

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ДП «Науково-дослідний інститут мікроприладів» НТК “Інститут
монокристалів” НАН України

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Суховій Ніна Олегівна

УДК 621.382; 621.383

ДИСЕРТАЦІЯ
Нанотемплети для гетероструктур
нітридів III групи

05.27.01 – твердотільна електроніка

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання
ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело

Н. О. Суховій

Науковий керівник: Осінський Володимир Іванович, д.т.н., професор

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 «Твердотільна електроніка». – ДП «Науково-дослідний інститут мікроприладів» НТК «Інститут монокристалів» НАН України та Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ, 2018.

Дисертація присвячена комплексному дослідженню застосувань і розробок технологічних рішень щодо формування нанотемплетів для гетероструктур III-нітридів, в тому числі з неполярною кристалографічною орієнтацією, щодо забезпечення малодфектності і можливості одержання наноструктур (наностержнів, квантових точок, тощо) для їх практичної реалізації в оптоелектронних інтегральних схемах.

На базі запропонованої спрощеної математичної моделі процесу зародження дефектів у тривимірних наноструктурах розглянуто критерії вибору і розрахунку темплетних параметрів (співвідношення радіусу і глибини нанопір) для забезпечення малодфектності гетероструктур.

Розглянуто критерії щодо моделювання зародкоутворення дефектів у наноструктурах з тривимірним обмеженням із застосуванням нанотемплетів з метою забезпечення низької щільності дислокацій гетероструктур.

Визначено, що розроблені нано-темплети анодованого оксиду алюмінію, що сформовані у розчині 0,05М щавлевої кислоти, можуть забезпечити задовільну однорідність та періодичність пір, а статистичний розподіл їх діаметрів по площі поверхні, як було встановлено за допомогою атомно-силового мікроскопу, характеризується бімодальністю: переважна їх кількість визначалася діаметрами ~20-30 нм або 55-100 нм, що згідно запропонованої спрощеної математичної моделі, забезпечує доцільність розгляду таких нано-темплетів в дослідках щодо забезпечення як низької щільності дислокацій, так і контрольованості розміру і розташування

наноструктур.

Досліджено і доведено можливість використання на кремнії нанотемплетів анодного оксиду алюмінію, оптимальних згідно запропонованої спрощеної математичної моделі щодо процесу зародження дефектів, для росту методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії неполярного α -GaN з кристалографічною орієнтацією (11 $\bar{2}$ 0) і низькою щільністю дефектів упаковки, порівняною з результатами на основі методів одноступеневого латерального зростання або за допомогою буферних шарів на сапфірі і на карбіді кремнію, відповідно.

Досліджено і розроблено технологічний процес, що не є літографічним, щодо формування неполярних нано гетероструктур III-нітридів з низькою щільністю дефектів і можливістю здійснення контролю розмірів і розташування (нанодротів, нанокілець та квантових точок) на основі передачі малюнку гексагональних нано пор темплетів анодованого оксиду алюмінію на маску SiO₂. При дослідженні методом просвічуючої електронної мікроскопії встановлено, що перерізи масивів наностержнів GaN мають вертикальні бічні стінки, конусоподібне обрамлення, і висота їх визначається товщиною SiO₂ маски, а щільність дислокацій при цьому становить $\sim 3 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Проведені дослідження фотолюмінісцентних характеристик гетероструктур з 4-періодними GaN/InGaN квантовими ямами, сформованими на системі GaN наностержнів і на планарних GaN шарах. Було продемонстровано, що інтенсивність піку фотолюмінісценції структур з GaN/InGaN квантовими ямами на наностержнях втричі вища порівняно з планарним варіантом, що можна пояснити наявністю квантових точок і квантових кілець на фасетованих поверхнях. При цьому пік максимуму випромінювання (464нм) зміщений на 36 нм у довгохвильову область (максимум - 500нм), що свідчить про збільшення частки індію у квантовій ямі завдяки конусоподібному обрамленню, що для фасетованих поверхонь

наностержнів зумовлює неполярну і напівполярну кристалографічну орієнтацію і, відповідно, можливість потрапляння більшої долі індію в кристалічну ґратку InGaN.

Визначена можливість інтеграції Si-КМОП-технології з розробленим процесом формування InGaN/GaN квантових точок, котрі, як відомо, демонструють велику енергію зв'язування екситонів (>26 меВ) і являються ідеальним кандидатом в якості джерел одно фотонного випромінювання для високотемпературної квантової обробки інформації, квантової криптографії і квантових енесторів, на відміну від квантових точок типу Странського-Крастанова з великою хаотичністю щодо коливання розмірів і розташувань.

Згідно запропонованої спрощеної математичної моделі, встановлено, що може бути забезпечена низька щільність дислокацій при будь-якій глибині пір при радіусах пір < 10 нм, одержання яких за допомогою нанотемплетів анодного оксиду алюмінію дуже проблематично. Проте, для MOCVD епітаксії (горизонтальний реактор, устаткування EPIQUIP) були експериментально визначені термодинамічні параметри (температура, тиск) та прекурсори, при яких на поверхні сапфіру утворюються нанопори з радіусом < 10 нм. На одержаних темплетах нанотекстурованого сапфіру була показана можливість в одному технологічному циклі вирощувати гетероепітаксійні шари III-нітридів з низькою щільністю дислокацій, а також формувати консолідовані фази нанокарбідів, інкапсульованих в атомну структуру карбонітриду алюмінію або бору.

Розглянуто застосування одержаних нанотемплетів текстурованого сапфіру для УФ-фотодіодів і шарів акумулювання енергії, що можуть використовуватися в оптоелектронних інтегральних схемах космічного, біологічного та військового призначення завдяки високій термічній, хімічній та радіаційній стійкості сапфіру і III-нітридів, де традиційний кремній не підходить.

Для шарів GaN, сформованих на нанотемплатах текстурованого сапфіру отримано низьку щільність дислокації проростання ($\sim 5 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$), порівняну з шарами, сформованими за методикою епітаксійного бічного зарощування. Щільність дислокацій визначалася на основі дифузійної довжини нерівноважних носіїв за допомогою методу струмів, індукованих електронним променем.

Для УФ GaN фотодіодів з бар'єром Шоткі показано, що структури, сформовані на нанотемплатах текстурованого сапфіру, порівняно з фотодіодами без нанотемплетів, забезпечують крутіший довгохвильовий (375-475 нм) край нормованої фоточутливості, зменшуючи її на порядок в цьому діапазоні, що дозволяє обходитись без спеціальних фільтрів.

Для шарів акумуляції енергії в одному MOCVD технологічному циклі на нанотемплатах текстурованого сапфіру запропоновано формувати, нанокарбіди, консолідовані фази AlCN або BCN в потоці триметилу алюмінію або триетилу бору, відповідно, а також шари гексагонального нітриду бору (h-BN), в який може бути інкапсульований графен.

Ключові слова: нанотемплети, гетероструктури, нітриди III групи, малодфектність, анодований оксид алюмінію.

SUMMARY

Sukhovii N.O. Nanotemplates for heterostructures of nitrides of group III. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate of technical science degree in speciality 05.27.01 «Solid-state electronics». – State enterprise "Scientific and research institute of microproducts" STK "Institute of monocrystals" of the National academy of sciences of Ukraine and National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky KPI", Kyiv, 2018.

This work studies application and development of technological solutions for

the formation of nano-templates for heterostructures of III-nitrides, including those with nonpolar crystallographic orientation, in order to ensure a low density of defects and the possibility of obtaining nanostructures (nanorods, quantum dots, etc.) for their practical implementation in optoelectronic integrated circuits.

The the approach to defect nucleation modeling in three-dimensional confined nanoislands of templated nanostructures was considered in order to ensure a low density of dislocation of heterostructures.

It is determined that the developed nano-templates of anodized aluminum oxide formed in a solution of 0,05M oxalic acid can provide satisfactory homogeneity and periodicity of pores, and the statistical distribution of their diameters over the surface area, as established by atomic force microscope, is characterized by a bimodality: their predominant number was determined by diameters of $\sim 20\text{-}30\text{ nm}$ or $55\text{-}100\text{ nm}$, which, according to the proposed simplified mathematical model, may provide expediency for considering such nano-templates in experiments to ensure for low dislocation density and controllable size and location of nanostructures.

It was investigated and proved the possibility of using on the silicon anodic alumina nano-templates, optimal according to the simplified mathematical model of the defect generation process, for growth by the method of chloride-hydride gas-phase epitaxy of non-polar $\alpha\text{-GaN}$ with crystallographic orientation $(11\bar{2}0)$ and low stacking fault defect density, compared with results on the basis of methods of one-stage lateral growth or using buffer layers on sapphire and silicon carbide, respectively.

The technological process, which is not lithographic, is investigated and developed in relation to the formation of nonpolar nano-heterostructures of III-nitrides with low defect density and the ability to control the size and location (nanowires, nanoclusters and quantum dots) on the basis of the transfer of a picture from hexagonal nano pores from anodized oxide templates aluminum on a SiO_2

mask. In a study by the method of translucent electron microscopy, it was determined that the cross sections of GaN nanorods have vertical side walls, cone-shaped frame, and their height is determined by the thickness of the SiO₂ mask, and the density of the dislocations at the same time is $\sim 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

The photoluminescence characteristics of heterostructures with 4-period GaN / InGaN quantum wells, formed on the GaN system of nanorods and on planar GaN layers, were studied. It was demonstrated that the intensity of the peak of photoluminescence of GaN / InGaN structures with quantum wells on nanorods is three times higher compared with planar variant, which can be explained by the presence of quantum dots and quantum rings on facet surfaces. At the same time, the peak of the radiation (464 nm) is shifted by 36 nm into the long-wave region (a maximum of 500 nm), indicating an increase in the indium in the quantum well due to the cone-shaped framing, which for the faceted surfaces of the nanorods determines the nonpolar and polupolar crystallographic orientation and, accordingly, the possibility entering the greater part of indium into the crystal lattice of InGaN.

