

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.55.J-, 78.60.Hk, 78.66.Fd, 78.67.Rb, 81.05.Rm, 81.40.Tv

Эпитаксиальные наноструктуры InGaN, выращенные в порах анодного оксида алюминия на Si

Г. Г. Горох, Д. В. Соловей, В. А. Лабунов, В. И. Осинский*,
Д. О. Мазунов*

*Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, д. 6,
220013 Минск, Беларусь*

**Научно-исследовательский институт микроприборов НАН Украины,
ул. Северо-Сырецкая, 3,
04136 Киев, Украина*

Разработан и исследован метод формирования перфорированных плёнок АОА с регулярной ячеисто-пористой структурой и удалённым барьерным оксидным слоем при анодной поляризации системы Al/*n*-Si. Отработаны технологические режимы селективного роста полупроводниковых соединений InGaN в порах модифицированных матриц АОА методом гидридной газофазной эпитаксии. Полученные самоорганизованные наноструктуры InGaN в порах анодного оксида алюминия характеризуются кристаллографической неполярной α -ориентацией. Выполнены исследования катодолюминесценции полученных структур и проанализированы их спектральные характеристики.

Розроблено та досліджено методу формування перфорованих плівок АОА з регулярною комірко-пороватою структурою і віддаленим бар'єрним оксидним шаром при анодній поляризації системи Al/*n*-Si. Відпрацьовано технологічні режими селективного зростання напівпровідникових сполук InGaN у порах модифікованих матриць АОА методомом гідридної газофазної епітаксії. Одержані самоорганізовані наноструктури InGaN в порах анодного оксиду алюмінію характеризуються кристаллографічною неполярною α -орієнтацією. Виконано дослідження катодолюмінісценції одержаних структур і проаналізовано спектральні характеристики.

Processes of self-organizing of porous anodic alumina on *n*-type Si substrates are investigated. A method for formation of regular highly ordered alumina films with open pores on semiconductor substrates is developed. Processes of selective hydride gas-phase epitaxial growth of InGaN semiconductor nanostructures in the pores of the alumina modified matrixes are studied.

Optical and electrophysical properties of InGaN nanosystems and corresponding correlation of technological regimes are investigated. Self-organized InGaN nanostructures localized in anodic alumina pores have non-polar α -crystallographic orientation. Cathodoluminescence of fabricated structures and their spectral characteristics are investigated and analysed

Ключевые слова: соединения InGaN, наноструктурированные плёнки, пористые матрицы, пористый анодный оксид алюминия, люминесценция.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Широкозонные полупроводники GaN и InGaN, как и другие N(III)-полупроводники, привлекают внимание многих исследователей ввиду возможности создания синих лазеров [1, 2] и излучателей света в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне, а также оптоэлектронных сверхвысокочастотных и высокотемпературных приборов [3, 4]. Интерес к получению таких структур обусловлен перспективами интеграции N(III)-полупроводников и кремниевой электроники, возможностью использования подложек больших (до 150–200 мм) размеров, их низкой стоимостью, хорошей электрической проводимостью, а так же получением ‘template’ структур. Однако большое различие постоянных решетки (17%) и коэффициентов термического расширения (33%) нитрида галлия и кремния являются причиной возникновения высокой плотности дефектов различной природы в эпитаксиальном слое нитрида галлия при непосредственном выращивании его на кремнии. Для успешного решения этих проблем прилагаются значительные усилия и предлагаются успешные инженерные решения и методики. В частности, для подавления процесса возникновения трещин и снижения уровня деформации эпитаксиального полупроводникового нитридного слоя формируют барьерные промежуточные слои {SiC/Si(111), AlN-GaN/SiC/Si(111) и GaN/AlN-GaN/SiC/Si(111)} [5–7]. Такой подход, а также разработанное уникальное оборудование позволило создать InGaN/GaN гетероструктуры на 200 мм сапфировых и (111) кремниевых пластинах с относительно низким содержанием дефектов, высокой степенью однородности [8, 9]. Вместе с тем, весьма перспективным является альтернативный путь преодоления такой проблемы — предлагается создавать периодические наноструктуры или наноструктурированные пленки на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ на низкоомных серийно выпускаемых кремниевых пластинах. Уже теоретически предсказано, что низкоразмерные эффекты квантового ограничения в наноразмерных нитях, дисках, точках, проводах, колоннах и т.п. из соединений $A^{III}B^V$

