latter. Как видно из рис. 5, статистический разброс измерений вектора Бюргерса достаточно велик и не позволяет определить его с точностью до монослоя. Тем не менее можно предположить, что основным механизмом возникновения периодических дефектов упаковки является образование частичных винтовых дислокаций с полувектором Бюргерса, рав-

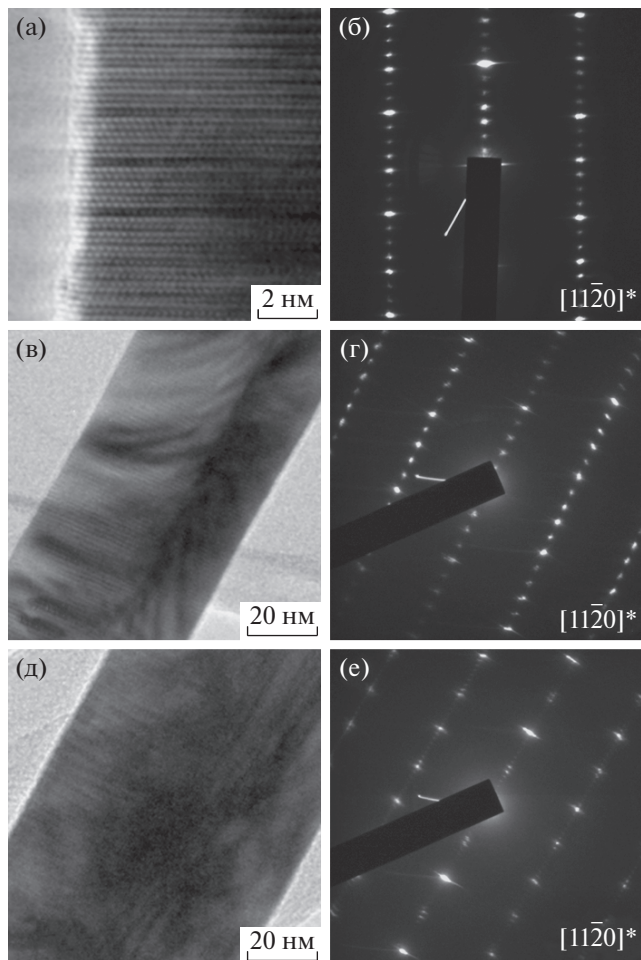


Рис. 4. Различные ННК с периодическими дефектами упаковки: а – изображение высокого разрешения структуры ННК с периодом следования дефектов упаковки семь монослоев; б – картина электронной дифракции от данного ННК; в, г – изображение и картина электронной дифракции ННК с периодом следования пять монослоев; д, е – изображение и картина электронной дифракции ННК с периодом следования 15 монослоев.

ным $(n + 1/2)c$. В этом случае в ходе роста ННК винтовое движение соответствующей ступени, содержащей нечетное количество монослоев GaN, приводит к образованию дефекта упаковки типа I_1 с вектором смещения, равным $1/6[2\bar{2}03]$ [5, 6], через каждые $2n + 1$ монослоя, как показано на рис. 6. Вектор Бюргерса, равный nc , т.е. случай ступени роста, содержащей четное количество монослоев, не должен непосредственно приводить к образованию таких особенностей, что преимущественно и наблюдается. Однако обнаруженное редкое образование последовательностей дефектов упаковки с периодом, равным четному количеству монослоев, может быть связано с образованием дефектов упаковки типа I_2 , характеризующихся вектором смещения $1/3[1\bar{1}00]$, лежащим в плоскости роста. Такие дефекты могут возникать как следствие сдвиговых напряжений,

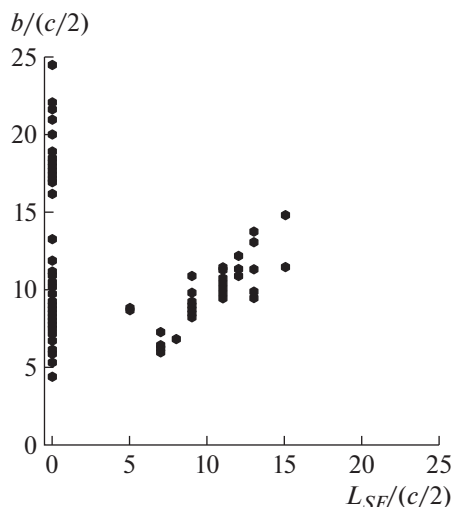


Рис. 5. Соотношение вектора Бюргерса и периода дефектов упаковки L_{SF} в монослоях GaN(0001). В точке нулевого периода приведены данные для ННК без дефектов упаковки.

ассоциированных с кручением Эшелби, при послеростовом охлаждении ННК [7] или в результате исходного наличия краевой компоненты, приводящей к появлению относительного латерального смещения, которое затем неизбежно периодически воспроизводится в ходе роста.

Образование наблюдаемых “супердислокаций” возможно в результате агрегации нескольких простых винтовых дислокаций, образовавшихся в пределах зародыша ННК на начальных этапах роста, на оси ННК, так как из-за кручения Эшелби возникает область, в пределах которой на винтовую дислокацию действует сила, направленная в сторону центра ННК. Радиус этой области равен 0.54 радиуса ННК, т.е. в рассматриваемом случае составляет величину ~ 50 нм. При этом наличие множества винтовых дислокаций в данной области возможно при их плотности на начальных этапах роста $\sim 10^{11} - 10^{12}$ см $^{-2}$, что, в свою очередь, может не иметь места. С другой

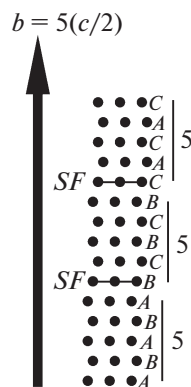


Рис. 6. Схема возникновения периодической последовательности дефектов упаковки (SF) в случае частичной винтовой дислокации с модулем вектора Бюргерса $b = 5(c/2)$.