It was identified the possibility of integrating Si-CMOS technology with the developed process of formation of InGaN / GaN quantum dots, which is known to show a large binding energy of excitons ($> 26 \text{ meV}$), and is an ideal candidate as sources of single-photon radiation for high-temperature quantum information processing, quantum cryptography and quantum entusiastics. in contrast to the quantum dots of the Stransky-Krastanov type with great chaos in relation to the variations in dimensions and locations.

According to the proposed simplified mathematical model, it has been established that a low density of dislocations can be provided at any depth of the pore at radii of pore $< 10 \text{ nm}$, which is very problematic with the use of nanodimensions of anodic alumina.

However, for the MOCVD epitaxy (horizontal reactor, EPIQUIP equipment), thermodynamic parameters (temperature, pressure) and precursors were

experimentally determined, in which nanopores with a radius of <10 nm were formed on the sapphire surface. It was shown that It was possible to grow heteroepitaxial layers of III-nitrides with a low density of dislocations, as well as to form consolidated phases of nanocarbides encapsulated in the atomic structure of aluminum or boron carbonitride on the obtained templates of nanotexted sapphire in one technological cycle.

The application of the obtained nano-templates of textured sapphire was considered for UV photodiodes and energy storage layers that can be used in optoelectronic integrated circuits for space, biological and military purposes due to the high thermal, chemical and radiation resistance of both sapphire and III-nitrides, where the traditional silicon does not fit.

It was obtained low dislocation density ($\sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) comparable to structures formed by the method using epitaxial lateral overgrowth for GaN layers formed on such nano-templates of textured sapphire. The dislocation density was determined on the basis of the diffusion length of nonequilibrium carriers through the electron-beam-induced current method.

For UV GaN photodiodes with Schottky barrier, it is shown that the structures formed on nano-templates of textured sapphire, in comparison with photodiodes without nano-templates, provide a steeper long-wave (375-475 nm) edge of normalized photosensitivity, decreasing it by an order of magnitude in this range , which allows to handle without special filters.

For energy accumulation layers, in one MOCVD technological cycle on the textured sapphire nano-templates, it was proposed to form nano-carbides, consolidated AlCN or BCN phases in a stream of trimethyl aluminum or triethyl boron, respectively, as well as layers of hexagonal boron nitride (h-BN), in which graphene can be encapsulated.

Keywords: nanotemplate, heterostructures, nitrides of the III group, little defect, anodized aluminum oxide, photodetectors.

Список публікацій здобувача

1. Осінський В.І. Темплетні шари для наногетероструктур Si/A₃B₅ / В.И. Осинский, П.В. Лабунов, Г.Г. Горох, Н.О. Суховий (Ляхова), Д.В.Соловей. // *Электроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники”*. – 2008. – №1-2 (ч.1). – С. 70-75.
2. Осинский В.И. Мощные светодиодные матрицы на анодированной алюминиевой подложке / В.И.Осинский, В.Г. Вербицкий, Н.О. Суховий (Н.О. Ляхова), В.М. Мацкевич, И.А. Тучинский // *Электроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники”*. – 2008. – №1-2 (ч.1). – С. 92-96.
3. Глотов В.И. Кластерная модель образования нитрида алюминия в нанореакторах оксида алюминия / В.И. Глотов, П.В. Деминский, Н.О. Суховий, И.В. Масол, В.И. Осинский // *Электроника и связь*. – 2011. – №4. – С. 40-44.
4. Суховий (Ляхова) Н.О. Моделювання впливу темплетних розмірів на дислокаційність наноструктур при селективній епітаксії III-нітридів // *Электроника и связь*. – 2011. – №3. – С.39.
5. Осинский В.И. Нанокарбидные процессы при МОС-эпитаксии III-нитридных структур / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий // *Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології*. – 2012 г. – №1. – Сс. 62–72.
6. Осинский В.И. Температурные и концентрационные свойства Si/A₃B₅ RGB источников света / В.И. Осинский, П.В. Демінський, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий // *Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології*. – 2012. – №2 (24). – Сс. 50–57.
7. Осинский В.И. Спектры фотолюминесценции GaN/InGaN МКЯ на GaN / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, В.И. Глотов, Н.О. Суховий, О.С. Литвин, П.В. Деминский // *Ученые записки физического факультета МГУ*. –

2014. – №2. – Сс. 142304, 1–4.
8. Осинский В.И. Моделирование темплетних наноструктур / В.И. Осінський, В.І. Тимофєєв, Н.М. Ляхова, О.В. Семеновська, Н.О. Суховій, О.М. Фалєєва // Electronics and communications. – 2014 – № 5 (19). – Сс. 32-36.
 9. Osinsky V.I. Integration of LED/SC chips (matrix) in reverse mode with solar energy storage / V.I. Osinsky, I.V. Masol, I. Kh. Feldman, A.V. Diagilev, N.O. Sukhovii // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. – V. 19, – № 2. – Pp. 215-219.
 10. Osinsky V.I. Some technology aspects for quantum enestor through $A_{III}B_V$ multicomponent nanoepitaxy / V.I. Osinsky, I.V. Masol, N.N. Lyahova, N.N. Suhoviy, M.S. Onachenko, A.V. Osinsky // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2017. – V. 20, – № 2. – Pp. 254-258.
 11. Kachalova N. Photoluminescence of GaN/InGaN–multiple quantum wells formed on the GaN nanorods / N. Kachalova, V. Osinsky, N. Lyakhova, N. Sukhoviyy, A. Sushiy, V. Voitsekhovich, A. Mamuta, V. Khomenko // Photonics. – 2014. – №1(43). – Pp. 86-91.
 12. Патент на корисну модель 66594 України МПК Н 01 L 33/00, МПК Н 01 L 21/00 Пристрій для епітаксійного вирощування напівпровідникових гетероструктур A_3B_5 / Осінський В.І., Ляхова Н.М., Суховій (Ляхова) Н.О.; заявник та патентовласник Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Ляхова Н.Н. - № U201107598; заявн. 16.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с., рис.
 13. Патент на корисну модель 66595 України МПК Н 01 L 33/26. Напівпровідникова гетероструктура / Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Демінський П.В., Масол І.В.; заявник та патентовласник Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Демінський П.В., Масол І.В. - № U201107599; заявн. 16.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с., рис.
 14. Osinsky V. The Dependence of Si/Al_{III}B_V Light Source Photoluminescence

- Efficiency on Dynamic Displacements of Atoms in the Crystal Lattice / Osinsky V., Deminskyi P., Lyahova N., Suhoviy N., Honarmand H. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kiev. – 2014. – С. 171.
15. Timofeyev V. Simulation of Influence of Template Size on Misfit Dislocation in Nanostructures / Timofeyev V., Faleyeva E., Semenovskaya E., Andryushchenko A., Osinsky V, Lyahova N., Sukhovi N. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kyiv. – 2014. – P. 191.
16. Sukhovii (Lyahova) N.O. Simulation of porous Al anodic oxide template for GaN Selective Epitaxy // International scientific conference Electronics and Electronics and Nanotechnology. – Kyiv. – 2011. – P. 93.
17. Осинский В.И. Механизмы роста III-нитридов в самоорганизованных нанореакторах оксида алюминия / В.И. Осинский, Г.Г. Горох, П.В. Деминский, Н.Н. Ляхова, В.А. Лабунев, Н.О. Суховий (Ляхова) // Материалы 8-й Всероссийской конференции "Нитриды галлия, индия, алюминия - структуры и приборы". – С.-Петербург. – 2011. – Сс. 192–195.
18. Осинский В.И. Формирование Si/SiO₂/III-нитридных нанотемплетов / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол В.И. Глотов, Н.О. Суховий, О.С. Литвин / Тези доповіді 9-ї Всеросійської конференції "Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы". – МГУ – 2013.
19. Osinsky V. From LED & LD to quantum processing for enestor through A₃B₅ multicomponent alloy nanoeptaxi / Osinsky V., Lyahova N., Sukhovi N. // 2017 IEEE 37 International Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kiev. – P.12 / 26 (oral session).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ПРОБЛЕМ ЗАСТОСУВАННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР НІТРИДІВ ІІІ ГРУПИ ТА НАНОТЕМПЛЕТІВ	24
1.1. Темплетно-буферні шари для гетероепітаксії ІІІ-нітридів	25
1.2. Темплети з низьким ступенем контрольованості розмірів і розташування	27
1.3. Темплети з контрольованістю розмірів і розташування	29
1.4. Неполлярні ІІІ-нітридні гетероструктури.....	33
1.5. Порівняльний аналіз методів епітаксії	36
Висновки і постановка задачі	45
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ РОЗРАХУНКОВИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ АСПЕКТІВ ФОРМУВАННЯ НАНОТЕМПЛЕТІВ ..	47
2.1. Дослідження і вибір критеріїв розрахунку темплетних параметрів	47
2.2. Вибір технології формування анодного оксиду алюмінію і його застосування.....	55
2.3.Характеризація структурної досконалості темплетів АОА.	59
Висновки до розділу 2	63
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ НАНОТЕМПЛЕТІВ АОА З ГЕТЕРОСТРУКТУРАМИ ІІІ- НІТРИДІВ	67
3.1. Нанотемплети АОА для вирощування неполярного GaN методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії на Si(100)	67

3.2. Нанотемплети АОА в процесі GaN MOCVD	70
3.3. Комплексне дослідження і розробка технології переходу з АОА на SiO ₂ нанотемплет	72
3.4. Дослідження впливу технологічних і структурних параметрів на фотолюмінісцентні характеристики InGaN/GaN КЯ з нанотемплатами.....	75
3.5. Дослідження технологічних режимів формування контактних систем світловипроміюючої структури на АОА нанотемплатах	81
3.6. Можливість застосування InGaN/GaN КТ з нанотемплатами в енесторах.....	86
Висновки по розділу 3.....	89
Розділ 4. Дослідження застосувань нанотекстурованого САПФІРУ як темплету при МОС-ГІДРИДНІЙ епітаксії ІІІ-НІТРИДІВ934.1. Щільність дислокацій.....	95
4.2. Дослідження УФ GaN фотодіодів з нанотемплатами	99
4.3. Дослідження нанокарбідних процесів при МОС-епітаксії ІІІ-нітридів на нанотемплатах сапфіру для шарів акумулювання енергії енесторів. 102	
Висновки до розділу 4.....	107
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ.....	110
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	114
ДОДАТОК А.....	125

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АОА – анодований оксид алюмінію;

КЯ – квантова яма;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

КТ – квантова точка;

МБ – критерій Мес'юс-Блекеслі;

МПЕ – молекулярно-променева епітаксія;

МОСVD – (metalorganic chemical vapor deposition) газофазне осадження з використанням металоорганічних сполук;

МОС – метало-органічні сполуки;

РФЕ – рідинно-фазна епітаксія;

НДР – науково-дослідна робота;

ДКР – дослідно-конструкторська робота;

РЕМ – растрова електронна мікроскопія;

СД – світлодіод;

ТМА – триметил алюмінію;

ТМГ – триметил галію;

ТМІ – триметил індію;

ТЕВ – триетил бору;

Ср₂Мg – біс-циклопентадієніл магнію, (C₅H₅)₂Мg;

sccm – (sccm – standard cubic centimeter per minute) стандартний кубічний сантиметр за хвилину;

SAG – selective area growth (селективна епітаксія через вікна в масці);

ELO – epitaxial lateral overgrowth (епітаксійне латеральне зарощування);

ДП – дислокації проростання;

ФК – фотонний кристал.