приведут к снижению плотности дефектов в несплошной пленке и рассматриваются как наиболее перспективные для улучшения качества оптических приборов (светодиодов, лазеров, фотоприемников) и наноструктур [1, 10]. Совмещение элементов электроники на кремнии с периодическими наноструктурами $A^{III}B^V$, созданными на этих же подложках, открывает широкие перспективы создания сложных функциональных устройств на одном чипе (Si/ $A^{III}B^V$) [11, 12].

Формирование низкоразмерных объектов базируется на эффектах самоорганизации при их динамическом росте [13] в результате спонтанно протекающих при поверхностных химических реакциях в неравновесных самоорганизующихся процессах [14]. Конкуренция между диффузией (ростом) и химическими реакциями может вести к формированию стационарных островков активного роста с размерами, значительно меньшими характерных диффузионных длин (\cong мкм) и лежащих в субмикронном и нанометровом диапазоне, в частности, так были получены квантово-размерные наноколонны GaN [15]. Однако подобные структуры не отличаются однородностью и регулярностью, а их структурные и геометрические характеристики сильно зависят от условий формирования и плохо воспроизводимы.

Многообещающим при решении данной проблемы является создание периодических столбиковых наноструктур в порах диэлектрических матриц, в частности, высокоупорядоченных матриц анодного оксида алюминия (АОА), обладающих регулярной ячеисто-пористой структурой, высокими электрофизическими, механическими, термическими и уникальными оптическими свойствами [16]. Для реализации подобных столбиковых структур необходимо на поверхности кремниевой пластины создать пористую матрицу с требуемой наноструктурой, чтобы использовать ее в дальнейшем в качестве шаблона для последующего управляемого эпитаксиального роста соединений $A^{III}B^V$.

Для реализации подобных структур, состоящих из массивов вертикально ориентированных низкоразмерных столбиковых образований из соединений $A^{III}B^V$, необходимо, прежде всего, на поверхности кремниевой пластины создать пористую матрицу со сквозной нанопористостью, имеющую требуемую конфигурацию и микрогеометрию, чтобы использовать ее в дальнейшем в качестве маски для последующего заполнения пор соединениями нитридов III-й группы. Предполагается, что синтезируемые в порах нанопровода или столбиковые структуры будут химически связаны с поверхностью исходной кремниевой подложки, которая будет способствовать зародышеобразованию в местах удаленного барьерного слоя анодного оксида во время роста нового наноструктурированного эпитаксиального слоя. Среди известных методов эпитаксиального

роста полупроводниковых пленок для селективного синтеза наноструктур в порах АОА наиболее подходят методы МОС гидридной или хлорид-гидридной эпитаксии [17, 18], которые благодаря высоким достигаемым скоростям роста пригодны также для объемного роста кристаллов [19]. В качестве материала для синтеза в пористых матрицах весьма привлекательным является твердый раствор InGaN [11], перспективного полупроводника в коротковолновом оптическом диапазоне.

