

На правах рукописи

Смирнов Андрей Михайлович

**ДИСЛОКАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ
НЕСООТВЕТСТВИЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ, СФЕРИЧЕСКИХ И
ПЛОСКИХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУРАХ**

Специальность 01.02.04 – Механика деформируемого твердого
тела (физико-математические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой современных функциональных материалов Университета ИТМО
Романов Алексей Евгеньевич

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор кафедры световых технологий и оптоэлектроники Университета ИТМО
Гуткин Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой математики СПбГТИ(ТУ)
Груздков Алексей Андреевич

кандидат физико-математических наук, инженер-исследователь ООО «Софт-Импакт»
Рудинский Михаил Эдуардович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (ИПСМ РАН)

Защита состоится __ декабря 2017 г. в __ часов на заседании диссертационного совета Д 002.075.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук по адресу: 199178, Санкт-Петербург, Васильевский остров, Большой проспект, д. 61, ауд. __.

С диссертацией можно ознакомиться в ОНТИ Федерального государственного бюджетного учреждения науки и на сайте <http://www.ipme.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.075.01
доктор технических наук, профессор

В.В. Дубаренко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время разработка, изучение и использование композитных наноструктур (КНС) вызывают большой научный и практический интерес. КНС представляют собой материалы, состоящие из фаз с характерным наноскопическим масштабом с различающимися параметрами кристаллической решетки, упругими постоянными и т.д. К КНС относятся, например, наночастицы и нанопроволоки типа «ядро-оболочка», плоские наногетероструктуры. Повышенное внимание к подобным КНС объясняется их уникальными электронными, оптическими, химическими и механическими свойствами, благодаря которым КНС широко применяются в электронике, фотонике, катализе, и т.д.

Свойства КНС кроме химического состава зависят от геометрии фаз, наличия упругих деформаций и внутренних механических напряжений, а также от присутствия дефектов кристаллической структуры. Внутренние механические напряжения (напряжения несоответствия) возникают в КНС из-за различия параметров кристаллической решетки материалов, составляющих КНС. Механические напряжения несоответствия могут приводить к разрушению КНС или к образованию различных дефектов: дислокаций, в частности, призматических и скользящих дислокационных петель, полостей, трещин и т.п. Присутствие дефектов в КНС влияет на их свойства. Например, наличие полости в наночастицах $\text{ZnS-Ag}_2\text{S}$ и $\text{Ag}_2\text{S-ZnS}$ приводит к снижению квантового выхода фотолюминесценции [1]. Образование дислокационных петель вызывает деградацию оптических свойств наночастиц, состоящих из ядра CdSe и оболочки CdS [2]. Каталитические свойства наночастиц Au-Pd сильно зависят от толщины Pd оболочки и от присутствия в ней дефектов [3].

Экспериментальные и теоретические исследования напряженно-деформированного состояния КНС, изучение устойчивости КНС к образованию в них дефектов являются первостепенными задачами, поскольку, как было отмечено выше, именно дефекты влияют на электронные, оптические и химические свойства КНС. Теоретические подходы к анализу условий зарождения дефектов позволяют определить критические параметры КНС, контролирующие появление дефектов: размер ядра, толщину оболочки или пленки КНС, параметр несоответствия между кристаллическими решетками материалов, составляющих КНС. Это в конечном итоге дает возможность предсказания физико-механического поведения КНС. Таким образом, исследования дефектов в КНС актуальны для создания материалов с заранее определенными свойствами.

Цель работы

Целью настоящей работы является исследование процессов релаксации напряжений несоответствия путем зарождения дислокаций несоответствия (ДН) в цилиндрических, сферических и плоских композитных структурах, а также определение критических условий релаксации, при которых она становится энергетически выгодной.

Задачи работы

Для достижения поставленной цели было необходимо:

- Разработать дислокационные модели релаксации напряжений несоответствия в полых и сплошных композитных нанопроволоках и наночастицах типа «ядро-оболочка», и провести сравнение критических параметров (условий) КНС для зарождения прямоугольных и круговых призматических дислокационных петель (ПДП).
- Построить дислокационные модели релаксации напряжений несоответствия в композитных двух- и трехслойных пластинах, и провести сравнение критических параметров КНС для зарождения прямоугольных ПДП и прямолинейных ДН.
- Создать дислокационные модели релаксации напряжений несоответствия в композитных нанопроволоках с ядром в виде параллелепипеда, и провести сравнение критических параметров КНС для зарождения частичных и полных ДН путем скольжения или переползания, дислокационных диполей.
- Развить дислокационные модели релаксации напряжений несоответствия в Ш-нитридных плоских композитных структурах, и провести сравнение критических параметров КНС для зарождения ДН путем базисного и призматического скольжения.

Научная новизна

Теоретические исследования возможных механизмов релаксации напряжений несоответствия в композитных наночастицах и нанопроволоках были начаты более 20 лет назад. Однако, до сих пор возможность зарождения дислокационных петель в оболочках композитных наночастиц и нанопроволок анализировалась лишь на качественном уровне, исходя из распределения напряжений несоответствия в ядре и оболочке. В настоящей диссертации приведены количественные оценки изменений энергии наночастицы и нанопроволоки типа «ядро-оболочка», двух- и трехслойной пластины, сопровождающие зарождение в них прямоугольных ПДП, и на этой основе определены те области КНС, в которых следует ожидать преимущественного зарождения таких ПДП, а также определена оптимальная форма этих ПДП. Выявлены КНС наиболее устойчивые к зарождению прямоугольных ПДП. Проведено сравнение критических условий зарождения круговых и прямоугольных ПДП в полых и сплошных наночастицах и нанопроволоках. Впервые рассмотрено зарождение частичных и полных ДН, а также их диполей в композитных нанопроволоках с ядром в виде длинного параллелепипеда с учетом влияния свободной поверхности нанопроволоки. Проведен анализ зарождения ДН в Ш-нитридных композитных структурах путем базисного и призматического скольжения с учетом кристаллической симметрии этих структур.

Практическая значимость работы

Проведенные теоретические исследования и расчеты позволяют уменьшить количество дорогостоящих экспериментов, необходимых для получения

композитных структур с прогнозируемым составом дефектов: прямоугольных ПДП, полных и частичных ДН и их диполей, ДН, зародившихся путем призматического или базисного скольжения, а также могут быть использованы для описания механических, оптических, электронных и химических свойств, реально существующих КНС.

Методы исследования

Теоретические расчеты проведены в рамках квазиравновесного энергетического подхода, когда принимается, что зарождение ДН выгодно, если соответствующее изменение полной энергии системы отрицательно. Используются приближения изотропной и трансверсально-изотропной теории упругости. Численные расчеты проводились в математических пакетах Wolfram Mathematica и MatLab.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Полые наночастицы и нанопроволоки более устойчивы к появлению прямоугольных ПДП, чем сплошные.
2. В тонких нанопроволоках с ядром в виде длинного параллелепипеда квадратного поперечного сечения зарождение частичных ДН вероятнее, чем зарождение полных ДН, а в толстых нанопроволоках с радиусом больше критического – наоборот. В частности, в нанопроволоках Au-Pd с радиусом менее 23 нм и ядром со стороной 5 нм зарождение частичных ДН вероятнее зарождения полных ДН, а в нанопроволоках Au-Pd с радиусом более 23 нм и таким же ядром зарождение полных ДН вероятнее зарождения частичных ДН.
3. В композитных нанопроволоках с ядром в виде длинного параллелепипеда квадратного поперечного сечения зарождение диполя ДН энергетически выгоднее, чем зарождение единичных ДН.
4. В плоских III-нитридных композитных структурах в зависимости от угла между полярной осью c и направлением роста структуры реализуются разные механизмы релаксации напряжений несоответствия: зарождение ДН, образующихся в результате базисного скольжения, или зарождение ДН, образующихся в результате призматического скольжения.

Степень достоверности

О достоверности полученных результатов говорит согласованность теоретических расчетов с имеющимися экспериментальными данными о дефектах в КНС и соблюдение фундаментальных физических принципов при построении теоретических моделей, а также проведение численных расчетов с использованием стандартных коммерческих математических пакетов. Кроме того, в предельных частных случаях разработанные модели совпадают с уже известными.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертации результаты получены автором лично или при его определяющем участии. Автор принимал участие в постановке и

решении задач, интерпретации полученных результатов, проведении расчетов и последующей подготовке публикаций.