ВСТУП

Актуальність теми. Базовим напівпровідниковим матеріалом для сучасної мікроелектроніки та інтегральної техніки, насамперед для мікропроцесорів, є кремній. Однак, особливість електрофізичних властивостей кремнію обмежує його застосування для оптоелектронних елементів та для приладів НВЧ техніки. У цій області вже давно використовуються напівпровідникові з'єднання групи A_3B_5 , такі, як GaAs, AlAs, InP, GaP і їх тверді розчини. Але значні переваги мають нітриди елементів III групи, особливістю яких є здатність до утворення твердих розчинів, що дозволяє безперервно змінювати ширину забороненої зони від 6,2 еВ (AlN) до 3,4 еВ (GaN) і до 0,7 еВ (InN). Це дозволяє використовувати їх у приладах високої потужності, що працюють на високих частотах в умовах високої температури, та в оптоелектронних приладах в широкому спектральному діапазоні.

Одним із стримуючих факторів впровадження інтегральних схем на основі III-нітридів в сучасній електроніці є їх структурна недосконалість, що пов'язано в першу чергу з відсутністю дешевих III-нітридних підкладок для їх росту. Епітаксійне осадження III-нітридів здійснюється переважно на підкладках сапфіру, карбіду кремнію та кремнію, і має місце невідповідність постійних кристалічних ґраток і коефіцієнтів термічного розширення, що призводить до істотних пружних деформацій в плівках.

Для вирішення проблеми суміщення елементів на кремнії з гетероструктурами нітридів III групи при створенні складних функціональних приладів є необхідним пошук оптимальних узгоджуально-буферних шарів. Не зважаючи на те, що перші одночипові прилади Si/ A_3B_5 були запропоновані достатньо давно [1, 2, 3, 4, 5], пошук нових технологій, які відкривають принципово нові можливості застосування, активно продовжується [6, 7, 8].

В гетероепітаксійних плівках ІІІ-нітридів щільність дислокацій проростання (ДП) складає $\sim 10^9$ до 10^{10} см^{-2} , що пов'язано з неузгодженістю кристалічних решіток та невідповідністю коефіцієнтів термічного розширення [9]. ДП відомі як центри безвипромінювальної рекомбінації і, отже, зменшують внутрішній квантовий вихід елементів світловипромінювання і фотоперетворення. Крім того, потужні ІІІ-нітридні світловипромінюючі елементи працюють на високих щільностях струму, тому ДП скорочують термін їх служби. Таким чином, усунення ДП є важливим кроком на шляху поліпшення ефективності. Для зменшення щільності різного типу дефектів шарів при гетероепітаксії ІІІ-нітридів може використовуватися, наприклад, технологія низькотемпературних та високотемпературних буферних шарів. Проте, зменшення густини дислокацій при цьому недостатнє ($\sim 10^8$ см^{-2}), при використанні темплетно-буферних шарів епітаксійного бокового заростування (ELOG - epitaxial lateral overgrowth) – до 10^7 см^{-2} , але це тривалий високо затратний процес [10], тому існує потреба в пошуку ефективніших шляхів. Темплетним (“template” означає «шаблон») будемо називати шар на поверхні епітаксійного росту, якщо він хімічно зв'язаний з цією поверхнею, сприяє зародкоутворенню в певних місцях вихідної поверхні під час росту нового епітаксійного шару, зумовлюючи зменшення числа дефектів, порівняно з вихідною поверхнею, і не є суцільним, тобто містить наскрізні отвори певних розмірів (від десятка сотень мікрон до одиниць нанометрів), які заповнюються селективно при епітаксії повністю або частково.

Однією з проблем інтегральної оптоелектроніки з гетероструктурами ІІІ-нітридів, які й досі ще вирощуються переважно уздовж полярної (0001) орієнтації, є те, що цей кристалографічний напрямок зумовлює наявність інтенсивного п'єзоелектричного поля, що знижує коефіцієнт ефективності випромінювання. Розробка нових матеріалів неможлива без фундаментального дослідження їх фізичних властивостей. Дослідження в цьому напрямі ведуться в усьому світі [7, 11]. До того ж, в даний час не існує остаточних висновків щодо

оптимальних способів формування бездислоційних шарів гетероструктур III-нітридів як полярної, так і неполярної орієнтації.

Останнім часом основні зусилля були зосереджені на формуванні невідпорядкованих нанотемплетів, в яких унеможливлене здійснення контролю розмірів і розташування наноструктур (квантових точок, нанодротів, тощо), необхідних для створення інтегральної оптоелектроніки нового покоління.

Таким чином, **актуальним** є дослідження властивостей та способів формування гетероструктур нітридів III групи з нанотемплетами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Виконані в роботі дослідження є продовженням та розвитком робіт, котрі проводились на кафедрі мікроелектроніки факультету електроніки НТУУ «КПІ» та ДП «НДІ Мікроприладів» НТК «Інститут монокристалів» НАН України і пов'язані з розробкою та проектуванням перспективних світлодіодних пристроїв та фотоприймачів потенційно широкого застосування. Дослідження проводились у відповідності до програм наукових досліджень ДП «Науково-дослідний інститут мікроприладів» НАН України, включаючи: ДКР за розпорядженнями Президії НАН України 2011 – 2013 р. «Впровадження інтегральної технології Si/III - нітридних світловипромінюючих структур» (№ державної реєстрації 0109U007137) та 2014 р. «Впровадження технології формування нанотемплетних шарів на кремнієвих підкладках великого діаметру для інтегральної технології III-нітридних світловипромінюючих структур» (№ державної реєстрації 0114U004328) та такі програми міжнародного співробітництва, як Фонд фундаментальних досліджень України з республікою Білорусь в рамках НДР № Ф41.2/018 «Розробка наукових основ технології темплетних наноструктур інтегральних оптоелектронних елементів на III-нітридах» (Ф41/70-2012, № державного реєстру 0112U003621) і міжнародний грант на спільну наукову діяльність з Туреччиною, The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK), реєстраційний номер 2216,

05/2015–05/2016, «Розробка III-нітридних шарів з низькою щільністю дефектів за допомогою комбінації ALD і MOCVD нанотемплетів на кремнієвих підкладках» (“Development of low-defect density III-Nitride layers via combination of ALD and MOCVD on nano-templated Si substrates”).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка основ технології формування нанотемплетів з гетероструктурами III-нітридів, що забезпечують малодфектність і можливість контролю розмірів і розташування наногетероструктур (квантових точок, нанодротів, тощо) для інтегральної оптоелектроніки.

Для досягнення поставленої мети необхідно було провести дослідження для розв'язання наступних задач:

1. Аналіз методів формування нанотемплетів та гетероепітаксійних шарів III-нітридів.
2. Вибір способу формування нанотемплетних шарів з можливістю одержання малодфектних епітаксійних гетероструктур III-нітридів.
3. З'ясування можливості отримання малодфектного неполярного GaN із застосуванням темплетів на базі обраного варіанту нанотемплету.
4. Дослідження і розробка основ технології формування нанотемплетів з гетероструктурами III-нітридів, що забезпечують малодфектність, неполярність і контроль розмірів та розташування наногетероструктур (квантових точок, нанодротів, тощо) для інтегральної оптоелектроніки.

Об'єкт дослідження: гетероструктури III-нітридів, нанотемплети.

Предмет дослідження: технологічні режими формування III-нітридів та нанотемплетів, їх структурні та електро-оптичні властивості.

Методи досліджень. Для вирішення поставлених завдань використовувалися сучасні експериментальні методи формування гетероструктур III-нітридів (газофазне осадження з використанням

металоорганічних сполук, хлорид-гідридна газофазна епітаксія) та дослідження

структурних та електро-оптичних властивостей гетероструктур III-нітридів та нанотемплетів (методи електронної та атомно-силової мікроскопії, холовські і фотолюмінісцентні вимірювання, рентгеноструктурний аналіз, метод проведення характеристики вторинною іонною мас-спектроскопією, метод струмів, індукованих електронним променем); методи вирішення математичних задач на ЕОМ.

Наукова новизна.

В процесі досліджень в даній дисертаційній роботі вперше одержані наступні результати:

1. На базі запропонованої математичної моделі процесу зародження дефектів отримано щільність дефектів укладки для епітаксійних гетероструктур нітриду галію неполярної кристалографічної орієнтації $(11\bar{2}0)$ на нанотемплетах анодованого оксиду алюмінію на кремнії порівняну з результатами на основі методів одноступеневого латерального зростання або за допомогою буферних шарів на сапфірі і на карбіді кремнію.
2. Досліджена і розроблена базова не літографічна технологія передачі малюнку гексагональних нанопір темплету анодованого оксиду алюмінію на маску SiO_2 з можливістю здійснення контролю розмірів і розташування малодефектних неполярних наногетероструктур III-нітридів (нанодротів, нанокілець та квантових точок) для оптоелектронних інтегральних схем, на що отримано патент на корисну модель.
3. Досліджено і розроблено базову технологію формування малодислокаційних шарів нітриду галію на темплетах нанотекстурованого сапфіру на основі запропонованої математичної моделі і використання пристрою для епітаксійного вирощування

гетероструктур, на який отримано патент на корисну модель, що забезпечує в УФ GaN фотодіодах з бар'єром Шоткі крутіший довгохвильовий (375-475 нм) край нормованої фоточутливості, зменшуючи її на порядок в цьому діапазоні порівняно з фотодіодами без темплету нанотекстурованого сапфіру, що дозволяє фіксувати таке випромінювання без спеціальних оптичних фільтрів.