В настоящей работе приведены результаты комплекса экспериментальных работ по исследованию разных проблем, связанных с получением столбиковых матричных структур на основе твердых растворов нитрида индий-галлия в порах модифицированного анодного оксида алюминия непосредственно на поверхности кремния *n*-типа, и выполнения исследований их структурных и люминесцентных характеристик.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование низкопрофильных упорядоченных пористых матриц осуществляли методом двухстадийного электрохимического анодирования Al толщиной 1,5 мкм, нанесенного на *n*-Si подложки [20], в 0,2 М растворе щавелевой кислоты (6 мА/см^2) при условиях обеспечивающих полное растворение барьерного оксидного слоя (БОС) у основания пор [21]. В результате на кремниевой подложке была сформирована упорядоченная матрица АОА толщиной 0,9 мкм с размером пор 70 нм и шагом между ними 150 нм. Селективный эпитаксиальный рост InGaN выполняли с использованием метода гидридной газофазной эпитаксии [22] на установке с вертикальным реактором в две стадии (стадия образования буферного слоя и стадия непосредственно эпитаксиального роста). Сначала на подложке при температуре 550°C создавали тонкий зародышевый слой из InGaN толщиной $\approx 30 \text{ нм}$, после чего его отжигали при температуре 800°C . Затем в потоке чистого аммиака при температуре около 760°C выполняли высокотемпературный синтез наночастиц InGaN в порах АОА. Скорость потока газа-носителя составляла $1000 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость потока триметила галлия — $17 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость потока триметила индия — $420 \text{ см}^3/\text{мин}$, расстояние до подложки составляло 20 мм. Время процесса эпитаксии варьировали от 3 до 30 мин. При выполнении данных условий были получены самоорганизованные массивы упорядоченных структур, микрогеометрические параметры которых соответствовали размерам нанощаблона из матрицы АОА. При этом формируемые в порах вертикальные наноструктуры имели контакт с исходной кремниевой подложкой *n*-типа, что способствовало зарождению в этих областях нового эпитаксиального слоя и приводило к уменьшению числа де-

фектов.

Оптические свойства синтезированных структур были исследованы путем записи спектров низкотемпературной микрокатодолюминесценции при 90 К и анализа распределения интенсивности люминесценции по поверхности InGaN, наблюдаемого в электронном микроскопе. Кристаллографическая структура полученных наносистем определялась путем изменения параметра $\theta/2\theta$ при выполнении измерений дифракции рентгеновских лучей на автоматическом рентгеновском дифрактометре. Поперечные сколы полученных образцов наблюдали в сканирующих электронных микроскопах Hitachi S-806 и Hitachi S4800. Поверхность АОА до и после синтеза полупроводниковых соединений наблюдали в атомном силовом микроскопе.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате выполненных исследований кинетических зависимостей изменения анодного напряжения при анодировании системы Al/n-Si предложен механизм формирования сквозных наноканалов в барьерном слое при достижении фронта анодирования поверхности кремния, а также образования наноразмерных карманов в БОС на границе раздела АОА–кремний. При приближении фронта анодирования к поверхности кремния анионы кислорода O^{2-} , диффундируя из электролита сквозь барьерный слой к границе раздела АОА–кремний, разряжаются на кремнии и переходят в молекулярный кислород O_2 . В то же время ионизированный кислород, находящийся непосредственно в оксиде на границе с кремнием, окисляется и также переходит в молекулярную фазу O_2 , разрушая связи Al–O. В результате барьерный оксидный слой на границе с никелем растворяется и в нем образуются «нанокарманы», в которых скапливается молекулярный кислород O_2 . Постепенно наноканалы, через которые диффундируют анионы O^{2-} , расширяются, образуя сквозные каналы в барьерном слое, через которые кислород O_2 начинает активно выходить на поверхность [23]. Электронно-микроскопические исследования (рис. 1) сформированных структур показали, что в результате электрохимического анодирования исходной системы на дне каждой поры в БОС образовались цилиндрические нанокарманы, соединенные с порами наноразмерными каналами. После выполнения операции порорасширения наноканалы в барьерном слое увеличивались, образуя непосредственное продолжение пор к поверхности кремния. Таким образом, проанодированная Al/Si структура стала представлять собой пленку АОА со сквозной пористостью, находящуюся в контакте с поверхностью кремния. Приготовленные матрицы были использованы для последующего синтеза наноструктур InGaN.

