

УДК 621.315.592.2

В.І. Осінський, д-р техн. наук, В.А. Лабунов, д-р техн. наук, Г.Г. Горох, канд. техн. наук, Н.М. Ляхова, Н.О. Ляхова, Д.В. Соловей

Темплетні шари для наногетероструктур $\text{Si}/\text{A}^3\text{B}^5$

Рассмотрены функции темплетных слоев при формировании наногетероструктур A^3B^5 . На кремниевых подложках получены темплетные нанослои анодного пористого алюминия.

The problems of template layers for A^3B^5 epitaxy on Si substrate are discussed. Template layers of anodic aluminium oxide film were formed on Si surface by Al film deposition onto Si substrate and subsequently anodizing the aluminium.

Вступ

Наноструктури на основі A^3B^5 є предметом інтенсивних досліджень завдяки їх можливостям високоєфективного випромінювання в широкому спектральному діапазоні і придатності до створення оптоелектронних надвисокочастотних та високотемпературних приладів. Через безперервну вимогу мініатюризації приладів природно існує інтерес до проблем формування наноприладів на нано розмірних матеріалах [1, 2].

Суміщення елементів на кремнії з гетероструктурами A^3B^5 є актуальною проблемою створення складних функціональних приладів на одному чипі ($\text{Si}/\text{A}^3\text{B}^5$). Не зважаючи на те, що перші одночипові прилади $\text{Si}/\text{A}^3\text{B}^5$ були запропоновані нами ще у 1972 році [3] та реалізовані у 1975 році [4], пошук нових технологій активно продовжується.

Для великих діаметрів пластин кремнію цікавою є технологія використання темплетів. Наночар на поверхні епітаксійного росту називається темплетним, якщо він хімічно зв'язаний з цією поверхнею, сприяє зародкоутворенню в певних місцях вихідної поверхні під час росту нового епітаксійного шару, зумовлює зменшення числа дефектів, порівняно з вихідною поверхнею, і не є суцільним.

На базі темплетно-буферної технології для епітаксії A^3B^5 гетероструктур на пластинах кремнію діаметром $\phi=200\ldots300$ мм можуть бути побудовані, наприклад, інтегральні пристрої НВЧ зв'язку, що включають в себе дуплексери, конвертери, схеми модуляції і підсилювачі потужності, спроможні функціонувати на частотах до 27ГГц [5].

Одним із привабливих є темплет анодованого окислу алюмінію (ТАОА). Формування структур різних матеріалів у нанопорах темплету одержало назву темплетного синтезу [6] ("template synthesis"). Плівка ТАОА, що має розміри від субмікронного до нанометрового викликає великий інтерес при формуванні електронних, оптоелектронних і мікро механічних наноприладів [7,8], а також при створенні багатоострівкових одно електронних транзисторів, що працюють при кімнатній температурі [9].

У данній роботі отримано темплети анодованого окислу алюмінію (ТАОА) на Si - підкладці, визначені властивості темплетних шарів з урахуванням темплетних параметрів (радіус і висота наноутворень)

при формуванні наногетероструктур A^3B^5 на кремнії і досліджені процеси корегування режимів МОС-гідридної епітаксії GaN і InGaN у ТАОА.

1. Функції темплетних шарів при формуванні наногетероструктур A^3B^5

Ступінь несучільності темплетного шару можна характеризувати такими параметрами, як радіус і висота його нано утворень. Оптимальні темплетні параметри для умовно бездислокаційного рельєфу нового епітаксійного шару визначаються для певного ступеню неузгодження ґраток, De , за допомогою тривимірного моделювання [10, 11, 12].

При заданому значенні неузгодження ґраток можна оцінити критичні розміри наноструктур, при яких дислокації не утворюватимуться. Представлені на рис. 1 криві умовно бездислокаційного рельєфу нормовані, і тому можна вважати загальну картину незалежною від матеріалу.

При великому радіусі наноострівців крива бездислокаційного рельєфу асимптотично наближається до тонкоплівкового граничного рішення. Проте, для малих радіусів нано утворень картина відрізняється від двовимірної тонкої плівки. Фактично, при радіусах, R_c , менших за критичний, криві бездислокаційного рельєфу домінуються тривимірними обмежувальними ефектами.