4. В плані досліджень нанокарбідних процесів при MOCVD-епітаксії III-нітридів на нанотемплетях сапфіру експериментально визначені термодинамічні параметри (температура, тиск) і прекурсори, при яких реалізується самоформування консолідованих нанокарбідів, інкапсульованих в атомну структуру карбонітриду алюмінію або бору для шарів акумулювання енергії.

Практична значимість роботи

1. Запропоновано математичну модель щодо розрахунку параметрів нанотемплетів – радіусу та висоти нанопор для одержання бездислокаційних наноструктур нітридів III-групи з метою покращення характеристик, підвищення квантового виходу і подовження терміну служби високоефективних пристроїв інтегральної оптоелектроніки.

2. Розроблені у роботі основи технології виготовлення темплетів на базі нанопоруватого оксиду алюмінію дозволяють при різних ступенях неузгодження кристалічних ґраток формувати низькодефектні епітаксійні шари III-нітридних гетероструктур з можливістю одержання малодефектних епітаксійних наноструктур III-нітридів, що є базовою складовою для виробництва високоефективних світлодіодів і фотоприймачів для оптоелектронних інтегральних схем нового покоління на їх основі.

3. Розроблена послідовність технологічного процесу прецизійної передачі малюнку гексагональних нанопір темплету анодованого оксиду алюмінію на SiO₂ з можливістю одержання малодефектних епітаксійних

наноструктур III-нітридів (нанодротів, квантових точок, тощо) дозволяє у сформованих в SiO_2 масивах нанопір епітаксійно вирощувати масиви наностержнів GaN висотою товщини маски з малою щільністю дефектів, на яких вирощуються 4-періодні квантові ями InGaN/GaN, що підвищує ефективність випромінювання втричі.

4. Була визначена можливість інтеграції Si-КМОП-технології з розробленим процесом формування InGaN/GaN квантових точок, котрі, як відомо, демонструють велику енергію зв'язування екситонів (>26 меВ) і являються ідеальним кандидатом в якості джерел одно фотонного випромінювання для високотемпературної квантової обробки інформації, квантової криптографії і квантових енесторів, на відміну від квантових точок типу Странського-Крастанова з великою хаотичністю щодо коливання розмірів і розташувань.

5. Експериментально показано, що масиви GaN наностержнів з конусоподібним обрамленням та InGaN/GaN квантовими ямами мають певні переваги перед «плоскими», а саме, підвищення ефективності випромінювання втричі за рахунок утворення квантових точок і нанокілець на фасетованих поверхнях наностержнів з наявністю неполярної і напівполярної кристалографічної орієнтації, що за рахунок можливості входження більшої мольної частки індію розширює спектр випромінювання в бік більшої довжини хвиль, що використовується у розробках НДІ Мікроприладів для систем перетворення сонячного випромінювання.

6. Розроблена технологія формування темплетів нанотекстурованого сапфіру, на яких сформовані фотоприймачі ультрафіолетового діапазону довжин хвиль 190-390 нм. Спектри фоточутливості діодів Шоткі мають різкий край, а саме, на порядок зменшену нормовану фоточутливість до світла зі сторони видимого спектру, що дозволяє використовувати їх як селективні фотоприймачі без УФ оптичних фільтрів навіть при сонячному освітленні.

Виготовлені УФ фотоприймачі використовуються для апаратури екологічного призначення (ДП «НДІ Мікроприладів» НТК «Інститут монокристалів» НАН України) і по договору були поставлені на фірму Agnitron (США).

7. Одержані нанотемплети текстурованого сапфіру для шарів акумулювання енергії використовуються в розробках НДІ Мікроприладів для оптоелектронних інтегральних схемах космічного, біологічного та військового призначення завдяки високій термічній, хімічній та радіаційній стійкості сапфіру і ІІІ-нітридів, де традиційний кремній не підходить.

Основний внесок здобувача:

Список наукових праць дисертанта, в яких викладено основні результати дисертаційної роботи, наведено в списку літератури. В роботах, опублікованих у співавторстві, здобувачу належить теоретичний аналіз, розробка моделі, експериментальне дослідження і розробка технологічних маршрутів щодо виготовлення малodefektnix гетерооструктур ІІІ-нітридів з нанотемплатами, аналіз одержаних результатів та написання статей.

Апробація результатів роботи

Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на 6 міжнародних конференціях:

1. IV международная научно-техническая конференции молодых ученых «Электроника 2011», 29–31 марта 2011 года, Киев, Украина.
2. XXXI Международной научно-технической конференции «Электроника и нанотехнологии», 12–14 мая 2011 г., Киев, Украина.
3. 8-я Всероссийская конференция «Нитриды галлия, индия, алюминия – структуры и приборы», 2011 г., С.-Петербург, Россия.
4. 9-я Всероссийская конференция «Нитриды галлия, индия, алюминия– структуры и приборы», 2013, МГУ, Россия.
5. 2014 IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and

Nanotechnology (ELNANO), Kiev, Ukraine.

6. 2017 IEEE 37 International Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO) // Kiev, Ukraine, (oral session).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 19 наукових праць: 11 статей у наукових фахових виданнях (з яких 9 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 2 статті у наукових виданнях іноземних держав), 6 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій та 2 патенти на корисну модель.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 130 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 124 сторінки друкового тексту. Робота ілюстрована 1 таблицею та 39 рисунками. Список використаних джерел містить 98 найменувань, з них 23 кирилицею та 75 латиницею.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ПРОБЛЕМ ЗАСТОСУВАННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР НІТРИДІВ ІІІ ГРУПИ ТА НАНОТЕМПЛЕТІВ

Електрофізичні властивості кремнію та напівпровідникових з'єднань групи A_3B_5 , таких як GaAs, AlAs, InP, GaP і їх твердих розчинів не дозволяють вирішувати завдання по створенню оптоелектронних приладів, що працюють в широкому спектральному діапазоні з високою потужністю, здатних працювати на високих частотах і в умовах високих температур. У цьому випадку їх значно перевершують нітриди елементів ІІІ групи та тверді розчини на їх основі [12, 13]. Змінюючи склад твердого розчину $In_xAl_{1-x}N$ можна змінювати його ширину забороненої зони від ~ 0.7 eV (InN) до ~ 6.2 eV (AlN), тим самим покриваючи оптичний діапазон від інфрачервоного до глибокого ультрафіолету.

Структури ІІІ – нітридів можуть існувати в двох модифікаціях: зі структурою цинкової обманки (кубічна симетрія) та вюрцитною структурою (гексагональна симетрія). Вюрцитна структура є термодинамічно стабільною фазою для об'ємних ІІІ-нітридів. Схематичне зображення обох структур приведено на рис.1.0.

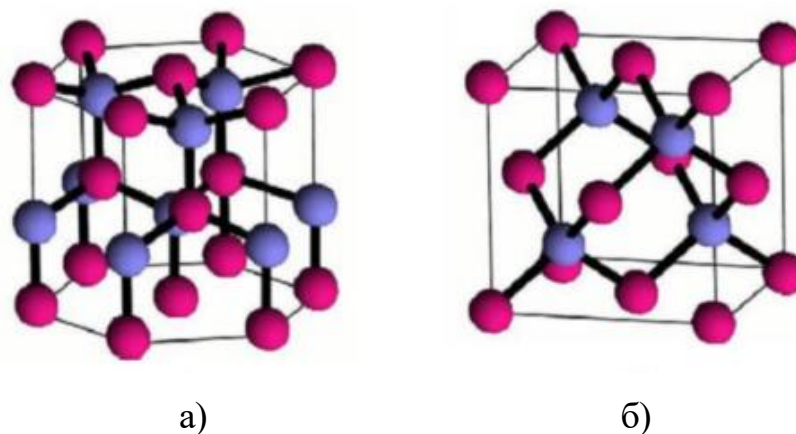


Рис. 1.0. Схематичне зображення вюрцитної структури – а; структури цинкової обманки – б.

Чутливість до іонізуючого випромінювання низька для нітридів III групи, що робить їх відповідним матеріалом для масивів сонячних батарей, зокрема, для супутників. Для структур на основі $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ максимальна ефективність сонячних елементів має місце при наявності квантових точок з оптимальними розмірами [14].

Інтегральні процесори світла (енестори) [15, 16] можуть вирішити задачу енергоефективності діодного освітлення на новому рівні шляхом використання високоефективної конверсії та зберігання енергії сонячного випромінювання в багатошарових наноструктурах III-нітридів при монолітній інтеграції.

Транзистори з III-нітридів можуть працювати при більш високих температурах та напругах, ніж транзистори з арсеніду галію, вони стають більш привабливими для застосування в підсилювачах потужності НВЧ. Транзистори з високою рухливістю електронів (high electron mobility transistor – HEMT) на базі $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ мають значну перевагу перед аналогічними на основі GaAs і InP.

Все це обумовлює можливість виготовлення всієї елементної бази інтегральної оптоелектроніки на основі гетероструктур III-нітридів.

1.1. Темплетно-буферні шари для гетероепітаксії III-нітридів

Одним із стримуючих факторів впровадження інтегральних схем на основі III-нітридів в сучасній електроніці є їх структурна недосконалість, що зв'язано в першу чергу з відсутністю підкладок для їх росту. Епітаксійне осадження III-нітридів здійснюється переважно на підкладках сапфіру, карбіду кремнію, та кремнію, і має місце невідповідність постійних кристалічних ґраток і коефіцієнтів термічного розширення, що приводить до істотних пружних деформацій в плівках.