стороны, образование дислокаций такого типа может быть обусловлено сравнительно высокой шероховатостью поверхности буферного слоя, на котором осуществляется рост ННК, что, вероятно, может приводить к непосредственному образованию многослойных зерен винтовой формы вблизи локальных резких перепадов высот величиной 1–5 нм в результате того, что ростовая поверхность не может из-за этого сохранить свою непрерывность.

Таким образом, механизм роста ННК определяется винтовыми дислокациями подобно аналогичным примерам [8, 9] с тем отличием, что значения модулей вектора Бюргера сравнительно велики. При этом значительный интерес представляет отсутствие полых трубок вдоль линии дислокаций, радиус которых теоретически должен достигать в данном случае единиц и даже десятков нанометров [10, 11].

Широкий диапазон возможных значений b винтовых дислокаций определяет разброс высот соответствующих ступеней на ростовой грани, что, вероятно, приводит к значительному различию скоростей роста и объясняет значительный разброс длин, а также высокие скорости роста ННК. Причем обнаруженные аномальные значения вектора Бюргера винтовых дислокаций позволяют предположить возможность существования аналогичных дислокаций с $b \gg c$ в тонких пленках или объемных кристаллах GaN, а равно и в других III-нитридных структурах, особенно в случае роста, основанного на образовании трехмерных островков на начальных этапах. При этом наличие винтовых дислокаций с вектором Бюргера, многократно превосходящим вектор [0001], может быть ответственно за частые расхождения в значениях плотности дислокаций, полученных с помощью прямого подсчета по изображениям ПЭМ и путем анализа распределения полей деформации на основе данных рентгеновской дифрактометрии [12, 13].

Отметим, что картины электронной дифракции от ННК с периодической последовательностью дефектов упаковки аналогичны картинам от предположительных политипов $3(2n + 1)R$ -GaN или $2nH$ -GaN в случаях нечетного и четного периодов соответственно. Образование дислокаций с большими значениями вектора Бюргера может объяснять наблюдение зерен различных политипов как в III-нитридных структурах [14], так и в других материалах.

Представляет интерес и возможность управления свойствами материала за счет получения структур с заданной периодичностью дефектов упаковки, как было предложено, например, в отношении ННК на основе ван-дер-ваальсовых кристаллов [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано существование в нитевидных нанокристаллах нитрида галлия винтовых дислокаций с

длиной вектора Бюргера до 5 нм. При этом обнаружены структуры с периодической последовательностью дефектов упаковки, которые в соответствии с системой обозначений Рамселла [17] можно охарактеризовать как политипы нитрида галлия $15R$, $21R$, $27R$, $33R$, $39R$, $45R$, а также $8H$ и $12H$.

Авторы выражают благодарность М.М. Рожавской, В.В. Лундину и В.М. Устинову за предоставленные для исследования образцы ННК.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” при поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eshelby J.D.* // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. P. 176. <https://doi.org/10.1063/1.1721234>
2. *Eshelby J.D.* // Philos. Mag. 1958. V. 3. P. 440. <https://doi.org/10.1080/14786435808244565>
3. *Rozhavskaia M.M., Lundin W.V., Lundina E.Yu. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 024301. <https://doi.org/10.1063/1.4905427>
4. *Drum C.M.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 824. <https://doi.org/10.1063/1.1714226>
5. *Drum C.M.* // Philos. Mag. 1965. V. 11. P. 313. <https://doi.org/10.1080/14786436508221859>
6. *Zakharov D.N., Liliental-Weber Z., Wagner B. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 235334. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235334>
7. *Alexander E., Kalman Z.H., Mardix S. et al.* // Philos. Mag. 1970. V. 21. P. 1237. <https://doi.org/10.1080/14786437008238508>
8. *Bierman M.J., Lau Y.K., Kvit A.V. et al.* // Science. 2008. V. 320. P. 1060. <https://doi.org/10.1126/science.1156084>
9. *Meng F., Estruga M., Forticaux A.* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 11369. <https://doi.org/10.1021/nn4052293>
10. *Meng F., Morin S., Forticaux A. et al.* // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. P. 1616. <https://doi.org/10.1021/ar400003q>
11. *Morin S.A., Bierman M.J., Tong J. et al.* // Science. 2010. V. 328. P. 476. <https://doi.org/10.1126/science.1182977>
12. *Kopp V.S., Kaganer V.M., Baidakova M.V. et al.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 073507. <https://doi.org/10.1063/1.4865502>
13. *Kadir A., Srivastava S., Li A. et al.* // Thin Solid Films. 2018. V. 663. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.08.011>
14. *Selke H., Kirchner V., Heinke H. et al.* // J. Cryst. Growth. 2000. V. 208. P. 57. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00462-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00462-5)
15. *Sutter P., Wimer S., Sutter E.* // Nature. 2019. V. 570. P. 354. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1147-x>
16. *Liu Y., Wang J., Kim S.* // Nature. 2019. V. 570. P. 358. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1308-y>
17. *Ramsdell L.S.* // Am. Mineral. 1947. V. 32. P. 64.