На рис. 1 (б) представлена крива бездислокаційного рельєфу ($De = 1.69\%$), в якій асимптота тонкої плівки та границя тривимірного обмеження перетинаються в точці критичного радіусу R_c . На мал. 1 (в) представлено зміну R_c як функцію ступеню неузгодження ґраток, De . R_c монотонно спадає при зменшенні De . Проте, слід зазначити, що навіть при великих значеннях $De = 5\%$, існують критичні розміри, для яких досяжна бездислокаційність.

2. Формування ТАОА для процесів епітаксійного зарощування сполуками GaN і InGaN

ТАОА представляє гексагональну матрицю циліндричних пор з високим ступенем впорядкованості і надзвичайно малими діаметрами, які не можна одержати літографічним методом. Темплетні параметри легко регулюються при анодуванні концентрацією кислот й прикладеною напругою. Геометрія анодованого пористого алюмінію схематично представлена на рис. 2а як сотова структура із щільно впакованим масивом шестикутних комірок, кожна з яких містить центральну пору.

Нами отримані ТАОА-структури, сформовані на шарах алюмінію (1,5 мкм), напилених магнетронним методом на кремнієві підкладки n-типу електропровідності діаметром 100 мм із кристаліграфічною орієнтацією (100) і поверхневим

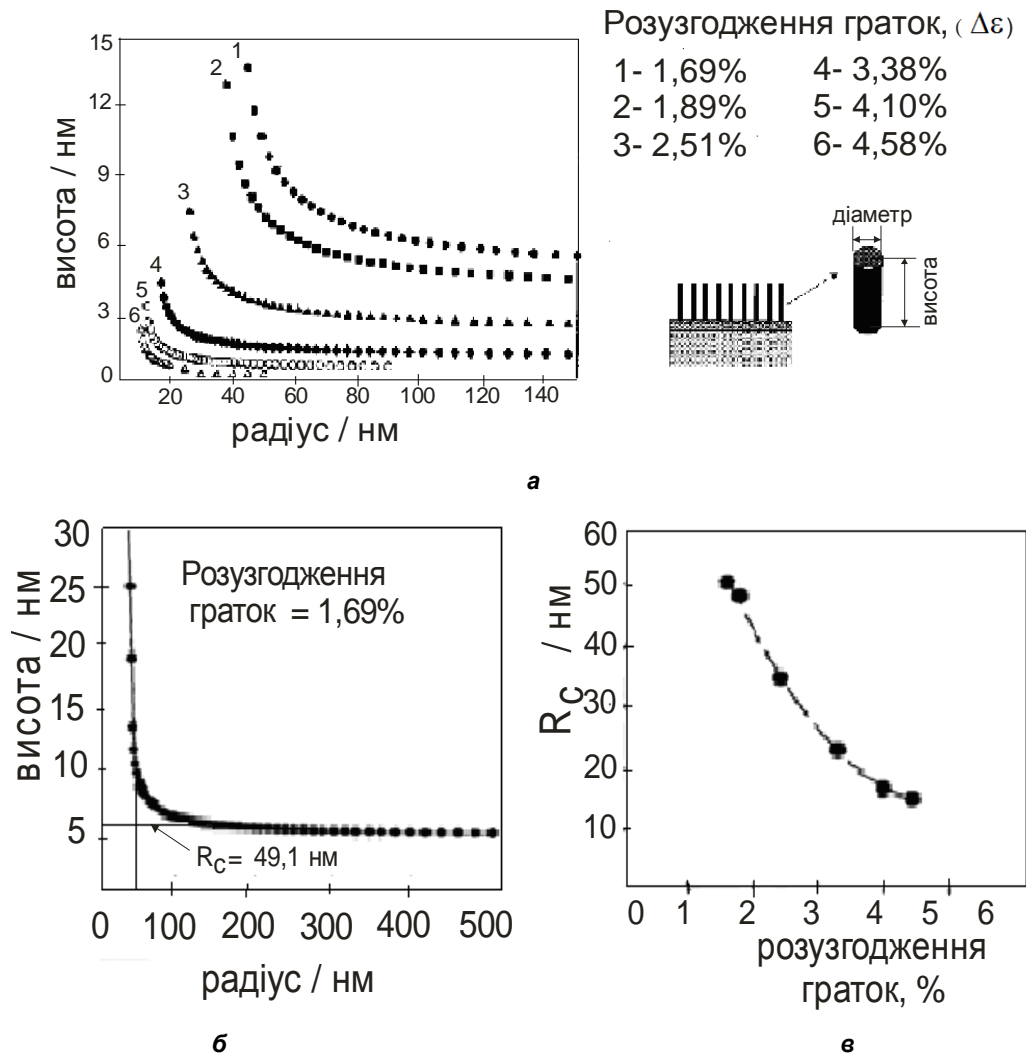


Рис. 1. Криві умовно бездислокаційного рельєфу для визначення оптимальних темплетних параметрів: (а) – оптимальні розміри темплетних нанотворень (радіус і висота) при різних ступенях неузгодження ґраток ($\Delta\epsilon$); б) крива бездислокаційного рельєфу при $\Delta\epsilon = 1.69\%$, (асимптота тонкої плівки та границя тривимірного обмеження перетинаються в точці критичного радіусу R_c); в) залежність критичного радіусу R_c від ступеню неузгодження ґраток

опором $40\text{ мВ}/\square$, представлені на рис.3. Електрохімічне анодування здійснювалося у водяних розчинах щавлевої (0,4 М), маленової (0,6 М) та винної (0,4 М) кислот, у гальваностатичному режимі при напругах 39-45 В, 73-75 В та 185-190 В, відповідно.