Апробация работы

Результаты диссертации доложены на следующих международных и всероссийских конференциях:

1. XLII, XLIII, XLIV, XLV Международные летние школы-конференции «Advanced Problems in Mechanics», Санкт-Петербург, Россия (2014-2017).
2. XVII и XVIII Всероссийские молодежные конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 2015.
3. XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности», Самара, Россия, 2015.
4. Международная конференция The International Conference «Advanced Materials Week-2015», Тольятти – Санкт-Петербург, Россия, 2015.
5. Форум с международным участием XLIV неделя науки СПбГПУ, Санкт-Петербург, Россия, 2015.
6. Международная конференция 4th International Conference on Material Modeling, Беркли, США, 2015.
7. Научно-практическая конференция с международным участием «XLV неделя науки СПбГПУ», Санкт-Петербург, Россия, 2016.
8. Международная конференция XV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Москва, Россия, 2016.
9. XXII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 110-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова и 85-летию со дня рождения профессора В.А. Лихачева, Санкт-Петербург, Россия, 2016.
10. Международная конференция 2016 EMI (Engineering Mechanics Institute) International Conference, Мец, Франция, 2016.
11. VII Международная школа «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, Россия, 2016.
12. Международная конференция 2nd EOS Conference on Light Engineering, EOS Optical Technologies – Conferences at the World of Photonics Congress (WPC 2017), Мюнхен, Германия, 2017.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 8 работ в научных журналах, входящих в перечень ВАК или приравненных к перечню ВАК. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 174 страницы, включая 78 рисунков. Список литературы содержит 97 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и задачи диссертационной работы, дана оценка ее научной и практической значимости.

Первая глава содержит обзор экспериментальных и теоретических работ, известных к настоящему времени, по дислокационным механизмам релаксации напряжений несоответствия в КНС: нанопроволоках и наночастицах типа «ядро-оболочка», плоских гетероструктурах.

Исследование возможных механизмов релаксации напряжений несоответствия в композитных наночастицах началось с моделей остаточного напряженного состояния в сферически симметричных композитных наночастицах типа «ядро-оболочка», а также – с обсуждения способов его релаксации [4]. В последние годы список этих способов был расширен, а некоторые из них получили приближенное количественное описание, из которого следует, что формирование круговых петель ДН на границе ядра и оболочки энергетически намного предпочтительнее образования трещин в ядре и оболочке или же их отслоения друг от друга. Решение граничной задачи теории упругости о круговой ПДП в упругом шаре [5] и последующий точный расчет критических условий образования круговых петель ДН в упруго-однородной наночастице типа «ядро-оболочка» показали, что энергетически самым выгодным местом залегания этих петель является экваториальная плоскость наночастицы. Существует и экспериментальное подтверждение этого вывода – электронно-микроскопические изображения ДН в наночастицах с ядром из Au и оболочкой из FePt [6]. Другим дислокационным механизмом релаксации напряжений несоответствия, как в наночастицах, так и в нанопроволоках типа «ядро-оболочка» может служить образование в оболочке скользящих или ПДП и полупетель, зарождающихся на свободной поверхности оболочки или на границе раздела между ядром и оболочкой. Генерация призматических петель в ядре и в оболочке и полупетель в оболочке может приводить в конечном итоге к формированию вокруг ядра петель ДН. Подобные механизмы теоретически исследуются в настоящей диссертации.

Помимо дислокационных петель в композитных наночастицах наблюдаются и единичные частичные ДН. Например, было установлено, что в наночастицах Au-Pd с атомарным слоем Pd релаксация напряжений несоответствия может происходить путем образования частичных дислокаций Шокли и дефектов упаковки [7].

ДН также наблюдаются и в нанокompозитных пластинах на основе III-нитридных кристаллов с решеткой вюрцита. Основные системы скольжения в кристаллах со структурой вюрцита – это базисная плоскость (0001) и наиболее плотноупакованные кристаллографические направления типа $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Релаксация напряжений за счет действия этих систем скольжения сопровождается образованием одномерных рядов ДН, зародившихся путем базисного скольжения, возникающих на пересечениях *c*-плоскостей и плоскости роста. Действие этого механизма изучалось теоретически и экспериментально в гетероструктурах

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ и $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ [8]. Релаксация напряжений несоответствия за счет вторичных систем скольжения (призматическое скольжение по наклонным m -плоскостям) наблюдалось при выращивании III-нитридных гетероструктур на неполярных плоскостях, например, при выращивании $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на m -плоскостях GaN [9]. Поскольку сдвиговые напряжения отсутствуют в c -плоскостях при гетероэпитаксиальном росте III-нитридов на m -плоскостях, релаксация напряжений может осуществляться только за счет действия вторичных призматических систем скольжения. Призматическое скольжение наблюдалось до активизации базисного скольжения в пленках $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенных на плоскостях $(30\bar{3}\bar{1})$ подложки GaN, которые на 10° отклонялись от ее m -плоскости [10].

Во второй главе рассмотрены дислокационные модели релаксации напряжений несоответствия в КНС: полых и сплошных нанопроволоках и наночастицах типа «ядро-оболочка», двух- и трехслойных пластинах. Проведено сравнение критических условий зарождения ДН и ПДП. Определены наиболее устойчивые КНС к образованию ДН.

В первом разделе главы дано решение граничной задачи теории упругости о включении в виде длинного параллелепипеда квадратного поперечного сечения в цилиндре со свободной поверхностью в случае, когда включение испытывает собственную трехмерную дилатацию, и располагается симметрично относительно поверхности цилиндра (см. рисунок 1а). На основе полученного решения предложены теоретические модели, описывающие релаксацию напряжений несоответствия в композитных нанопроволоках с ядром в виде длинного параллелепипеда за счет зарождения полных (ПДН) и частичных (ЧДН) дислокаций несоответствия в ядре и оболочке нанопроволоки путем скольжения или переползания, а также путем зарождения диполей ПДН и ЧДН (см. рисунок 1).

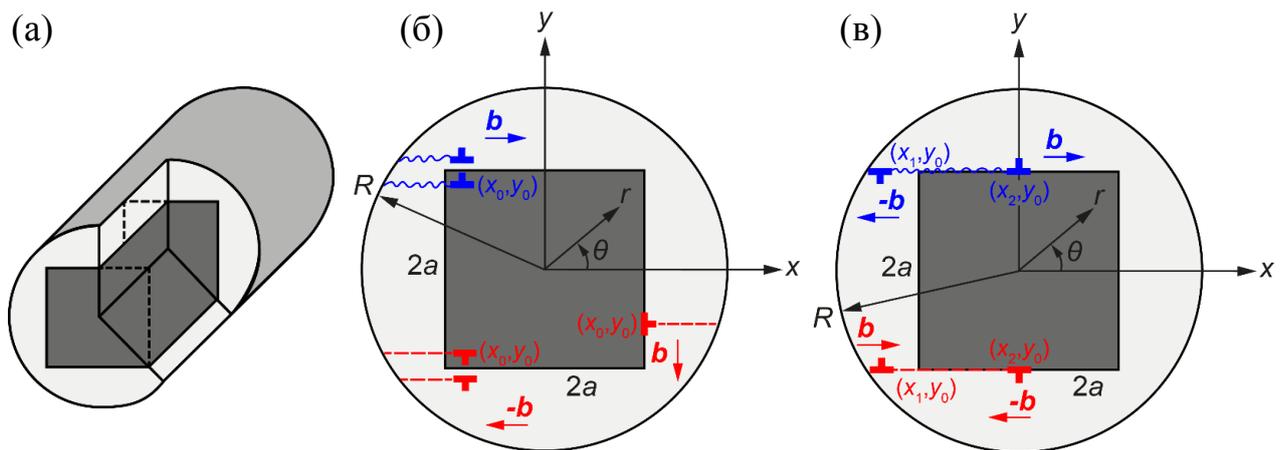


Рисунок 1 – Схематичное изображение ДН в поперечном сечении композитной нанопроволоки радиуса R с ядром в виде длинного параллелепипеда квадратного поперечного сечения $2a \times 2a$. (а) общий вид; (б) ЧДН и ПДН, зародившиеся в результате скольжения или переползания в оболочке или ядре нанопроволоки; (в) диполь ЧДН и ПДН в оболочке нанопроволоки. Синим показаны ЧДН, красным – ПДН.