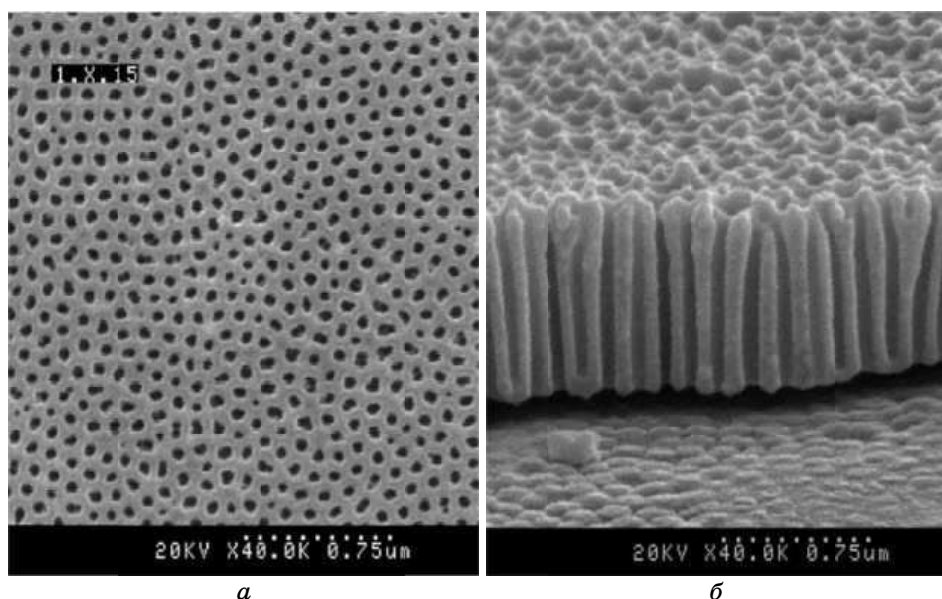


Рис. 1. Поверхность (*а*) и поперечное сечение (*б*) низкопрофильной матрицы АОА, сформированной в 0,05 М водном растворе щавелевой кислоты.

Синтез наноструктур InGaN осуществляли по методике, описанной в экспериментальной части, в две стадии (стадия образования буферного слоя и стадия непосредственно эпитаксиального роста). Предварительные исследования наноструктур показали: пористые матрицы АОА сохраняют стабильные параметры при высоких температурах эпитаксиального роста (около 800°C). При этом буферный слой образуется не только на поверхности кремниевой подложки на дне пор АОА, но и на поверхности самого оксида, в результате чего при эпитаксиальном росте центры кристаллизации InGaN образуются также на поверхности оксида. При высоких скоростях роста входы большинства пор блокируются образующейся пленкой, из-за чего газообразные химические реагенты не могут пройти по длине пор к зародышевому слою на дне пор, и заполнение пор полупроводниковыми частицами происходит неравномерно. Поэтому нанопроводники InGaN образуются только в отдельных наиболее широких порах. При малых скоростях полупроводниковые пленки образуются по всей длине пор буквально с первых минут роста.

На рисунке 2, *а, б* представлено микроизображение матрицы АОА с синтезированными в ней частицами InGaN. Время эпитаксиального роста для этого образца составляло 3 минуты. Сравнивая трехмерные изображения матриц АОА, полученные на атомном си-

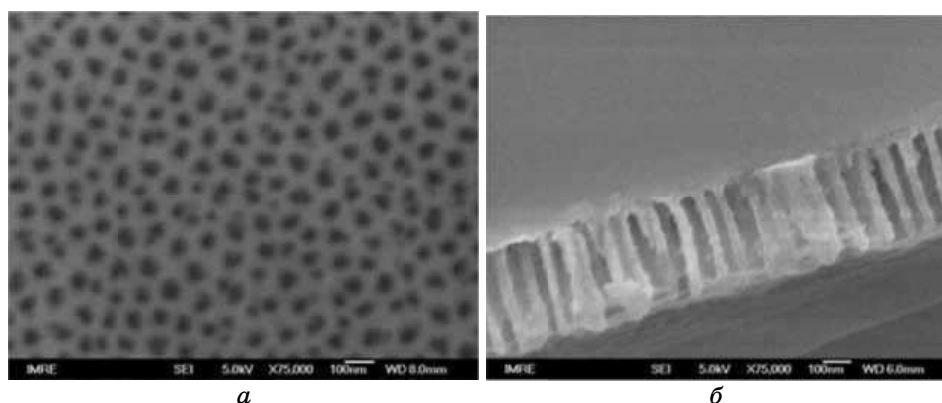


Рис. 2. Поверхность (а) и поперечное сечение (б) матрицы АОО с синтезированным InGaN в течение 3 мин.