У результаті за спеціально розробленою методикою в процесі анодування в бар'єрному шарі були сформовані наноканали, які в результаті наступного розчинення перетворилися в продовження пор.

У роботі [13] для виготовлення ТАОА використовувалась плівка алюмінію, сформована електронно-променевим напиленням, товщиною близько 1 мкм, на підкладці кремнію з використанням двоступінчастого процесу анодування. Плівка Al спочатку анодувалась при напрузі 40 В у 0.3% розчині щавлевої кислоти близько 4 хвилин. Потім анодований шар, що покриває частину плівки, прибирався в суміші фосфорної та хромової кислоти. Текстурована Al пластина була анодована знову за таких же умов, що й першого разу. Другий крок анодування тривав доти, доки плівка Al не була цілком перетворена у плівку ТАОА. На рис. 2(б, в) показано РЕМ-зображення

ТАОА. Можна побачити, що нанопори являють собою непересічені паралельні циліндри, що не перетинаються, відносно подібні за розмірами, досить однорідні й гексагонально орієнтовані. Середній діаметр пор, як було обміряно за допомогою РЕМ, становив близько 65 нм. Пори є однорідними й приблизно паралельними, що робить ТАОА плівки ідеально придатними для осадження нанотворень. На рис. 2(г) показано зображення ТАОА, зроблене за допомогою атомного силового мікроскопу (АСМ).

Звичайне корегування режимів МОС-гібридної епітаксії контролем спектрів фотолюмінесценції і видом РЕМ- поперечного перерізу, не дозволяє точно визначити чи є ріст у порах. Тільки 3D зображення в атомному силовому мікроскопі може виявити наявність або відсутність III-нитридної плівки [Ошибка! Закладка не определена.].

У таблиці 1 представлені параметри технологічних режимів селективного епітаксійного зарощування нанобластей такими напівпровідниковими сполуками, як GaN і InGaN.