Задача о релаксации напряжений несоответствия решалась в рамках энергетического подхода – формирование ДН энергетически выгодно, если соответствующее изменение полной энергии системы ΔW будет отрицательным. Считалось, что ядро и оболочка упруго изотропны и обладают одинаковыми упругими модулями. В случае зарождения ЧДН, ПДН или их диполей изменение полной энергии системы ΔW принимает следующий вид:

$$\Delta W_{par} = W_{el}(b_{par}) + W_{\gamma}(b_{par}) + W_{int}(b_{par}) + W_c(b_{par}) + W_{ss}(b_{par}), \quad (1)$$

$$\Delta W_{per} = W_{el}(b_{per}) + W_{int}(b_{per}) + W_c(b_{per}) + W_{ss}(b_{per}), \quad (2)$$

$$\Delta W_{par}^{(1-2)} = W_{el}^{(1-2)}(b_{par}) + W_{\gamma}^{(1-2)}(b_{par}) + W_{int}^{(1-2)}(b_{par}) + 2W_c(b_{par}), \quad (3)$$

$$\Delta W_{per}^{(1-2)} = W_{el}^{(1-2)}(b_{per}) + W_{int}^{(1-2)}(b_{per}) + 2W_c(b_{per}), \quad (4)$$

где W_{el} – упругая энергия дислокации, W_{γ} – энергия дефекта упаковки, W_{int} – энергия взаимодействия дислокации с упругим полем напряжений несоответствия нанопроволоки, W_c – энергия ядра дислокации, W_{ss} – энергия образования ступеньки при зарождении ДН со свободной поверхности, $W_{el}^{(1-2)}$ – упругая энергия дислокационного диполя, $W_{int}^{(1-2)}$ – энергия взаимодействия дислокационного диполя с упругим полем напряжений несоответствия нанопроволоки, b_{par} – модуль вектора Бюргерса ЧДН, b_{per} – модуль вектора Бюргерса ПДН.

На рисунке 2 изображены сводные диаграммы предпочтительности механизмов релаксации для разных размеров нанопроволоки.

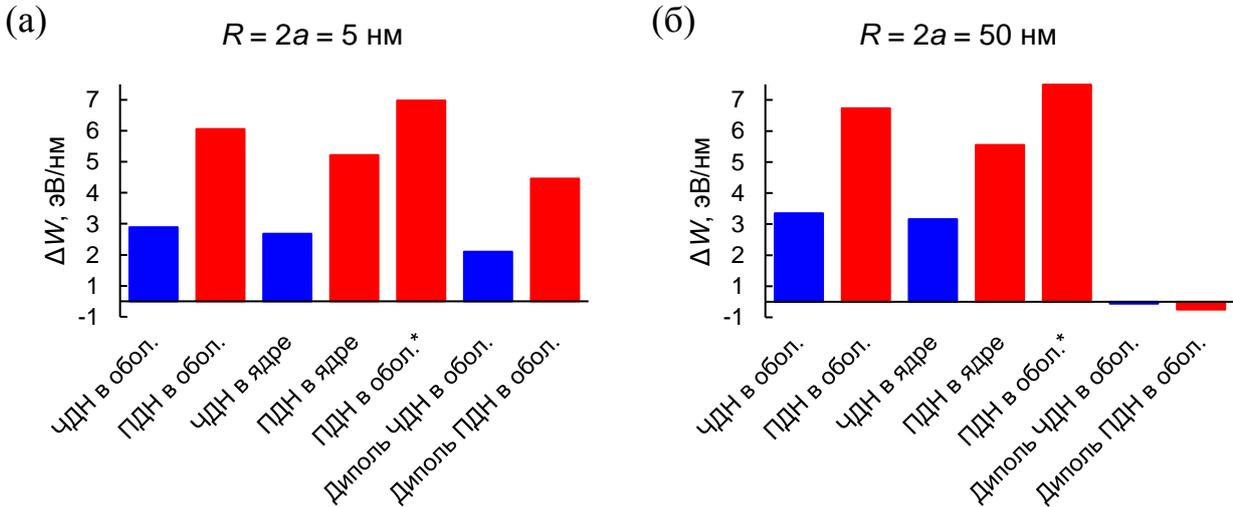
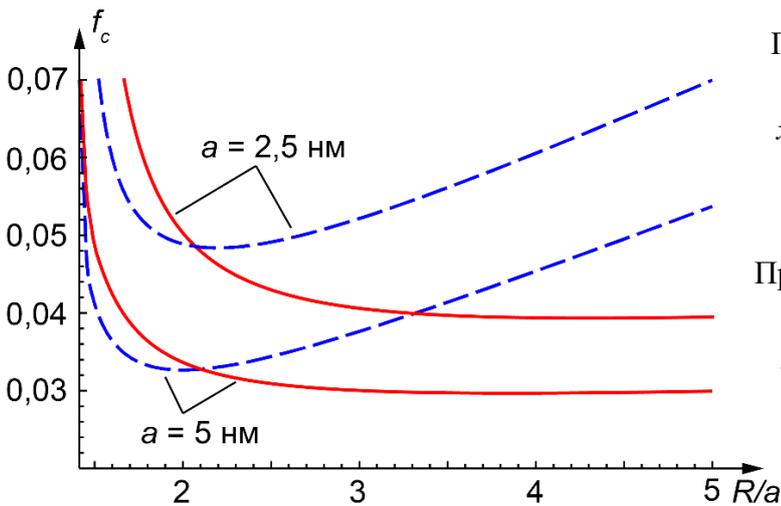


Рисунок 2 – Диаграммы предпочтительности зарождения дефектов для разных размеров композитных нанопроволок с ядром Pd и оболочкой Au-Pd. По оси ординат отложена величина энергетического барьера или максимальное значение изменения энергии ΔW (только для отрицательных значений). Символом * отмечен случай, когда ДН зарождаются путем переползания. Красным показаны ПДН, синим – ЧДН в нанопроволоках с размерами $R = 2a = 5$ нм (а) и $R = 2a = 50$ нм (б).

Показано, что зарождение диполей ДН энергетически выгоднее зарождения одиночных ДН для всех рассмотренных размеров нанопроволок, причем в относительно больших нанопроволоках отсутствует энергетический барьер, препятствующий зарождению диполей ДН (см. рисунок 2б). В тонких нанопроволоках зарождение ЧДН вероятнее, чем ПДН, в толстых – наоборот. Образование ДН в ядре нанопроволоки предпочтительнее, чем в оболочке. Наименее энергетически выгодно образование ПДН путем переползания в нанопроволоках с соотношением размеров $R:a = 2:1$.

На рисунке 3 представлены зависимости критического несоответствия f_c (разность параметров решеток материалов, составляющих КНС, к среднему арифметическому этих параметров) от приведенного внешнего радиуса нанопроволоки R/a с разными размерами ядра. Критическое несоответствие можно найти из равенства $\Delta W = 0$. Из рисунка видно, что зарождение конечной конфигурации диполя ЧДН (синяя кривая) выгоднее, чем зарождение диполя ПДН (красная кривая) при малых размерах нанопроволоки: $R < 5,2$ нм ($a = 2,5$ нм) и $R < 10,5$ нм ($a = 5$ нм), что связано с длиной дефекта упаковки. Рост кривой для диполя ЧДН связан с увеличением вклада энергии дефекта упаковки W_7 при увеличении размера нанопроволоки. Чем больше размер ядра нанопроволоки, тем при меньших значениях несоответствия f возможно зарождение диполей ДН.