Хоча прилади, засновані на інтеграції сполук III-нітридів і Si є предметом інтенсивних досліджень, але, на жаль, проблема наявності значної щільності дислокацій в таких приладах з причини невідповідності постійних кристалічної решітки досі остаточно не розв'язана.

В гетероепітаксійних плівках III-нітридів щільність дислокацій проростання складає $\sim 10^9$ до 10^{10} см^{-2} , що пов'язано з великою неузгодженістю кристалічних решіток та невідповідністю коефіцієнтів термічного розширення [17]. Дислокації проростання відомі як центри безвипромінювальної рекомбінації і, отже, зменшують внутрішній квантовий вихід елементів світловипромінювання і фотоперетворення. Крім того, потужні III-нітридні елементи світловипромінювання працюють на дуже високій щільності струму, тому ДП скорочують термін їх служби. Таким чином, усунення ДП є важливим кроком на шляху поліпшення внутрішньої квантової ефективності. Для зменшення щільності різного типу дефектів шарів при гетероепітаксії III-нітридів може використовуватися, наприклад, технологія низькотемпературних та високотемпературних буферних шарів. Проте, зменшення густини дислокацій при цьому недостатнє ($\sim 10^8$ см^{-2}), тому існує потреба в пошуку ефективніших шляхів, а саме, використання темплетних шарів.

Для зменшення щільності дислокацій застосовується також селективна епітаксія через вікна в темплеті (selective area growth – SAG) і епітаксійне латеральне нарощування (ELOG). Про значне зниження щільності ДП, до $\sim 10^7$ см^{-2} , повідомляється на гетероепітаксійних GaN шарах [18, 19].

Останнім часом основні зусилля були зосереджені на формуванні темплетно-буферних шарів, без орієнтації на одержання та контроль розмірів і розташування нанoeлементів (квантових точок, нанодротів, тощо).

1.2. Темплети з низьким ступенем контрольованості розмірів і розташування

Для зменшення щільності дефектів запропоновано в якості темплетних шарів використовувати наностержні, які відомі як віксери, одержувані по механізму ПРТ (пар-рідина-тверде тіло) [20]. Перспективними є застосування наностержнів оксиду цинка і GaN нанодротів [21].

Наностержні ZnO. ZnO і GaN мають не тільки однакову кристалічну структуру, але малу відмінність постійних кристалічних ґраток (1,8%). Можна отримати ZnO наностержні на кремнієвій підкладці при використанні, наприклад, MOCVD технології, коли перший хімічно активний реагент $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, а другий — O_2 . Si підкладка поміщається в реактор, куди вводяться хімічно активні реагенти ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ і O_2), використовуючи Ar як газ-носіє. Між $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ і O_2 відбувається хімічна реакція на кремнієвій підкладці, і утворюються ZnO наностержні у перпендикулярному напрямку відносно площини кремнієвої підкладки, як показано на рис. 1.2.1 [22].

Кожен з ZnO наностержнів може досягати діаметра 1-1000 нм при довжині від 10 нм до 100 мкм. Темплетні наностержні на підкладці розташовуються довільним чином.

За допомогою растрового електронного мікроскопа можна фіксувати режими, при яких з'являються ZnO наностержні (рис. 1.2.2), і контролювати

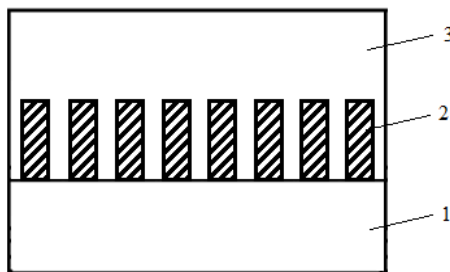
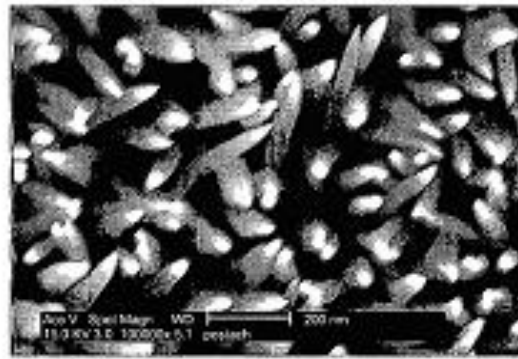
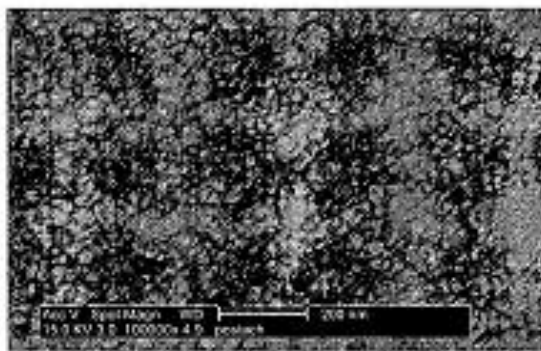


Рис.1.2.1. Формування III-нітридної плівки на кремнієвій підкладці з використанням напівпровідникових темплетних наностержнів: (1 — кремнієва підкладка, 2 — ZnO наностержні, 3 — n-GaN).

якість III-нітридної плівки, сформованої з використанням напівпровідникових наностержнів. Надоліком є те, що темплетні наностержні на підкладці розташовуються довільним чином і безконтрольно відносно розмірів.



а)



б)

Рис. 1.2.2. Зображення, отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа: а — зображення ZnO наностержнів, вертикально вирощених на кремнієвій підкладці; б — зображення тонкої плівки GaN, яка осаджена з використанням ZnO наностержнів.

Сітка GaN нанодротів. GaN нанодроти можуть бути вирощені на Al_2O_3 — темплетах при використанні In в якості каталізатора. При цьому проводиться газофазна реакція парів Ga_2O_3 в атмосфері постійного потоку NH_3 , в кварцовому реакторі при температурі 1273 K. За допомогою растрового

електронного мікроскопа було встановлено наявність нанодротів довжиною до сотень мікрон (при діаметрі ~ 14 нм), довільним чином розташованих на поверхні нанотемплета (рис. 1.2.3).

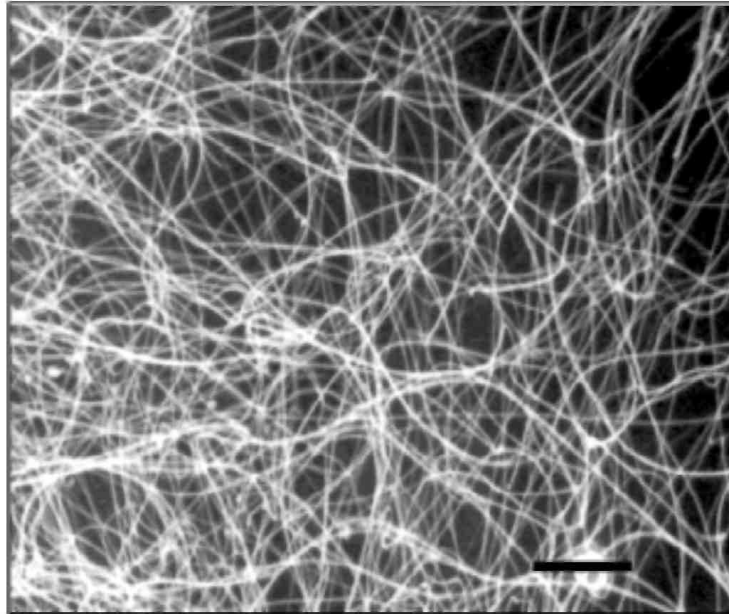


Рис. 1.2.3 Типове РЕМ зображення сітки GaN нанодротів [23].

Надоліком також є те, що наностержні на підкладці розташовуються довільним чином.

1.3. Темплети з контрольованістю розмірів і розташування

Анодний оксид алюмінію. В даний час пористі анодні оксидні плівки привертають все більше уваги дослідників і розробників оптоелектронних пристроїв. Анодний оксид алюмінію (АОА) – діелектричний матеріал, що отримується анодним окисленням алюмінію в рідкому електроліті при пропущенні електричного струму. АОА має регулярну комірково-пористу структуру, високі електрофізичні, механічні, термічні та унікальні оптичні властивості. Регульований в широких межах показник заломлення цих плівок, широкий діапазон можливої пористості (від 7 до 80%), діаметри пір (від 10 до близько 4000 нм) та їх глибини (від 0,1 мкм і до сотень мікрометрів), оптична

прозорість, технологічність, низька собівартість, екологічна безпека, стабільність і довговічність системи покликані забезпечити широке і різноманітне практичне використання синтезованих плівок в електроніці та оптоелектроніці. Наявність регулярної комірково-пористої структури з субмікронними (аж до нанорозмірних) параметрами дозволяє очікувати виникнення квантоворозмірних електричних і оптичних ефектів, а широкий діапазон діаметрів пір і розмірів оксидних осередків, які можна відтворено формувати і керовано варіювати, дозволяє вивчати плівки як у нанометровому діапазоні, так і в практично маловивченому для всіх систем проміжному – від нанометрового до мікрометрового.

Нанопоруватий оксид алюмінію для фотонних кристалів. У контексті виведення світла з світловипромінюючих діодів на III-нітридах, використання фотонних кристалів (ФК) привертає велику увагу останнім часом у зв'язку з їх детермінованою поведінкою [24].

Пористий оксид алюмінію являє собою прозорий матеріал з діелектричними властивостями. Оксид алюмінію має область прозорості в діапазоні 0,25—4 мкм, і тому може бути використаний для оптичних пристроїв, що працюють в різних спектральних діапазонах. Структура пористого оксиду алюмінію, яка може бути ідеально схематизована у вигляді решітки паралельних пір в нанотемплеті оксиду алюмінію, є прикладом двовимірного фотонного кристала, періодичного по двом своїм осям і однорідного по третій. Періодичність таких структур (чергування включень з різною діелектричною проникністю), дає можливість встановлювати значення фотонної забороненої зони і, як наслідок, запобігати поширенню світла в певних напрямках. За рахунок контролю розмірів і відстані між порами може бути встановлена заборонена зона у видимій області спектра.