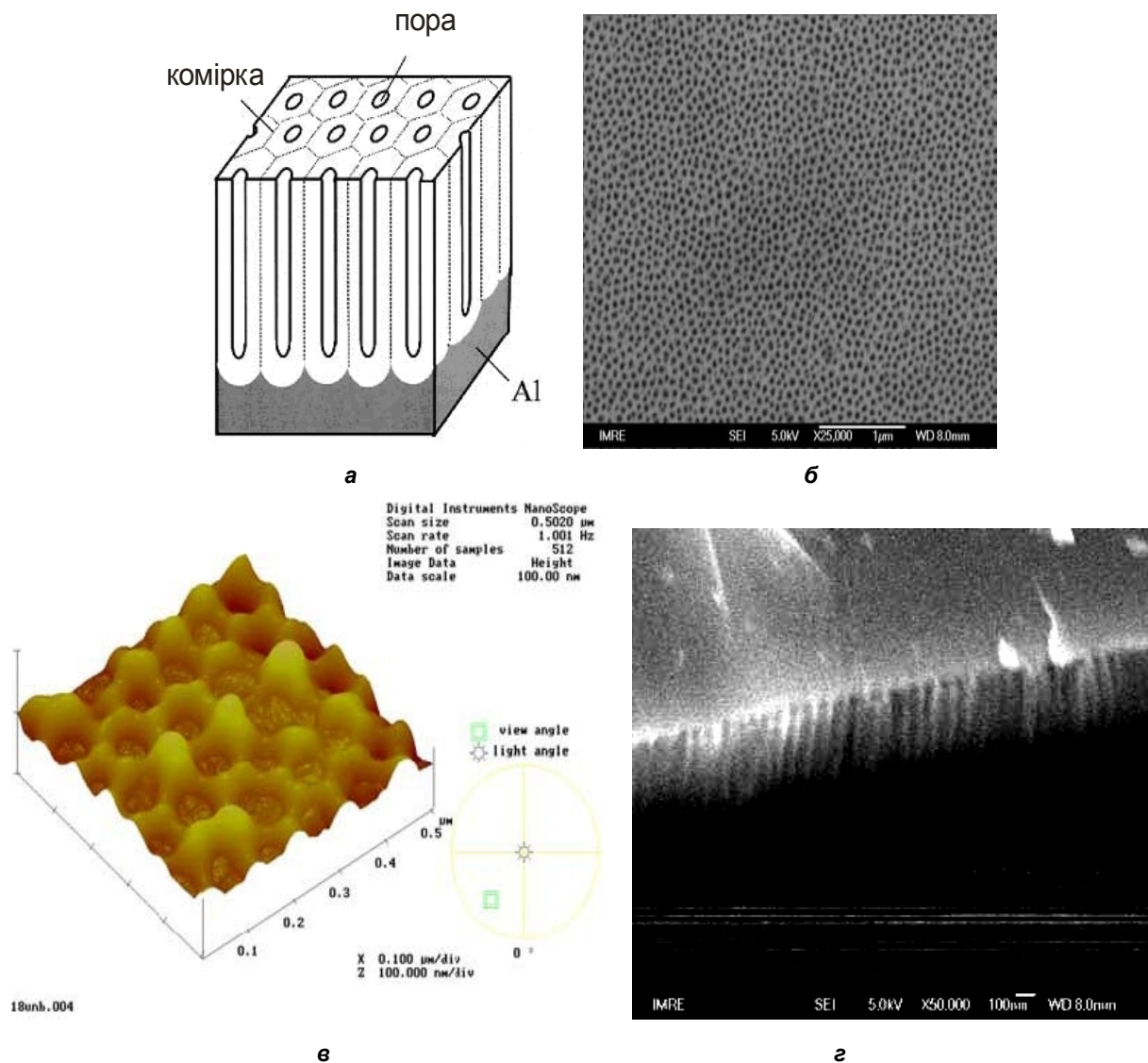


Рис. 2. ТАОА - зразок 3.8.63, сформований на плівці Al, утвореній електронно-променевим напленням: а) схематичне зображення структури ТАОА, б) РЕМ - зображення ТАОА (вид зверху), в) РЕМ - зображення ТАОА (поперечний переріз), г) АСМ - зображення ТАОА

Таблиця 1

| Зразок | Температура осадження | Швидкість потоку триметилу галію (TMGa) (sccm) | Швидкість потоку триметилу індію (TMIn) (sccm) | Час росту (хв.) |
|-----------------|-----------------------|--|--|-----------------|
| 3.8.63#1 GaN | 960 °C | 30 | 0 | 25 |
| 3.8.63#2 InGaIn | 760 °C | 5 | 420 | 3 |

На рис. 4. показано РЕМ-зображення (зразок 3.8.63) після GaN епітаксійного зарощування протягом 25 хвилин. Як видно, ТАОА може залишатися стабільним при досить високих температурах росту (близько 960°C). Картинка також показує, що тільки деякі GaN нанодрої зарощували однорідні отвори в ТАОА. GaN може утворювати центри кристалізації й на поверхні і повністю зарощувати її. Це може відбуватися через велику швидкість росту. Поверхня отворів блокується до того, як газоподібні хімічні реагенти зможуть пройти по довжині отворів.

На зразку 3.8.63#1 спостерігалася фотолюмінесценція GaN при використанні He-Cd

лазера з довжиною хвилі 325 нм при кімнатній температурі (рис. 4, в). У спектрі домінують два дуже широкі піки, сконцентровані у діапазоні 3,36 еВ та 2,25еВ, які звичайно спостерігаються в GaN зразках [14]. При цьому не була поміченою значна фотолюмінесценція вище забороненої зони (3,48 еВ), як це можна було б очікувати, якби спостерігалися ефекти, обумовлені квантовим обмеженням. Можливо, що ефекти квантового обмеження не виявляються, тому що підготовлені в такий спосіб GaN наноструктури є занадто великими. Енергії піків ідентифікувалися з енергіями для GaN тонких плівок.