При $a = 2,5$ нм и $y_0 = a + b'$ координаты диполя ЧДН:

$$x_1 = -\sqrt{R^2 - y_0^2} + b_{par}, \quad x_2 = -2a/3;$$

координаты диполя ПДН:

$$x_1 = -\sqrt{R^2 - y_0^2} + b_{per}, \quad x_2 = 0;$$

При $a = 5$ нм и $y_0 = a + b'$ координаты диполя частичных ДН:

$$x_1 = -\sqrt{R^2 - y_0^2} + b_{par}, \quad x_2 = -a/3;$$

координаты диполя полных ДН:

$$x_1 = -2/3 \left(\sqrt{R^2 - y_0^2} - b_{per} \right) - a/3, \\ x_2 = 0$$

Рисунок 3 – Зависимости критического несоответствия f_c от приведенного внешнего радиуса нанопроволоки R/a для диполя ЧДН (синие пунктирные кривые) и диполя ПДН (красные сплошные кривые).

Во втором разделе главы дано теоретическое описание зарождения прямоугольных ПДП в полых и сплошных сферически симметричных композитных наночастицах и радиально-неоднородных нанопроволоках типа «ядро-оболочка», двух- и трехслойных плоских пластинах типа «подложка-пленка» и «пленка-подложка-пленка». Определена наиболее предпочтительная конфигурация ПДП, найдены наиболее энергетически выгодные области зарождения ПДП, выявлены наиболее устойчивые КНС к образованию ПДП.

На рисунке 4 схематично изображена сферически симметричная композитная наночастица типа «ядро-оболочка» со сплошным ядром, с внешним радиусом R и толщиной оболочки h , на внутренней или внешней границе которой образуется ПДП, прорастающая либо в ядро, либо в оболочку. Были рассмотрены три характерные конфигурации: i) петли, вытянутые поперек оболочки, ii) петли, вытянутые вдоль оболочки и iii) квадратные петли.

В случае зарождения ПДП полное изменение энергии системы ΔW можно представить в виде:

$$\Delta W = W_{el}(h) + W_c + W_{int}(h), \quad (5)$$

где W_{el} – упругая энергия ПДП, W_c – энергия ядра ДН, W_{int} – энергия взаимодействия ПДП с упругим полем несоответствия, h – толщина оболочки.

Для расчета первого и третьего слагаемых в выражении (5) для наночастиц использовалось приближение классической линейной теории упругости. При этом считалось, что ядро и оболочка упруго изотропны и обладают одинаковыми упругими модулями, причем толщина оболочки намного меньше внешнего радиуса наночастицы, таким образом, можно перейти от сферической геометрии задачи к плоской и рассматривать прямоугольную ПДП с размерами $2a \times 2c$ (см. рисунок 4б). Второе слагаемое в выражении (5) аппроксимировалось хорошо известным соотношением [11]. Аналогичные предположения использовались и для нанопроволок.

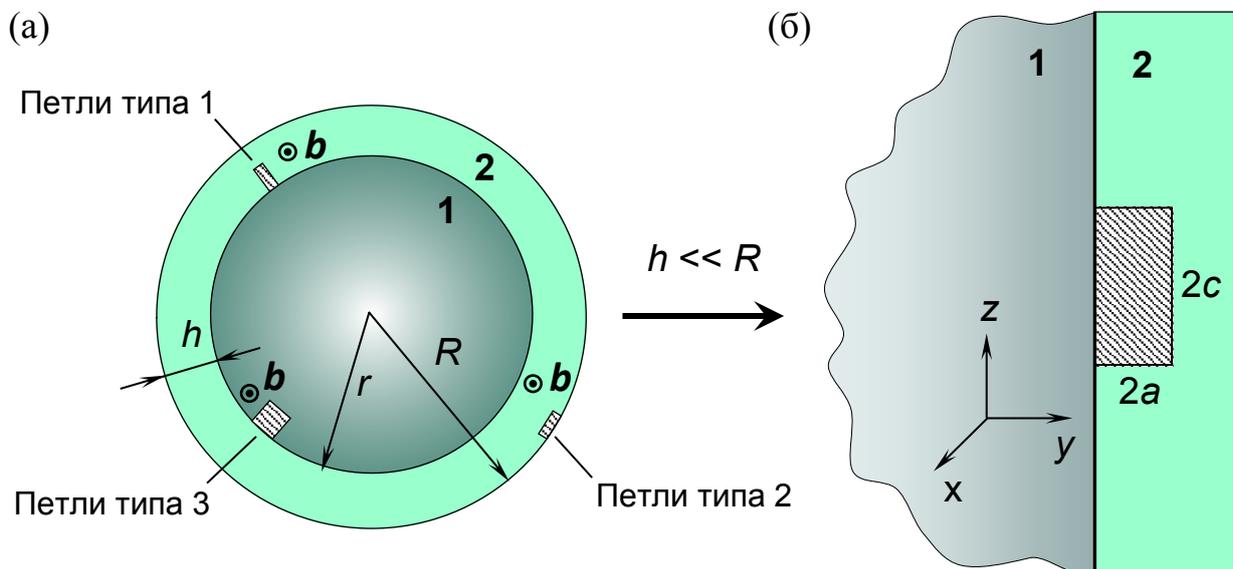


Рисунок 4 – Схема зарождения прямоугольных ПДП на внутренней и внешней границах раздела в композитной наночастице радиуса R , которая состоит из ядра 1 и оболочки 2 толщиной h : (а) – общий вид наночастицы; (б) – переход к плоской модельной структуре для расчета упругой энергии дислокационной петли в случае $h \ll R$. \mathbf{b} – вектор Бюргера.

Сравнение наноструктур производилось на основе зависимостей критической толщины оболочки (пленки) h_c от несоответствия f , построенных для наиболее выгодного случая зарождения петли – вытянутой вдоль границы и зарождающейся со свободной поверхности. Эти зависимости показывают при превышении какой толщины оболочки (пленки) в ней перестанут зарождаться ПДП (см. рисунок 5). В данном случае критическая толщина h_c имеет обратный смысл по сравнению с традиционным определением критической толщины пленки, при превышении которой становится энергетически выгодным зарождение ДН. Критическую толщину оболочки (пленки) можно найти из равенства $\Delta W = 0$. Для удобства сравнения у наночастиц и нанопроволок был зафиксирован размер ядра, а у двухслойных и трехслойных пластин – толщина подложки.

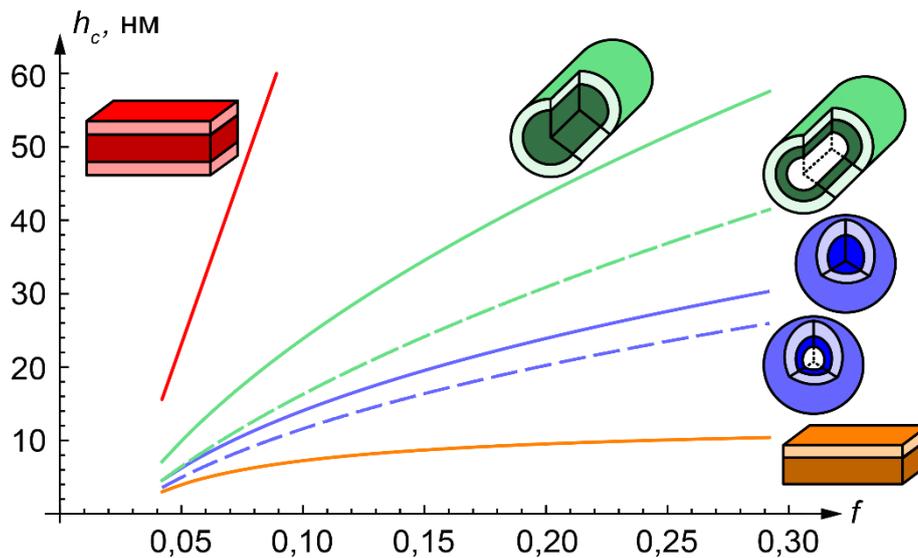


Рисунок 5 – Зависимости критической толщины оболочки (пленки) h_c от несоответствия f для различных КНС. Зависимости получены при следующих параметрах системы: модуль вектора Бюргерса $b = 0,3$ нм, коэффициент Пуассона $\nu = 0,25$, радиус ядра наночастицы/ нанопроволоки $r = 24$ нм, толщина подложки двухслойной пластины $h_s = 24$ нм, радиус полости $r_p = 15$ нм, толщина подложки трехслойной пластины $H_s = 48$ нм, $a/c = 0,2$, $c/b = 10$. Оранжевая кривая соответствует **двухслойной пластине**, зеленая – **нанопроволовке**, синяя – **наночастице**, красная – **трехслойной пластине**, пунктирные кривые – полым КНС.