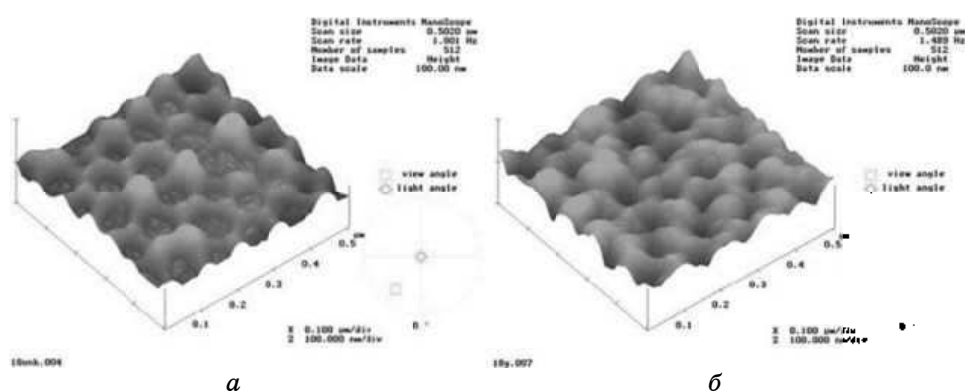


Рис. 3. АСМ-изображения матрицы АОО до (а) и после (б) синтеза InGaN.

ловом микроскопе до и после синтеза нитрида (рисунок 3, а, б) можно установить наличие InGaN в порах.

Все столбиковые структуры были гексагональной фазы и одинаково ориентированы с осью перпендикулярной подложке. Основными типами дефектов в таких структурах по данным электронной микроскопии были проникающие дислокации и собственные дефекты. Минимальные латеральные размеры нанопроводников, сформированные в щавелевокислом электролите, составляли ≈ 60 нм. Кристаллографическая структура полученных наносистем определялась путем изменения параметра $\theta/2\theta$ при выполнении измерений дифракции рентгеновских лучей. Результаты измерений дифракции на таких наноструктурированных пленках показали единственный рефлекс при $2\theta = 57,77^\circ$, что соответствует ре-

флексу от кристаллографических плоскостей (110). Полученные наноструктуры InGaN в порах АОА были монокристаллическими с неполярной α -ориентацией.

Оптические свойства синтезированных структур были исследованы путем записи спектров низкотемпературной микрокатодолюминесценции при 90 К и анализа координатного распределения интенсивности люминесценции по поверхности InGaN. Поверхность полученной наносистемы при возбуждении в микрокатодолюминесцентном режиме для линии краевой люминесценции InGaN представлялась сочетанием ярких участков с высокой и низкой интенсивностью люминесценции. При этом спектр состоит из единой достаточно узкой полосы (рис. 4), которая соответствует прямым межзонным переходам в нитриде индий-галлия с максимумом 2,42 эВ. Участки с низкой интенсивностью свечения могут быть связаны с кристаллическими дефектами и дислокациями несоответствия [24, 25]. Таким образом, большая часть поверхности полученной наносистемы демонстрирует низкую плотность собственных кристаллических дефектов и дислокаций, а меньшая — характеризуется люминесцентными свойствами, вызванными дефектами.