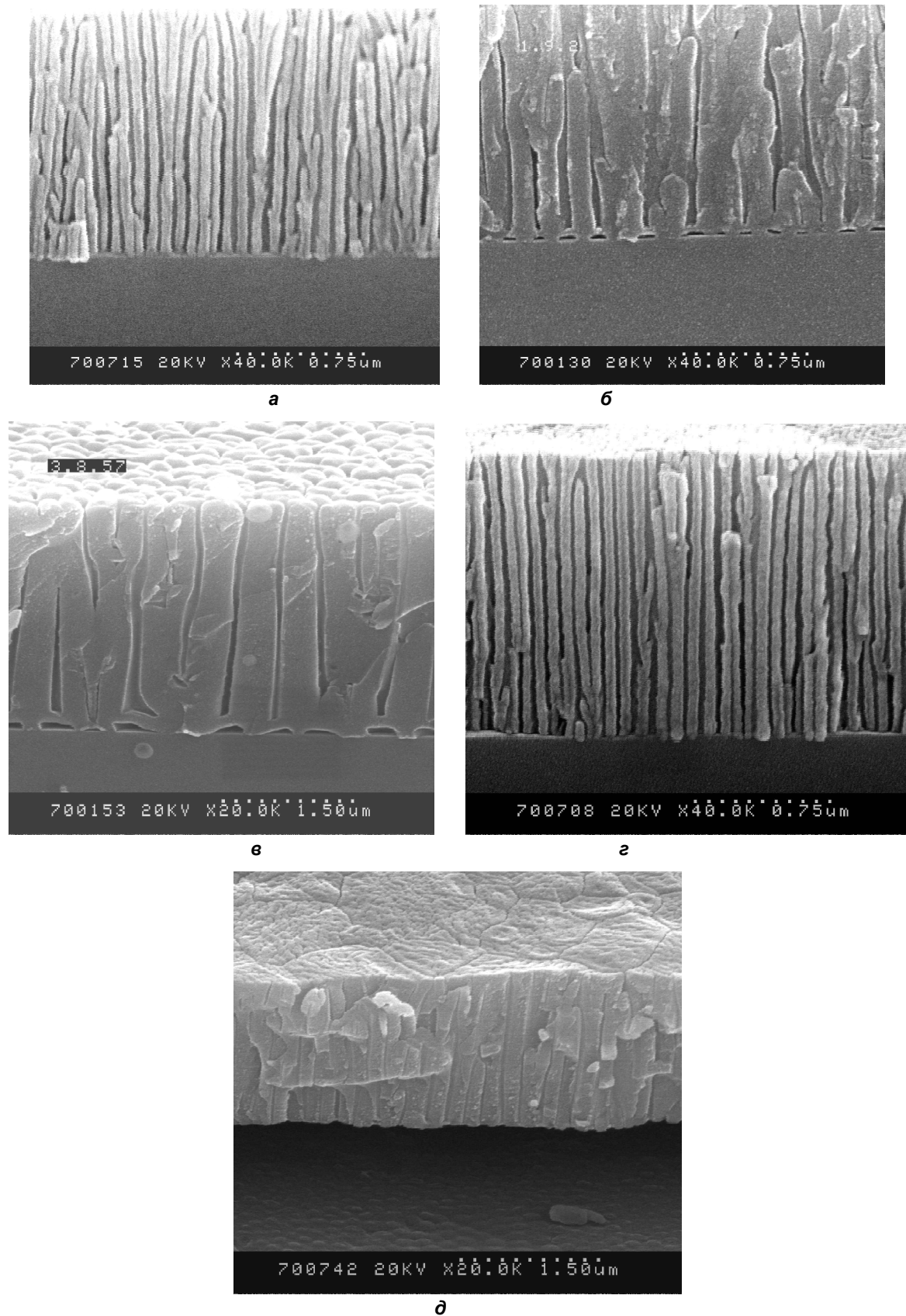
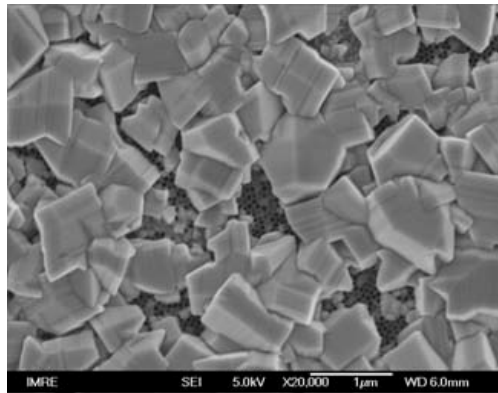
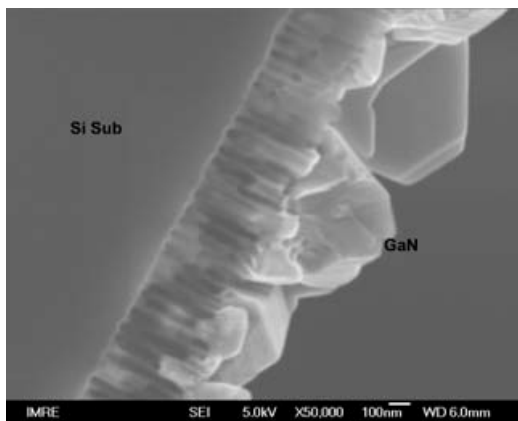