Тим не менше, реалізувати весь потенціал фотонних кристалів виявилось важко: найбільше збільшення виведення світла згідно повідомлень

в літературі, приблизно удвічі, що в значній мірі нижче теоретичного очікування. Дійсно, ефективні ФК вимагають повної оптимізації, включаючи вибір кристалічної решітки і вертикальної структури.

Шар пористого алюмінію перешкоджає поширенню електромагнітного випромінювання у напрямках, паралельних площині прозорі підкладки, тим самим підвищуючи ефективність виведення світла і покращуючи спрямованість випромінювання в світловипромінювальних пристроях [25] (рис. 1.3.1). При варіюванні розмірів пір властивості двовимірних фотонних кристалів пористого оксиду алюмінію можуть використовуватися для локалізації світлового пучка.

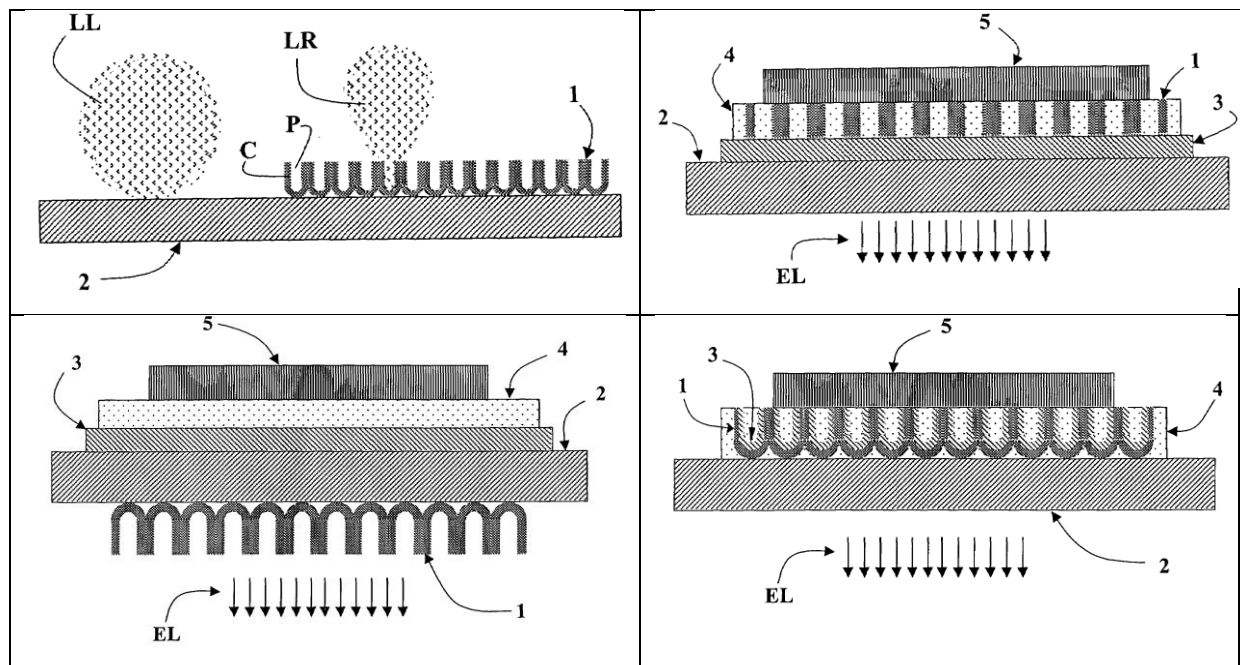


Рис.1.3.1. Варіанти розташування плівки прозорого пористого оксиду алюмінію для підвищення ефективності виведення світла і покращення спрямованості випромінювання в світловипромінювальних пристроях: 1 – плівка прозорого пористого оксиду алюмінію, 2 – підкладка (наприклад, скло, кварц, кремній, сапфір, тощо), 3 – прозорий резистивний шар, що виконує функцію анода, 4 – органічний або неорганічний заповнювач, 5 – метал, що виконує функцію катода.

На шляху до створення монолітних інтегральних приладів нового покоління темплети з високим ступенем контрольованості розмірів і конфігурації є одним з найбільш перспективних способів вирощування наноструктур нітридів індію, галію та алюмінію, що дозволяє зменшити щільність дефектів і здійснювати контроль розмірів і розташування нанoeлементів, наприклад, для квантових точок, нанодротів та фотонних кристалів.

Квантові точки *InGaN/GaN* демонструють велику енергію зв'язування екситонів (>26 меВ) [26], що робить їх ідеальним кандидатом для джерел однофотонного випромінювання при застосуванні у процесах високотемпературної квантової обробки інформації, квантового зв'язку та квантової криптографії. Кубіти фотонів майже без некогерентності, і вони можуть функціонувати при кімнатній температурі. До теперішнього часу більшість напівпровідникових КТ епітаксійно вирощуються методами самоорганізаційних процесів типу Странський-Крастанов [27], які мають дуже обмежений контроль над положеннями та розмірами КТ, що ускладнює їх застосування [28]. В активній області пристроїв з *InGaN* квантовими ямами при нанометровому масштабуванні композиційні коливання індію призводять до подібних квантовим точкам станам. На жаль, ці композиційні коливання і отримані наноструктури, що утворюються з природніх процесів, таких як "самозбірки", мають широкий розподіл щодо розмірів і конфігурацій. Для того щоб досягти необхідних характеристик приладів з квантовими точками необхіден достатній контроль однорідності як складу, так і розмірів наноструктур III-нітридів. Тому ми зосередили увагу на дослідженні формування *InGaN/GaN* КТ з контрольованим розташуванням на підкладках кремнію, що може забезпечити сумісність інтеграції з Si-КМОН-технологією.

1.4. Неполарні III-нітридні гетероструктури

До цих пір основні досягнення в III-нітридній оптоелектроніці були зроблені переважно на підкладках сапфіру або карбіду кремнію уздовж полярного (0001) напрямку. Нітриди вюрцитної структури мають значне внутрішнє електричне поле через спонтанну, а також деформаційно-індуковану поляризацію. Це призводить до того, що відбувається перекіс зонної структури. При цьому не вдається добре контролювати утворення дефектів і передбачати, як вони еволюціонують. Сильна поляризація, викликана внутрішніми електричними полями, призводить до зменшення перекриття між електронною та дірковою хвильовими функціями і зниження часу випромінювальної рекомбінації, а також фіолетового зсуву по довжині хвилі при збільшенні прикладеного зміщення. Для того, щоб подолати ці перешкоди, було запропоновано формувати III-нітридні пристрої на неполярних напрямках.

Takeuchi [29] був першим, хто вивчив вплив орієнтації кристала на п'єзоелектричне поле в GaN/InGaN структурах з квантовими ямами, та розрахував поздовжнє п'єзоелектричне поле і вірогідність переходу в напруженій $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ структурі з 3 нм квантовою ямою в залежності від полярного кута щодо (0001) напрямку, як показано на рис. 1.4.1.

П'єзоелектричне поле найвище уздовж (0001) напрямку і призводить до найнижчої вірогідності переходу. Однак воно знижується майже до нуля і вірогідність переходу значно підвищується (у 2,3 рази) уздовж площин, що нахилені на 39° щодо (0001) напрямку, це високо симетричні напрямки $(11\bar{2}4)$ і $(10\bar{1}2)$. Інші високо симетричні напрямки $(11\bar{2}0)$ та $(10\bar{1}0)$ уздовж площин, що нахилені на 90° щодо (0001) напрямку, також спричиняють нульове п'єзоелектричне поле і підвищення вірогідності переходу у 2,3 рази.

В додаток до нульового п'єзоелектричного поля прилади, сформовані уздовж неполярного напрямку m-площини, забезпечують підвищення

концентрації дірок до $7 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$ [30]. Це майже на порядок вище за стандартний (0001) напрямок щодо p-GaN. Подібні результати продемонстровані для а-площини [31], що зазначили енергію активації 118 меВ для Mg-акцепторів, яка значно менша за типові значення (150 – 170 меВ) для стандартного полярного (0001) напрямку. Park [32] передбачив, що ефективна маса дірок у напруженій неполярній InGaN квантовій ямі повинна бути менше, ніж у напруженій полярній InGaN квантовій ямі у с-площині, що потенційно збільшує рухливість дірок і покращує електропровідність.

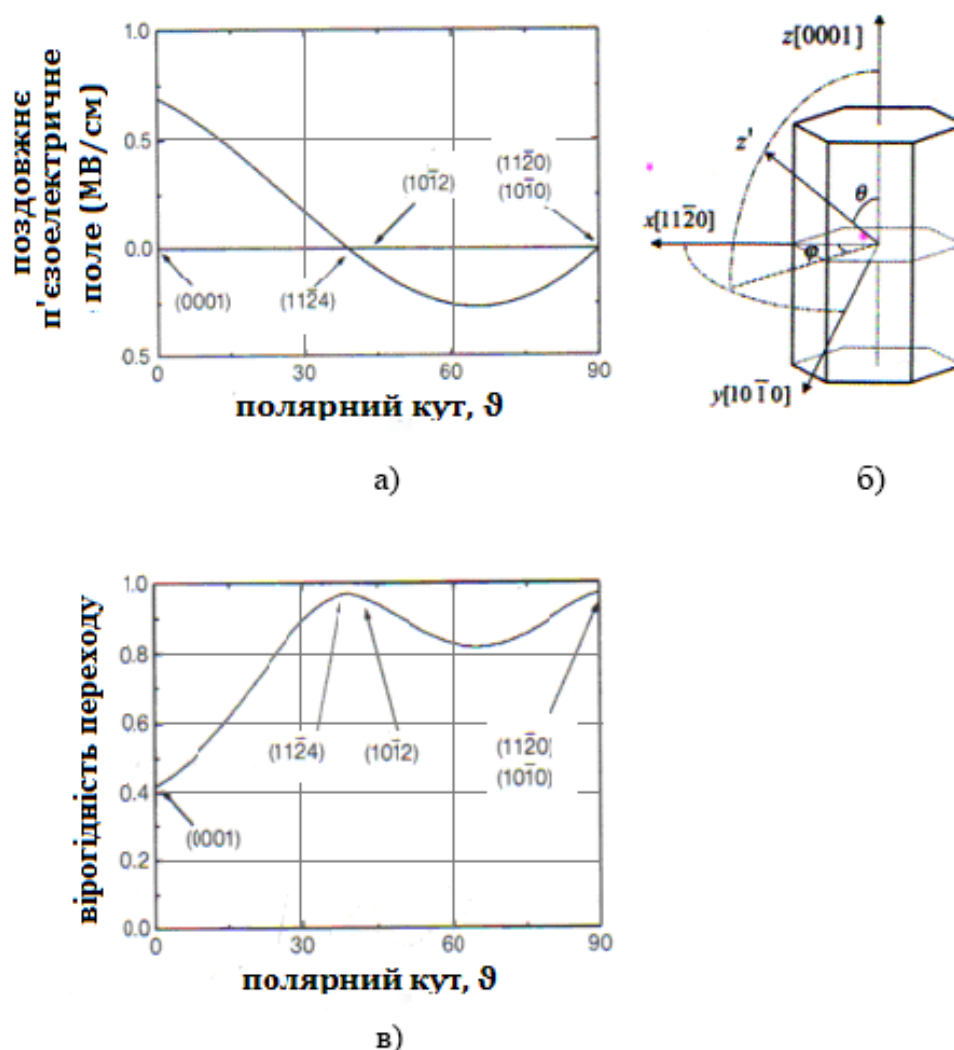


Рис. 1.4.1. а – розраховане поздовжнє п'єзоелектричне поле у напруженій $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ структури з 3 нм квантовою ямою в залежності від