Общая совокупность полученных данных подтвердила улучшенное кристаллическое качество сформированных наноструктур по сравнению с плоскими слоями InGaN, выращенными в сходных условиях. Низкие значения полуширины и их слабая анизотропия свидетельствуют об относительно низкой плотности дефектов кристаллической структуры и связанных с ними дислокаций [26]. Обычно высокая плотность дислокаций и структурных дефектов в пленках α -InGaN является главным препятствием для их использования при создании эффективных светодиодов на таких структурах

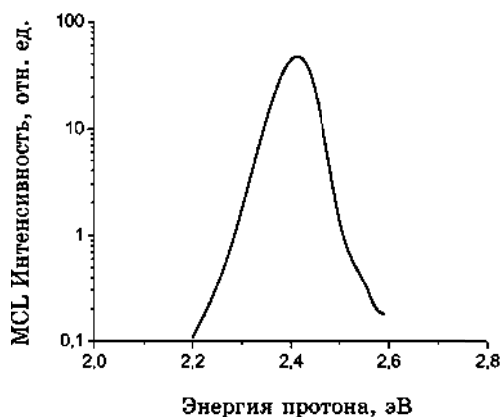


Рис. 4. Спектр низкотемпературной микрокатодолюминесценции InGaN при 90 К.

[27]. Поэтому низкая размерность и использование низкотемпературного буферного слоя InGaN позволило минимизировать плотность структурных дефектов в наших структурах, что подтверждено снижением полуширины двухкристаллической рентгеновской линии до 300–400 арксек. Вместе с тем необходимы дальнейшие исследования для более детального понимания механизма роста матричных наноструктур, роли низкотемпературного буфера для улучшения кристаллического качества нитридов, и для контролируемого получения бездислокационных нитевидных кристаллов со средним диаметром менее $\cong 50$ нм и их использования в приборных структурах [28, 29].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и исследован метод формирования перфорированных пленок АОА с регулярной ячеисто-пористой структурой без БОС, размещенных непосредственно на кремниевых подложках *n*-типа проводимости (4,5 Ом·см). Данный метод обеспечивает безлитографическое формирование регулярных диэлектрических нанопористых матриц контролируемых размеров с заданным пространственным масштабированием. Отработаны технологические режимы селективного эпитаксиального роста в порах АОА полупроводниковых соединений InGaN методом гидридной газофазной эпитаксии, позволяющие получать нанопроводники данного соединения в каждой поре. Полученные самоорганизованные наноструктуры InGaN в порах анодного оксида алюминия являются монокристаллическими и характеризуются неполярной α -ориентацией в направлении (110). Спектр катодолюминесценции для ярких состоит из единой достаточно узкой полосы, которая соответствует прямым межзонным переходам в нитриде индий–галлия, с максимумом 2,42 эВ.

Сформированные столбиковые наноструктуры физически связаны с поверхностью исходной полупроводниковой подложки, которая способствовала зародышеобразованию в местах удаленного барьерного слоя анодного оксида во время роста нового эпитаксиального слоя и росту наноструктурированных пленок. Полученные пленки являются несплошными, и обладают малым количеством дефектов по сравнению с исходной поверхностью.

Наноструктуры на основе пористого анодного оксида алюминия и полупроводникового соединения $A^{III}B^V$ могут найти применение в производстве источников излучения в коротковолновом спектральном диапазоне и построении как оптоэлектронных приборов, так и интегральных устройств КВЧ связи нового поколения.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского