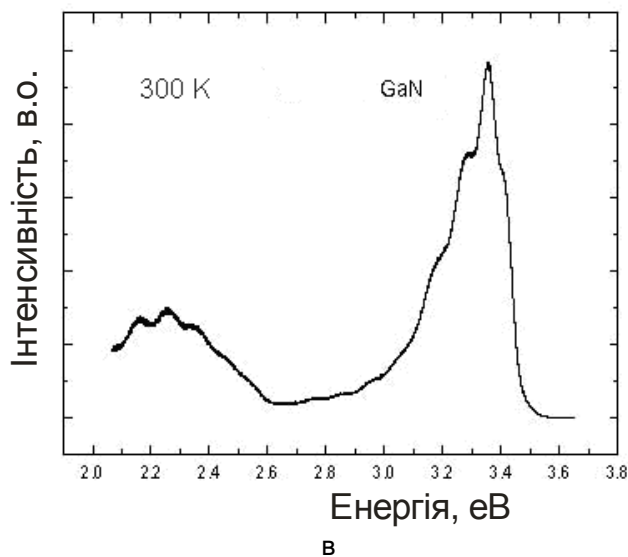
Рис. 3. РЕМ - зображення ТАОА – структури, сформованої на шарах алюмінію (1,5мкм), напилених магнетронним методом на кремнієвій n-Si підкладці діаметром 100 мм із кристалографічною орієнтацією (100) і поверхневим опором $40\text{м}\Omega$, Електрохімічне анодування у гальваностатичному режимі у таких водних розчинах кислот: а) 0,05М щавлевої (зразок 1.8.180); б) 0,4М маленової (зразок 1.8.181); в) 0,4М винної (зразок 5.8.34); г) 0,05М щавлевої (зразок 5.8.35); д) 0,4М маленової (зразок 3.8.62)



а



б



в

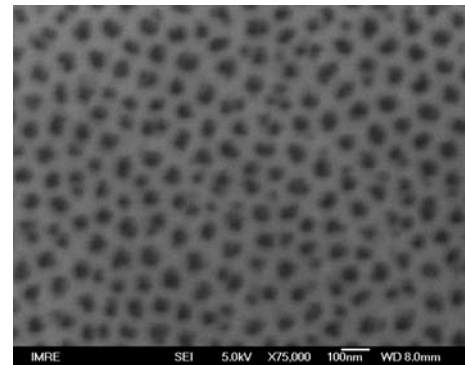
Рис. 4. Епітаксійний GaN, вирощений на ТАОА (а) РЕМ-зображення вид зверху, (б) поперечний перетин, (в) Спектр фотолюмінесценції GaN, вирощеного на ТАОА

На рис. 5 (а, б) представлено РЕМ-зображення зразка 3.8.63#2 (InGaN). Час епітаксійного росту для цього зразка був малим (3 хвилини). Ні з верхнього, ні з поперечного РЕМ-зображень не можна встановити наявності InGaN у порах. Тільки порівнюючи тривимірне АСМ- зображення зарощеного зразка (рис. 5 (б)) з попереднім АСМ-зображенням не зарощеного зразка (рис. 2(г)). можна встановити наявність InGaN у порах.