полярного кута ϑ , що до (0001) напрямку; б – схематична ілюстрація орієнтаційного зв'язку між напрямками с - (0001), а - $(11\bar{2}0)$ та m - $(10\bar{1}0)$ у GaN; в – розрахована вірогідність переходу в напруженій $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ структурі з 3 нм квантовою ямою в залежності від полярного кута що до (0001) напрямку.

Світлодіоди та лазери на основі III–нітридів при неполярній орієнтації [33, 34] отримують все більше уваги протягом останніх років у зв'язку з можливістю позбутися квантово-розмірного ефекту Штарка [35, 36]. Відсутність внутрішнього електричного поля в неполярних GaN світлодіодах [37, 38] зумовлює переваги не тільки у підвищенні квантового виходу [39, 40], а також у покращенні стабільності [41, 42].

Альтернативним підходом, щоб ефективно знизити або, навіть, виключити поляризаційні ефекти є вирощування III–нітридних приладів на напівполярних площинах (з ненульовими h або k і ненульовим l індексами Міллера). Зрощення вздовж напівполярних площин має перевагу над полярними, що полягає в більшій стабільності у широкому діапазоні умов зрощення [43].

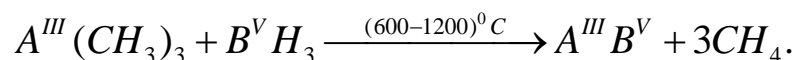
Для напівполярної орієнтації є виражені зсувні напруги. Наявність таких напруг призводить до виникнення сил, діючих на дислокацію, які змушують її ковзати по базовій площині вюрцитної структури, де найнижчий опір руху дислокацій. Таким чином, в таких напівполярних орієнтаціях виникають умови для легкої релаксації напруги.

Нещодавно впровадженні технології вирощування III–нітридних шарів неполярного і напівполярного напрямків ще далекі від досконалості порівняно з технологіями уздовж полярного (0001) напрямку. Проростаючі дислокації і дефекти типу «stacking faults» є домінуючими. Щільність дислокацій досягає $(2\text{--}3 \times 10^{10} \text{см}^{-3})$ [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51].

1.5. Порівняльний аналіз методів епітаксії

МOCVD епітаксія. В основі технологічного процесу лежить піроліз металево-органічних сполук елементів III групи (Ga, In, Al) і гідридних сполук азоту на поверхні підкладки. Процес здійснюють при атмосферному чи, значно частіше, при дещо пониженому (порядку $(5 \dots 15) \cdot 10^3$ Па) тиску, як правило, в кварцовому реакторі, що сприяє підвищенню однорідності епітаксійного шару та різкості гетерограниць. До реактора можна підключити декілька МOCVD ліній. Як джерела елементів III групи найчастіше використовують сполуки триалкіл-металу (MeR_3) (де Me—Al, Ga, In; R – група алкіла: метил-, етил- і т. ін.). Частіше всього в реакціях використовують сполуки металів (In, Ga, Al) метилової групи, рідше – етилової. Наприклад, триметилгалій $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, скорочено TMGa.

При кімнатній температурі такі металеві сполуки в основному рідинні і мають дуже високий тиск парів. В загальному випадку осадження засноване на реакціях типу:



Для легування використовують як гідриди домішок, наприклад, SiH_4 , (моносилан) та інші сполуки, так і металево-органічні сполуки легуючих домішок. Починаючи з новаторської роботи Х. Амано та інших [52] з МOCVD епітаксії GaN, як джерело азоту при вирощуванні сполук нітридів III групи широко використовується аміак.

На відміну від металево-органічних сполук металів третьої групи, термічна дисоціація яких спостерігається вже при відносно низьких температурах, аміак має високий енергетичний бар'єр для дисоціації (навіть при 1220°C розкладається всього 15 % молекул аміаку) Така висока температура росту обмежує спектр матеріалів, що можуть бути використані як підкладки для росту сполук нітридів III групи. Крім того, відмінність

коефіцієнтів термічного розширення підкладки і тонкої плівки, що нарощується, призводить до появи дефектів невідповідності в останній.

Під час технологічного процесу росту сполук нітридів III групи одразу виникла проблема, пов'язана з передчасною реакцією прекурсорів III і V груп. Наприклад, під час росту GaN триметилгалій може прореагувати з аміаком і сформувати стабільні проміжні продукти хімічної взаємодії (в англомовній літературі – adduct). Якщо прекурсори змішуються перед входом у камеру росту, то ці проміжні продукти можуть конденсуватися на холодних поверхнях, зменшуючи і так обмежену концентрацію сполук, які містять у собі елемент III групи. Також вони можуть формувати олігомери (n-мірний мономер вищого порядку), що можуть ставати в деяких випадках центрами кристалізації часток, що є причиною значного погіршення структурної досконалості епітаксійних плівок (наприклад, під час росту AlN). Газофазні реакції гіпотетично відповідальні за значну залежність характеристик матеріалу від внутрішніх параметрів реактора і можуть визначити, чи може бути якісним матеріал, вирощений в реакторі певних параметрів.

Підсумовуючи сказане вище, слід виділити такі чинники, які повинні бути враховані при розробці реактора для MOCVD епітаксії: по-перше, потік аміаку повинен бути відокремлений від потоку інших прекурсорів до підкладкоутримувача; по-друге, для зменшення конвекції аміаку при високих температурах, швидкість газу-носія повинна підтримуватись високою; по-третє, необхідно рівномірно змішувати аміак та інші речовини безпосередньо перед підкладкою.

Таким чином, технологічна процедура MOCVD процесу отримання епітаксійних плівок нітридних сполук III групи часто здійснюється у двопотоковому реакторі з конструкцією на зразок тієї, що представлена на рис.1.5.1. Прекурсори III (TMGa) і V (NH₃) груп вводяться окремо до камери

росту і змішуються перед підкладкоутримувачем на відстані, яка дорівнює приблизно 5 см від нього.

Двопотокова конструкція реактора дозволяє мінімізувати завчасні реакції між газами. Як газ-носіє, в більшості випадків, використовується водень високої чистоти, рідше азот або їх суміші. Особливістю нітридних сполук III групи є високий парціальний тиск азоту за високих температур. Під час вирощування плівок нітридів III групи висока температура технологічного процесу призводить до інтенсивного випаровування азоту з поверхні плівки, що росте, і насиченню останньої вакансіями азоту (головний чинник, який обумовлює провідність n-типу вихідних зразків GaN). Як відомо, погіршення стехіометрії матеріалу негативно впливає не тільки на електрофізичні, але й на морфологічні, оптичні, люмінесцентні та інші властивості вихідних зразків. Тому відносна частка (надлишок) легколетучого компонента при технологічному процесі є дуже високою (близько $10^3 \dots 10^4$).

Зменшення температури росту плівок потребує розробки альтернативних прекурсорів, які здатні піролізуватися за температур, значно нижчих, ніж 1000°C . Альтернативними прекурсорами азоту є аміни [53, 54, 55] або окремі молекули метал-азот. Серед цих прекурсорів слід відзначити гідразин (N_2H_4) та його сполуки (особливо монометилгідразин, диметилгідразин та ін.). Гідразин розкладається за температури, приблизно 673 K; він має придатну пружність пари та ефективно використовується для MOCVD епітаксії GaN. Проте дуже ймовірно, що ні він, ні його сполуки не знайдуть широкого використання в комерційних реакторах через його вибухонебезпечність і високу токсичність. Крім того, використання сполук гідразину призводить до забруднення плівок вуглецем, який, здебільшого, проявляє акцепторну природу, приводячи до компенсації донорів, що вводяться, і викликаючи небажані зміни електрофізичних характеристик матеріалів, які вирощуються. Інші з указаних вище прекурсорів також не

дозволяють ні знизити температуру росту, ні зменшити високу фонову концентрацію електронів або досягти *p*-типу провідності без наступної технологічної обробки вихідних зразків.