Из рисунка 5 видно, что наиболее устойчивой к зарождению ПДП является плоская двухслойная пластина, поскольку ей соответствует самая малая область под кривой, ограничивающей самый малый интервал допустимых толщин пленки (примерно от 2 до 10 нм в интервале f от 0,04 до 0,30). Это объясняется релаксацией напряжений несоответствия за счет макроскопического изгиба пластины. Чтобы исключить влияние изгиба двухслойной пластины на возможность зарождения прямоугольной ПДП была рассмотрена модель трехслойной плос-

кой пластины с толщиной подложки, равной диаметру ядра наночастицы (нанопроволоки). В этом случае пленки нанесены на подложку с двух сторон. Такая структура оказалась наименее устойчивой к зарождению ПДП, а наиболее устойчивыми (если исключить двухслойную пластину) становятся наночастицы (см. рисунок 5). Это объясняется тем, что при $H_s = 2r$ и одинаковых толщинах оболочек наночастиц (нанопроволок) и плоской пленки h напряжения в оболочке наночастицы будут ниже, чем напряжения в оболочке нанопроволоки, и ниже, чем в плоской пленке. Соответственно в оболочке наночастицы зародить ПДП труднее, чем в оболочках (пленках) других рассмотренных КНС. Дополнительно понизить уровень напряжений в оболочках наночастицы и нанопроволоки можно за счет образования в их ядрах полостей. Чем больше радиус полости, тем ниже напряжения в оболочке и тем труднее зародить ПДП. Таким образом, показано, что, если исключить двухслойную пластину, то наиболее устойчивой к образованию ПДП КНС оказывается композитная наночастица типа «ядро-оболочка» с полым ядром.

В третьем разделе главы проведено сравнение механизмов релаксации напряжений несоответствия путем зарождения круговых ПДП в экваториальной плоскости и прямоугольных ПДП со свободной поверхности в полых и сплошных композитных наночастицах и нанопроволоках типа «ядро-оболочка». Сравнение механизмов релаксации напряжений несоответствия проводилось с помощью зависимостей критической толщины оболочки h_c от несоответствия f .

На рисунке 6 показаны зависимости критических толщин оболочки $h_c^{(circ)}$ и $h_c^{(rec)}$ от несоответствия f для круговых (пунктирные кривые) и прямоугольных (сплошные кривые) ПДП в наночастицах с радиусом ядра $r = 48$ нм и разными значениями радиуса внутренней полости $r_p = 0, 24$ и 30 нм. Зарождение круговой ПДП энергетически выгодно, если значения f и h попадают в область над соответствующей кривой $h_c^{(circ)}(f)$, а зарождение прямоугольной ПДП – если они попадают в область под соответствующей кривой $h_c^{(rec)}(f)$. Следовательно, на рисунке 6 можно выделить пять областей, обозначенных греческими буквами от α до ϵ , соответствующих различным состояниям дефектной структуры композитной наночастицы.

Область α , ограниченная сверху пучком пунктирных кривых $h_c^{(circ)}(f)$, а справа внизу – вертикальной штрихпунктирной линией, представляет собой область когерентного (бездислокационного) состояния наночастицы, которое реализуется при относительно малых значениях несоответствия. В этой области не могут зародиться ни круговые, ни прямоугольные ПДП.

В области β , которая лежит между пучком пунктирных кривых $h_c^{(circ)}(f)$ и вертикальной штрихпунктирной линией, могут возникать круговые ПДП, но не могут зародиться прямоугольные ПДП. Это не исключает, однако, возможности формирования круговых ПДП по другим механизмам, а не только за счет расширения прямоугольных ПДП.

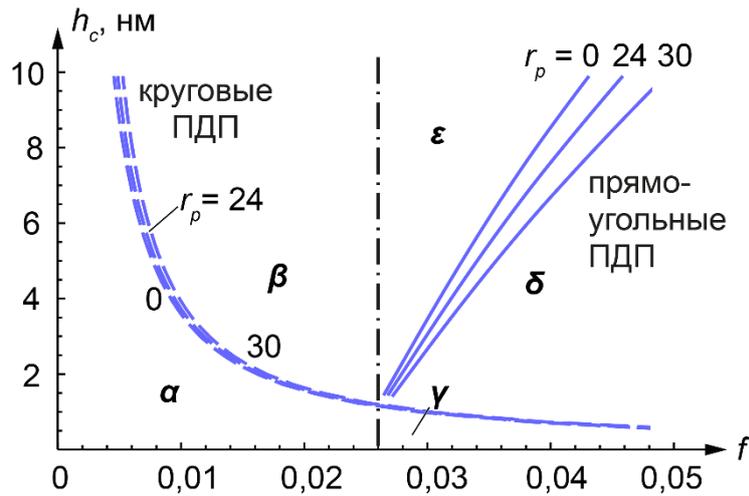


Рисунок 6 – Зависимость критической толщины оболочки h_c от несоответствия f в случае зарождения круговых и прямоугольных ПДП в композитных наночастицах. Зависимости получены при следующих значениях параметров системы: $r = 48$ нм, $b = 0,3$ нм, $\nu = 0,25$, $a/c = 0,2$ и $c/b = 10$. Круговым ПДП соответствуют пунктирные кривые, а прямоугольным ПДП – сплошные. Греческими буквами помечены пять областей различного состояния дефектной структуры.

В области γ , ограниченной сверху пучком пунктирных кривых $h_c^{(circ)}(f)$, а слева – вертикальной штрихпунктирной линией могут зарождаться прямоугольные ПДП, но из них не могут формироваться круговые ПДП.

В области δ , которая лежит между пучками пунктирных кривых $h_c^{(circ)}(f)$ и сплошных кривых $h_c^{(rec)}(f)$, могут одновременно появляться как прямоугольные ПДП, так и круговые. Это означает, что в этой области относительно больших несоответствий и не слишком толстых оболочек можно ожидать действия механизма разрастания прямоугольных ПДП и их превращения в круговые ПДП. Зарождение новых прямоугольных ПДП прекращается на верхней границе области δ , очерченной кривой $h_c^{(rec)}(f)$, положение которой определяется радиусами ядра и его внутренней полости. Тем не менее, уже сформировавшиеся к этому моменту прямоугольные ПДП могут продолжать расширяться и превращаться в круговые ПДП. Наконец, в области ϵ процесс превращения прямоугольных ПДП в круговые постепенно прекращается, и новых прямоугольных ПДП не возникает. Круговые ПДП, как и в области β , могут продолжать формироваться за счет действия других возможных механизмов.

На рисунке 7 изображены зависимости критических толщин оболочки $h_c^{(circ)}$ и $h_c^{(rec)}$ от несоответствия f для круговых и прямоугольных ПДП в оболочках нанопроволок (зеленые кривые) и наночастиц (синие кривые). Из рисунка 7 видно, что наночастицы более устойчивы к образованию прямоугольных и круговых ПДП, чем нанопроволоки, что согласуется с ранее сделанным выводом.

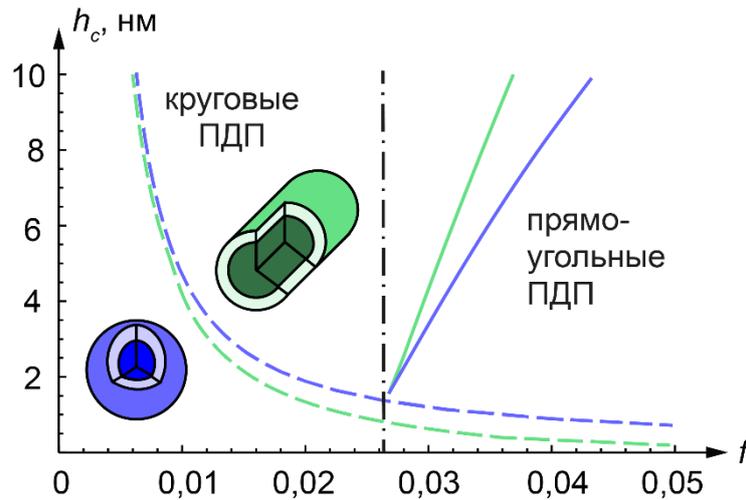


Рисунок 7 – Зависимость критической толщины оболочки h_c от несоответствия f в случае зарождения круговых и прямоугольных ПДП в композитных **нано-проводах** и **наночастицах**. Зависимости получены при следующих значениях параметров системы: $r = 48$ нм, $b = 0,3$ нм, $\nu = 0,25$, $a/c = 0,2$ и $c/b = 10$.