фонда фундаментальных исследований в рамках проекта №Ф09К-126 по совместному конкурсу научных проектов БРФФИ–ГФФИУ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Japan J. Appl. Phys.*, **35**: L74 (1996).
2. S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers* (Berlin: Springer: 1997).
3. S. Nakamura, *Science*, **281**: 956 (1998).
4. H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.*, **76**: 1363 (1994).
5. В. Н. Бессолов, В. М. Ботнарюк, Ю. В. Жилияев, Е. В. Коненкова, Н. К. Полетаев, С. Д. Раевский, С. Н. Родин, С. Л. Смирнов, Ш. Шарофидинов, М. П. Щеглов, H. S. Park, M. Koike, *Письма в ЖТФ*, **32**, вып. 15: 60 (2006).
6. С. К. Гордеев, С. Б. Корчагина, С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, *Патент на изобретение РФ № 2286616* (27.10.2006).
7. V. N. Bessolov, Yu. V. Zhilyaev, and H. S. Park, *United States Patent 20080023710* (01.31.2008).
8. R. Schreiner, A. R. Boyd, O. Rockenfeller, J. Kaeppler, B. Schineller, and M. Heuken, *CS MANTECH Conference (May 17th-20th, 2010, Portland, Oregon, USA)*, p. 333.
9. A. R. Boyd, S. Degroote, M. Leys, F. Schulte, O. Rockenfeller etc., *phys. stat. sol. C*, **6**, Iss. S2: S1045 (2009).
10. M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, and K. Kishino, *Japan J. Appl. Phys.*, **36**: L459 (1997).
11. Y. Narukawa, M. Sano, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai, *physica status solidi a*, **205**, Iss. 5: 1081 (2008).
12. T. Zimmermann, D. Deen, Y. Cao, J. Simon, P. Fay, D. Jena, and H. G. Xing, *IEEE Electron Device Letters*, **29**, Iss. 7: 661 (2008).
13. R. Notzel, J. Temmyo, and T. Tamamura, *Nature*, **369**: 131 (1994).
14. M. Hildebrand, M. Kuperman, H. Wio, A. S. Mikhailov, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **83**: 1475 (1999).
15. В. В. Мамутин, Н. А. Черкашин, В. А. Векшин, В. Н. Жмерик, С. В. Иванов, *Физика твердого тела*, **43**, вып. 1: 146 (2001).
16. Y. Lei, W. Cai, and G. Wilde, *Progress in Materials Science*, **52**, Iss. 4: 465 (2007).
17. Yu. V. Melnik, A. E. Nikolaev, S. I. Stepanov, A. S. Zubrilov, I. P. Nikitina, K. V. Vassilevski, D. V. Tsvetkov, A. I. Babanin, Yu. G. Musikhin, V. V. Tretyakov, and V. A. Dmitriev, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **482**: 245 (1998).
18. A. Nikolaev, Yu. Melnik, N. Kyznetsov, A. Strelchuk, A. Kovarsky, K. Vassilevski, and V. Dmitriev, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **482**: 251 (1998).
19. Yu. V. Melnik, K. V. Vassilevski, I. P. Nikitina, A. I. Babanin, V. Yu. Davidov, and V. A. Dmitriev, *MRS Internat. J. Nitride Semicond.*, **2**: 39 (1997).
20. Соловей Д.В., Мозалев А.М., Горох Г.Г., *Доклады БГУИР*, № 6 (36): 65,

- (2008).
21. A. Mozalev, G. Gorokh, D. Solovei, and A. Poznyak, *Proc. of Conference EMC 2004 (August 22–24, 2004, Antwerpen)*, p. 533.
 22. В. И. Осинский, В. А. Лабунов, Г. Г. Горох, О. Д. Мазунов, Н. М. Ляхова, Н. О. Ляхова, Д. В. Соловей, *Электроника и связь*, № 1–2 (42–43): 70 (2008).
 23. V. Khatko, A. Mozalev, G. Gorokh, D. Solovei, F. Guirado, E. Llobet, and X. Correig, *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, Iss. 7: K116 (2008).
 24. T. Kawashima, T. Hayakawa, M. Hayashi, T. Nagai, D. Iida, A. Miura, Y. Kasamatsu, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, *phys. stat. sol. c*, **5**, Iss. 6: 2145 (2008).
 25. A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, A. V. Markov, E. B. Yakimov, P. S. Vergeles, H. Amano, and T. Kawashima, *Journal of Crystal Growth*, **311**, Iss. 10: 2923 (2009).
 26. X. Q. Shen, T. Ide, M. Shimizu, and H. Okumura, *Journal of Crystal Growth*, **237–239**: 1148 (2002).
 27. G. Chen, M. Craven, A. Kim, A. Munkholm, S. Watanabe, M. Camras, W. Götz, and F. Steranka, *physica status solidi a*, **205**, Iss. 5: 1086 (2008).
 28. A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, and K. Kishino, *Japan J. Appl. Phys.*, **43**: L1524 (2004).
 29. C. F. Lin, J. H. Zheng, Z. J. Yang, J. J. Dai, D. Y. Lin, C. Y. Chang, Z. X. Lai, and C. S. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 083121 (2006).