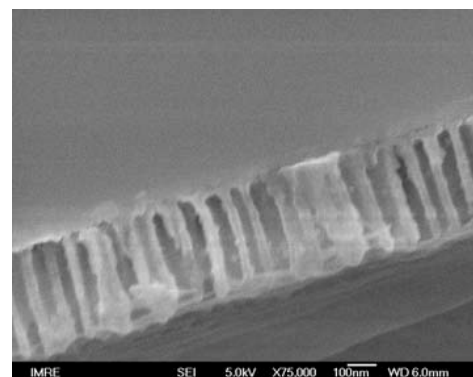
щеного зразка (рис. 2(г)). можна встановити наявність InGaN у порах.

Висновки

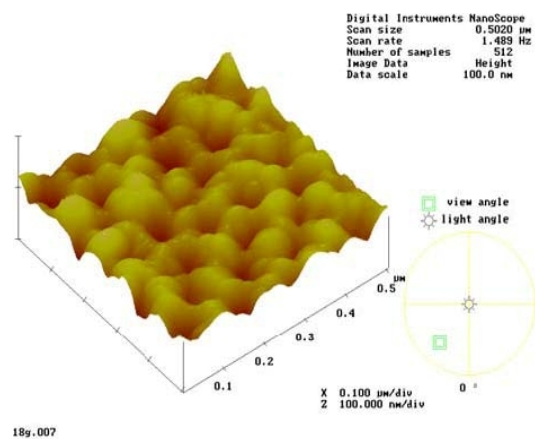
За допомогою анодування в електролітах тонких плівок Al на підкладках кремнію отримано ТАОА, які мають достатній ступінь гексагональної самоорганізації циліндричних нанопор для подальшого вирощування наноструктур GaN та InGaN; можуть витримувати високі температури росту GaN. Для одержання оптимальних умов росту необхідні подальші експерименти.



а



б



в

Рис. 5. Епітаксійний InGaN у ТАОА : РЕМ-зображення (а) – вид зверху, (б) – поперечний вид; в) АСМ зображення InGaN, вирощеного у ТАОА

Література

1. S. Nakamura. The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes // *Science*, 1998. V.281. P.956 .
2. H.Morkoc, S.Strite, G.B.Gao, M.E.Lin. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies // *J. Appl. Phys.*, 1994 V.76. P.1363.
3. Осинский. В.И., Костюкевич. Н.К. Интегральный оптрон. АС № 551730 (СССР), приоритет 1973 г.
4. Осинский В.И., Кацапов Ф.М. Эпитаксия арсенида галлия в окнах кремниевых подложек. Доклады академии наук БССР, 1978, Т.12., № 2, С. 123–126.
5. United States Patent 7,067, 856, Ramdani , et al. June 27, 2006.
6. Martin C.R. Template synthesis // *Chem Mater.*, 1996, V. 8. P. 1739.
7. H. Masuda, M. Ohya, H. Asoh and K. Nishio. Photonic band. gap in naturally occurring ordered anodic porous alumina // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001. V.40. L1217.
8. M. Sun, G. Zangari, M. Shamsuzzoha and R.M. Metzger. Electrodeposition of highly uniform magnetic nanoparticle arrays in ordered alumite // *Appl. Phys. Lett.*, 2001. V.78. P. 2964.
9. Сокол В.А. Электрохимическая технология гибридных интегральных схем. Минск: Бестпринт, 2004. С. 318.
10. Atkinson et al. The energy of finite systems of misfit dislocations in epitaxial strained layers // *J. Appl. Phys.*, 1992. V. 72. P. 2242.
11. Jain et al. Edge-induced stress and strain in stripe films and substrates: A two-dimensional finite element calculation // *J. Appl. Phys.*, 1995. V. 78. P. 1630.
12. Atkinson et al. Strain, dislocations, and critical dimensions of laterally small lattice-mismatched semiconductor layers // *J. Appl. Phys.*, 1995. V. 77. P. 1907.
13. Chen C.C., Yeh C.C. Large-Scale Synthesis of Crystalline Gallium Nitride Nanowires.// *J. Mater.Res.*, 2000. V. 15, No. 2. P. 211-217.
14. J.A. Wolk, K.M.Yu, and E.D.Bourret-Courchesne. Synthesis of GaN nanocrystals by sequential ion implantation // *Appl. Phys. Lett.*, 1997. V. 70. P. 2268.