В четвертом разделе главы сравниваются механизмы релаксации напряжений несоответствия в двух- и трехслойных пластинах путем зарождения прямоугольных ПДП со свободной поверхности и прямолинейных ДН на границе раздела подложки и пленки. На рисунке 8 дано схематичное представление двух- и трехслойной пластины с прямолинейной ДН и прямоугольной ПДП.

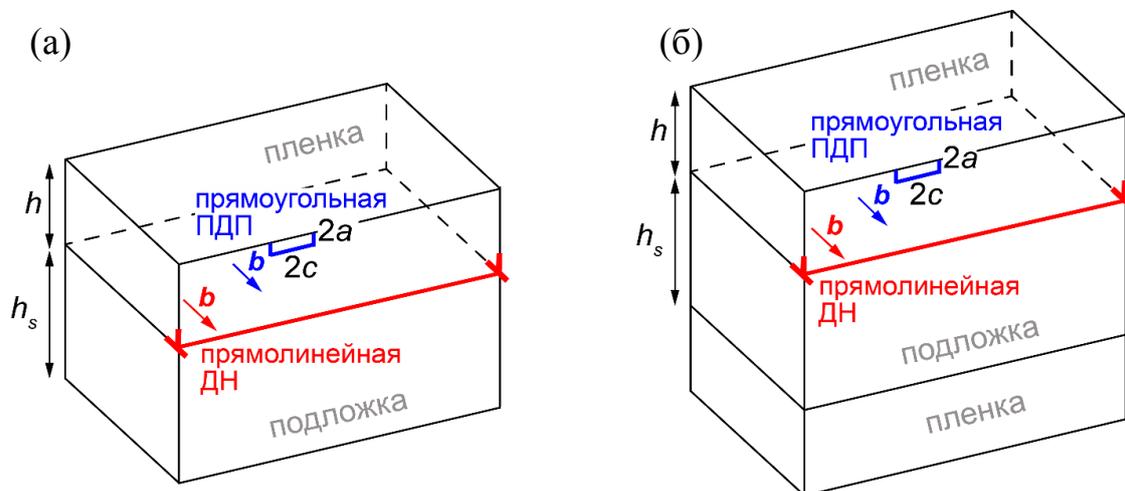


Рисунок 8 – Схематичное представление **прямоугольной ПДП** и **прямолинейной ДН** в двух- и трехслойных пластинах. Синим показаны **прямоугольные ПДП**, красным – **прямолинейные ДН** в двух- (а) и трехслойной (б) пластинах.

Как и прежде, сравнение механизмов релаксации напряжений несоответствия (зарождение прямоугольной ПДП или прямолинейной ДН) производилось на основе зависимостей критической толщины пленки h_c от несоответствия f (см. рисунок 9).

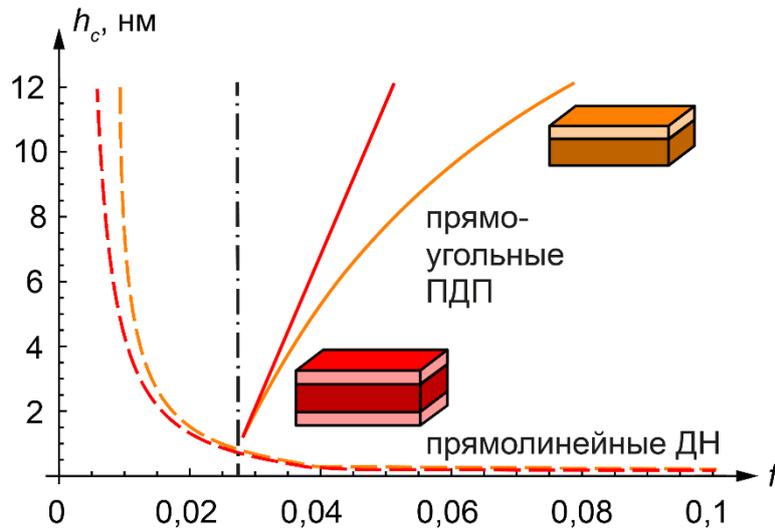


Рисунок 9 – Зависимость критической толщины пленки h_c от несоответствия f в случае зарождения прямоугольных ПДП и прямолинейных ДН в композитных **двухслойных** и **трехслойных** пластинах. Зависимости получены при следующих значениях параметров системы: $H_s = 48$ нм, $h_s = 24$ нм, $b = 0,3$ нм, $\nu = 0,25$, $a/c = 0,2$ и $c/b = 10$.

Как видно из рисунка 9, зависимости критической толщины от несоответствия для многослойных пластин аналогичны зависимостям для нанопроволок и наночастиц, т.е. существуют такие толщины пленок h_c и несоответствия f , при которых возможно: 1) зарождение лишь прямолинейных ДН, 2) зарождение лишь прямоугольных ПДП, 3) образование прямолинейных ДН через расширение прямоугольных ПДП со свободной поверхности. Двухслойные пластины более устойчивы к зарождению прямоугольных ПДП и прямолинейных ДН, чем трехслойные.

В третьей главе рассмотрена релаксация напряжений несоответствия в Ш-нитридных композитных структурах за счет образования ДН путем призматического скольжения с учетом кристаллической симметрии Ш-нитридных композитных структур. Проведено сравнение критических условий зарождения ДН путем базисного и призматического скольжения. Проведено сравнение изотропного и трансверсально-изотропного приближений для описания процессов релаксации напряжений несоответствия в Ш-нитридных композитных структурах.

В *первом разделе* главы исследуется случай релаксации напряжений несоответствия за счет зарождения ДН путем призматического скольжения и сравниваются два способа релаксации напряжений несоответствия в Ш-нитридных композитных структурах – образование ДН путем базисного (ДНБС) и призматического (ДНПС) скольжения.

На рисунке 10а схематично изображена Ш-нитридная гетероструктура, которая состоит из подложки и пленки с ДНБС (синяя штрихпунктирная линия) и ДНПС (красная сплошная линия) на границе раздела между пленкой и подложкой. На рисунке 10б дана кристалло-геометрия решаемой задачи.

В случае зарождения ДН в III-нитридной композитной структуре изменение полной энергии системы ΔW имеет вид:

$$\Delta W = W_d(h) + W_{int}(h), \quad (6)$$

где W_d – энергия ДН с учетом энергии ядра ДН, W_{int} – энергия взаимодействия ДН с полем напряжений несоответствия в композитной структуре.

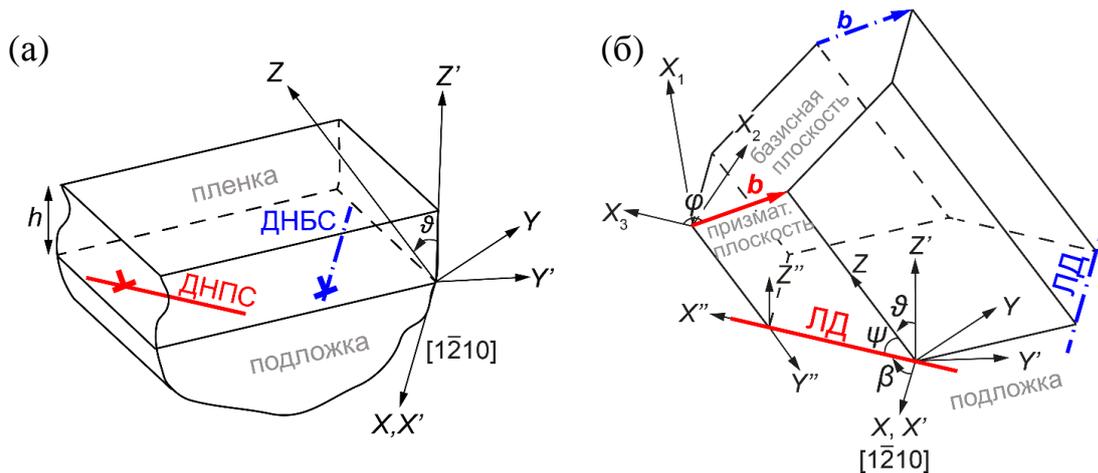


Рисунок 10 – ДНБС и ДНПС в полуполярных III-нитридных композитных структурах. (а) общий вид гетероструктуры, состоящей из подложки и пленки толщиной h . (б) геометрия III-нитридного кристалла в полуполярной ориентации и используемые системы координат. Синие штрихпунктирные линии – это линии ДНБС, красные сплошные линии – это линии ДНПС, b – вектор Бюргера, ЛД – линия дислокации.

Зависимости критической толщины оболочки h_c (критическая толщина пленки, превышение которой ведет к появлению ДН) от угла наклона ϑ (угол между осью c и направлением полуполярного роста) найдены, как и раньше, путем приравнивания нулю выражения (6) и решением получившегося уравнения относительно h . На рисунке 11 приведены зависимости критической толщины h_c от угла наклона ϑ для гетероструктуры $\text{In}_{0,06}\text{Ga}_{0,94}\text{N}/\text{GaN}$. Штрихпунктирная кривая показывает зависимость критической толщины от угла наклона ϑ для ДНБС, сплошная кривая – для ДНПС, а пунктирная кривая – для сидячих ДН. Пока угол ϑ меньше $\sim 62^\circ$, образование ДНБС энергетически выгоднее, чем образование ДНПС. Если угол ϑ устремить к нулю, то вектор Бюргера ДНПС становится почти параллелен линии дислокации (ЛД), и винтовая компонента этой дислокации превалирует над ее краевой компонентой. Поскольку винтовые компоненты дислокаций не влияют на релаксацию напряжений в композитных структурах, критическая толщина образования ДНПС стремится к бесконечности. В случае, когда $\vartheta \rightarrow 90^\circ$, релаксация за счет базисного скольжения становится невозможной, потому что уменьшается та компонента вектора Бюргера ДНБС, которая дает вклад в энергию взаимодействия, и критическая толщина образования ДНБС (штрихпунктирная кривая на рисунке 11) стремится к бесконечности. В случае,

изображенном на рисунке 11, наиболее энергетически выгодно образование сидячих ДН в призматических плоскостях, поскольку штрихпунктирная и сплошная кривые лежат выше пунктирной. Однако на практике зарождение сидячих ДН существенно затруднено, поскольку, они не могут образовываться за счет скольжения, т.к. их вектор Бюргерса и ЛД лежат в разных плоскостях.

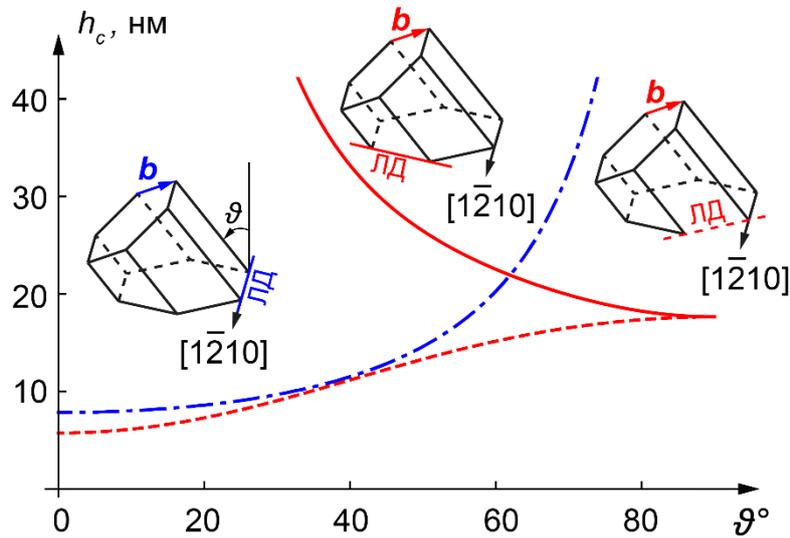


Рисунок 11 – зависимости критической толщины h_c , от угла наклона ϑ для гетероструктуры $\text{In}_{0,06}\text{Ga}_{0,94}\text{N}/\text{GaN}$ и разных типов ДН. Синие штрихпунктирные кривые соответствуют ДНБС, красные сплошные – ДНПС, а красные пунктирные – сидячим ДН.

На рисунке 12 показаны расчетные зависимости критической толщины h_c от показателя состава x в гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ для трех особых ориентаций плоскостей роста: полуполярных $(20\bar{2}1)$ и $(30\bar{3}1)$, и неполярной m -плоскости. В то время как кривые критической толщины образования ДНБС для этих трех ориентаций четко отделены друг от друга, кривые критической толщины образования ДНПС сливаются друг с другом. В целом, теория предсказывает, что образование ДНПС энергетически выгоднее образования ДНБС в тех композитных структурах, в которых угол наклона ϑ плоскостей роста близок к неполярной кристаллографической ориентации. Экспериментальные данные представлены на рисунке 12 различными символами (см. вставку на рисунке 12). Каждая точка на рисунке 12 соответствует отдельной, частично релаксированной пленке $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ со своей толщиной и показателем состава x , выращенной на массивной подложке GaN. Как видно из рисунка 12, все экспериментальные точки лежат выше соответствующих теоретических кривых. Это означает, что данный подход согласуется с экспериментальными данными и позволяет определить нижнюю границу образования ДН при гетероэпитаксии.

Во втором разделе главы приведено сравнение изотропного и трансверсально-изотропного приближений для описания процессов релаксации напряжений несоответствия в III-нитридных композитных структурах за счет зарождения ДНПС и ДНБС.

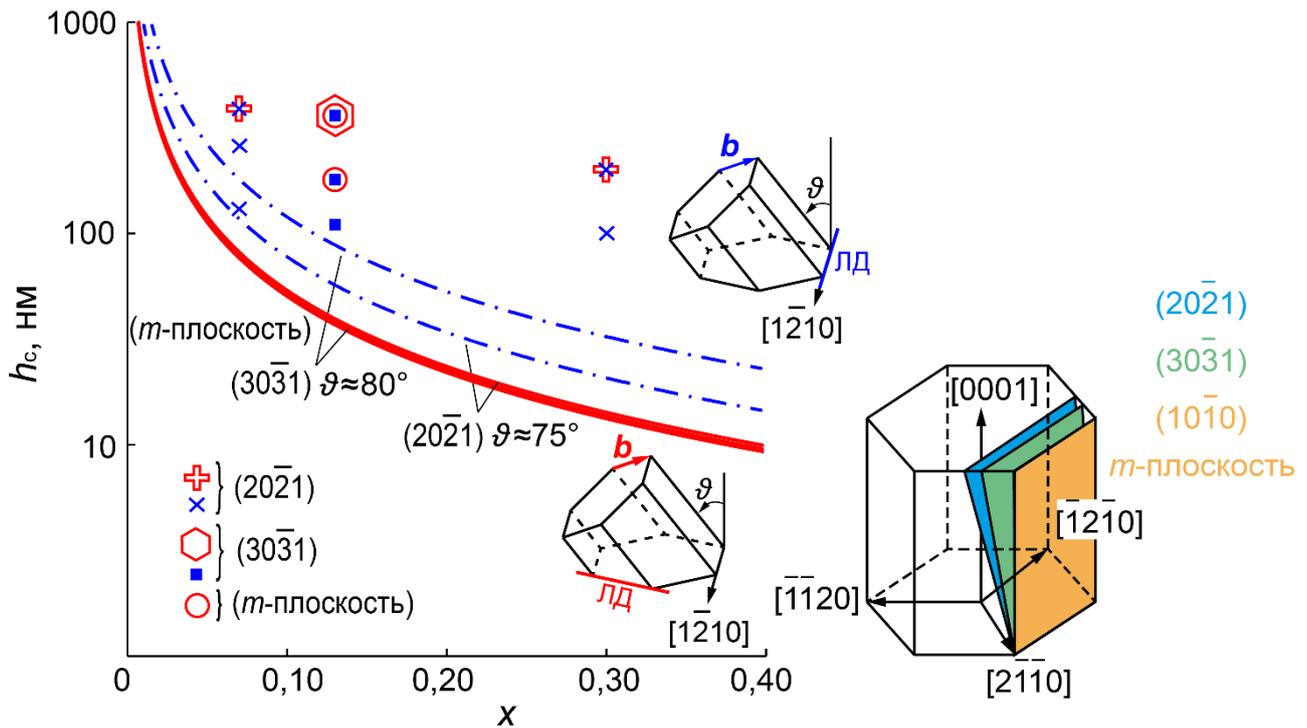


Рисунок 12 – Сравнение зависимостей критической толщины h_c образования ДН от содержания Al x в гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ с экспериментальными данными.

Оба способа описания релаксации напряжений несоответствия в композитных плоских структурах основаны на энергетическом подходе с той лишь разницей, что в изотропном приближении используется изотропное решение для упругой энергии ДН W_d из выражения (6), а в трансверсально-изотропном – трансверсально изотропное решение, которое на порядок сложнее изотропного.

Показано, что практически для любых полуполярных ориентаций роста для описания ДНБС и сидячих ДН можно использовать более простое изотропное приближение. Однако, для описания ДНПС следует использовать более сложное трансверсально-изотропное приближение, учитывающие симметрию кристаллической решетки III-нитридных композитных структур, поскольку, в случае ДНПС различия в изотропном и трансверсально-изотропном решении достаточно существенны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В диссертации проведено исследование механизмов релаксации напряжений несоответствия в КНС путем образования ПДП, единичных ДН и их диполей. Определены критические условия формирования прямоугольных ПДП в полых и сплошных композитных наночастицах и нанопроволоках, двух- и трехслойных пластинах. Определена оптимальная форма прямоугольной ПДП и область ее залегания. Исследована устойчивость наночастиц и нанопроволок к зарождению круговых и прямоугольных ПДП, а также двух- и трехслойных пла-

стин к зарождению прямолинейных ДН и прямоугольных ПДП. Найдены критические условия зарождения ЧДН, ПДН и их диполей в композитных нанопроволоках с ядром в виде длинного параллелепипеда. Определены критические условия зарождения ДН путем призматического скольжения в III-нитридных композитных структурах. Проведено сравнение изотропного и трансверсально-изотропного приближений к описанию процессов релаксации напряжений несоответствия путем зарождения ДНБС или ДНПС в III-нитридных композитных структурах.

Ниже представлены основные выводы:

1. На основе зависимостей критической толщины оболочки h_c от несоответствия f показано, что полые наночастицы и нанопроволоки более устойчивы к зарождению прямоугольных ПДП, чем сплошные наночастицы и нанопроволоки.
2. На основе зависимостей изменения полной энергии системы ΔW от положения ДН x_0 показано, что зарождение частичных ДН вероятнее, чем зарождение полных ДН в тонких нанопроволоках с ядром в виде длинного параллелепипеда квадратного поперечного сечения, а в толстых нанопроволоках с радиусом больше критического – наоборот. В частности, в нанопроволоках Au-Pd с радиусом менее 23 нм и ядром со стороной 5 нм зарождение частичных ДН вероятнее зарождения полных ДН, а в нанопроволоках Au-Pd с радиусом более 23 нм и таким же ядром зарождение полных ДН вероятнее зарождения частичных ДН.
3. На основе зависимостей изменения полной энергии системы ΔW от положения ДН x_0 или диполя ДН (x_1, x_2) показано, что зарождение диполей ДН энергетически выгоднее, чем зарождение единичных ДН в композитных нанопроволоках с ядром в виде длинного параллелепипеда.
4. На основе зависимостей критической толщины пленки h_c от угла ϑ между полярной осью c и направлением роста плоской III-нитридной композитной структуры показано, что в зависимости от угла ϑ в структуре реализуются разные механизмы релаксации напряжений несоответствия: зарождение ДН, образующихся в результате базисного скольжения, или зарождение ДН, образующихся в результате призматического скольжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] R.G. Chaudhuri, S. Paria. *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 23385.
- [2] X. Chen, et al. *Nano Lett.* **3** (2003) 799.
- [3] M. Laskar, S.E. Skrabalak. *J. of Mat. Chem. A.* **4** (2016) 6911.
- [4] L.I. Trusov, et al. *J. Cryst. Growth* **114**, 133 (1991).
- [5] A.L. Kolesnikova, et al. *Int. J. Solids Struct.* **50** 1839 (2013).
- [6] Y. Ding, et al. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 111603 (2012).
- [7] Y. Ding, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 12480.
- [8] A.E. Romanov, et al. *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 103522.
- [9] S. Yoshida, et al. *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 131909.
- [10] P.S. Hsu, et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 171917.
- [11] Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972). 600 с.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По результатам выполненных исследований опубликованы 22 работы в материалах трудов конференций, а также следующие статьи в ведущих рецензируемых журналах:

- 1а. Гуткин М.Ю., **Смирнов А.М.** Зарождение прямоугольных призматических дислокационных петель в оболочках и ядрах композитных наночастиц // Физика твердого тела - 2014. - Т. 56. - № 4. - С. 703-710 (ВАК).
- 1б. Gutkin M.Yu., **Smirnov A.M.** Generation of rectangular prismatic dislocation loops in shells and cores of composite nanoparticles // Physics of the Solid State - 2014, Vol. 56, No. 4, pp. 731-738 (Scopus, WoS).
2. Gutkin M.Yu., **Smirnov A.M.** Initial stages of misfit stress relaxation by rectangular prismatic dislocation loops in composite nanostructures // Journal of Physics: Conference Series - 2014, Vol. 541, No. 1, pp. 012007 (Scopus, WoS).
3. Gutkin M.Yu., **Smirnov A.M.** Initial stages of misfit stress relaxation in composite nanostructures through generation of rectangular prismatic dislocation loops // Acta Materialia - 2015, Vol. 88, pp. 91-101 (Scopus, WoS).
- 4а. Гуткин М.Ю., Красницкий С.А., **Смирнов А.М.**, Колесникова А.Л., Романов А.Е. Дислокационные петли в сплошных и полых полупроводниковых и металлических наногетероструктурах // Физика твердого тела - 2015. - Т. 57. - № 6. - С. 1158-1163 (ВАК).
- 4б. Gutkin M.Yu., Krasnitckii S.A., **Smirnov A.M.**, Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Dislocation loops in solid and hollow semiconductor and metal nanoheterostructures // Physics of the solid state - 2015, Vol. 57, No. 6, pp. 1177-1182 (Scopus, WoS).
- 5а. Гуткин М.Ю., **Смирнов А.М.** Начальные стадии релаксации напряжений несоответствия путем образования призматических дислокационных петель в композитных наноструктурах GaN-Ga₂O₃ // Физика твердого тела - 2016. - Т. 58. - № 8. - С. 1558-1567 (ВАК).
- 5б. Gutkin M.Yu., **Smirnov A.M.** Initial stages of misfit stress relaxation through the formation of prismatic dislocation loops in GaN-Ga₂O₃ composite nanostructures // Physics of the solid state - 2016, Vol. 58, No. 8, pp. 1611-1621 (Scopus, WoS).
6. Krasnitckii S.A., **Smirnov A.M.**, Gutkin M.Yu. Misfit stresses in a core-shell nanowire with core in the form of long parallelepiped // Journal of Physics: Conference Series - 2016, Vol. 690, No. 1, pp. 012022 (Scopus, WoS).
7. **Smirnov A.M.**, Young E.C., Bougrov V.E., Speck J.S., Romanov A.E. Critical thickness for the formation of misfit dislocations originating from prismatic slip in semipolar and nonpolar III-nitride heterostructures // APL Materials - 2016, Vol. 4, No. 1, pp. 016105 (Scopus, WoS).
8. Krasnitckii S.A., Kolomoetc D.R., **Smirnov A.M.**, Gutkin M.Yu. Misfit stresses in a composite core-shell nanowire with an eccentric parallelepipedal core subjected to one-dimensional cross dilatation eigenstrain // Journal of Physics: Conference Series - 2017, Vol. 816, No. 1, pp. 012043 (Scopus, WoS).