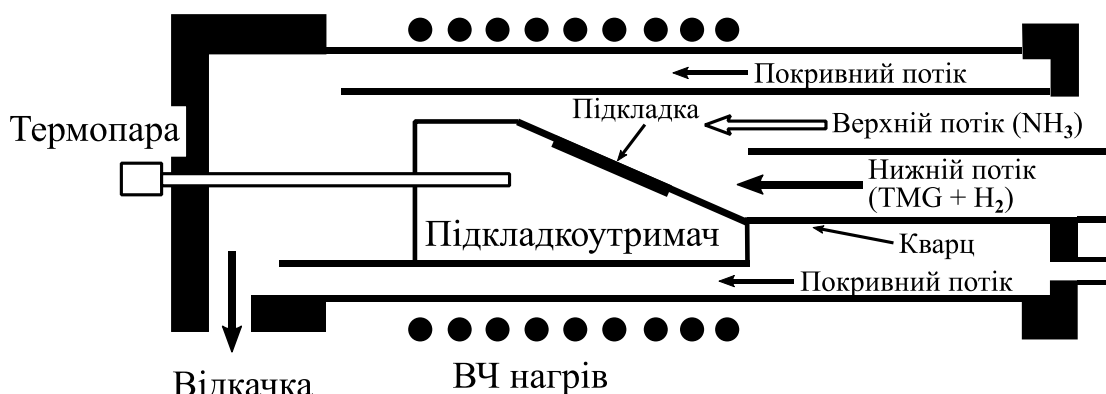


Рис. 1.5.1. Схематичне зображення двопотокового реактора для MOCVD епітаксії.

Сучасна технологія MOCVD епітаксії забезпечує малі швидкості епітаксійного росту (10-200 нм/хв), високу однорідність товщин епітаксійних прошарків та значні площі осадження (до 0,25 м²) в одному технологічному циклі, а також різкість сформованих гетеропереходів. Основна проблема MOCVD процесу полягає в забрудненні епітаксійної структури сторонніми домішками, в першу чергу вуглецем з метильних груп.

Суттєвою для нітридів III групи (зокрема GaN) є кінетика адсорбції-десорбції молекулярного азоту, для якого існує високий потенціальний бар'єр, пов'язаний з «розпущенням» валентного зв'язку в молекулі азоту при наближенні її до поверхні росту. Екстремально низькі коефіцієнти конденсації азоту призводять до зниження його реакційної активності, роблячи молекулярний азот інертним при вирощуванні більшості нітридних сполук. Така ситуація зумовила пошук інших азотовмісних реагентів для вирощування нітридних сполук третьої групи.

Останнім часом значну увагу привернули до себе методи використання низькотемпературної азотовмісної плазми під час росту нітридів третьої групи. Цей підхід полягає в збудженні молекул аміаку чи азоту електромагнітними коливаннями радіочастотного чи мікрохвильового діапазону та розкладанні їх на збуджені атоми (радикали) азоту. Використання радіочастотної або мікрохвильової плазми вимагає зменшення тиску в камері росту (для створення стабільної плазми) і ефективного наближення джерела активного азоту до поверхні підкладки. Насичення поверхні плівки, що росте, радикалами азоту призводить до зменшення концентрації вакансій азоту, які створюються під час високотемпературного процесу. Відомо [56], що використання потужного джерела плазми призводить до деградації електричних і люмінесцентних властивостей плівок. Тому для виділення з іонізованого середовища і подальшого використання активних нейтральних радикалів застосовують різні методи, які в основному полягають у використанні електричних і магнітних полів для сепарації заряджених часток плазми.

Більше десятка фірм у світі розробляють та випускають нові моделі реакторів для MOCVD епітаксії. Серед них такі, які вже завоювали широке визнання. Це Metal Research Semiconductor Ltd., Veeco, AIXTRON Semiconductor Technologies GmbH., Spire Corp., Nipon Sanso та інші.

При цьому вирішуються, як правило, два аспекти. З одного боку досягається зниження вартості отриманих матеріалів за рахунок збільшення продуктивності установок. Друга проблема – це підвищення якості отриманих матеріалів та реалізація нових функціональних можливостей за рахунок досконалості самого реактору для епітаксії та оптимізації технологічних процесів.

Усі виробники MOCVD технології приділяють велику увагу вакуумній щільності газорозподільчих систем, автоматизації процесу виробництва,

забезпеченню устаткування допоміжним обладнанням для очистки реагентів, нейтралізації токсичних відходів та системи безпеки. Фірма EMCORE створила нову установку RDR-system з реактором з нержавіючої сталі та з молібденовим супортом у гарячій зоні. Високочастотний нагрів дозволяє отримати різні температурні режими.

Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) є вдосконаленим різновидом методики термічного осадження з молекулярних пучків за умов надвисокого вакууму. Тиск залишкових газів у камері підтримується нижче ніж 10^{-8} Па (близько 10^{-10} мм рт. ст.). Особливо виграшним є цей метод при отриманні багат шарових епітаксійних структур, в яких поєднуються матеріали з різко відмінними фізичними властивостями. Потоки атомів або молекул утворюються за рахунок випаровування рідинних речовин чи сублімації твердих речовин, кожна з яких розташовується в окремому джерелі – ефузійній комірці, для виготовлення якої використовують, як правило, нітрид бора. Ефузійна комірка являє собою циліндричний або конічний тигель з діаметром 1-2 см і довжиною 5-10 см. На виході комірка має круглий отвір (діафрагму) діаметром 5-8 мм. Потоки атомів (чи молекул) необхідних елементів направляються на підкладку та осідають там, утворюючи речовини потрібного складу. На рис. 1.5.2 наведена схема типової установки для МПЕ. Кількість ефузійних комірок залежить від складу вирощуваної плівки та наявності легуючих домішок. Температура ефузійної комірки дозволяє регулювати густину молекулярного потоку i , отже, швидкість росту монокристалічної плівки.

Керування складом основного матеріалу та легуючих домішок здійснюється за допомогою швидких пневматичних заслінок, які перекривають той чи інший потік молекул з ефузійних комірок. Однорідність складу плівки за площиною та її кристалічна структура визначаються однорідністю молекулярних потоків.

Одним із перспективних варіантів методу МПЕ, що активно розвивається в останні роки, є метод атомно-шарової епітаксії, який ґрунтується на короткочасовій почерговій подачі в реактор атомів різних речовин, що забезпечує пошаровий ріст елементів III і V груп.

Наявність у камері росту високого вакууму дозволяє використовувати майже всі існуючі фізичні методи контролю для визначення геометричних, фізичних та функціональних параметрів епітаксійної плівки, що росте. У різному поєднанні в установках МПЕ використовуються методи відбивної дифракції повільних електронів, електронна оже-спектроскопія, мас-спектроскопія вторинних іонів, рентгенівська електронна спектроскопія, еліпсометрія та інші оптичні методи.

У цілому установки МOCVD епітаксії і МПЕ є складними пристроями з багатьма контрольованими параметрами і управляються сучасними комп'ютерами. Проте з економічної точки зору перші з них більш придатні для використання, оскільки вартість сучасної установки МПЕ значно вища, ніж установки МOCVD епітаксії.

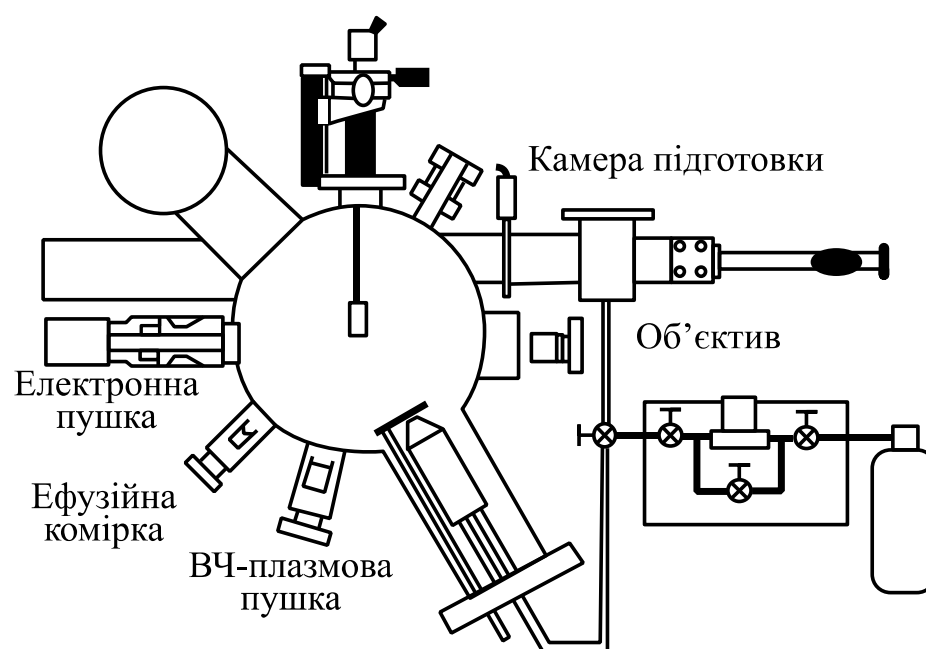


Рис. 1.5.2. Спрощена конструкція установки МПЕ 222 [57].

Порівняно з MOCVD епітаксією матеріали, отримані за допомогою МПЕ, мають наступні відмінності:

- відносно невисокі температури росту та мала швидкість росту плівок (~ 1 мкм/год);
- можливість контролю структури і морфології плівок;
 - низький рівень фонових домішок;
 - регулювання типу і концентрації носіїв заряду в плівках у широких межах ($10^{14} \dots 10^{20} \text{ см}^{-3}$);
- однорідність плівок за товщиною і площиною.

Хлорид-гідридна епітаксія (рис. 1.5.3) – перспективна технологія, що широко використовується для вирощування високоякісних сполук нітридів III групи. Перспективність технології полягає в здатності отримувати товсті шари GaN з відносно високими швидкостями росту. Саме цей аспект відродив інтерес до хлоридно-гідридної технології, яка домінувала в 70-80 роки XX століття, та робить її придатною для виробництва підкладок GaN які необхідні для широкомасштабного виробництва приладів на базі нітридів III групи.

Імовірним шляхом отримання підкладок GaN є гомоепітаксійне вирощування плівок GaN за допомогою технологій з високими швидкостями росту, таких як гідридна ГФЕ, та гетероепітаксійне вирощування (за допомогою MOCVD чи МПЕ технологій) товстих плівок GaN на «чужих» підкладках. А далі має місце травлення вихідної підкладки для звільнення товстої плівки GaN. Двоступінчастість (з використанням буферних шарів, отриманих в єдиному з епітаксійною структурою технологічному циклі) та двостадійність (буферний шар і приладова епітаксійна структура отримуються за допомогою окремих процесів) методик епітаксійного росту плівок GaN – це шлях до підвищення структурної досконалості епітаксійних шарів.

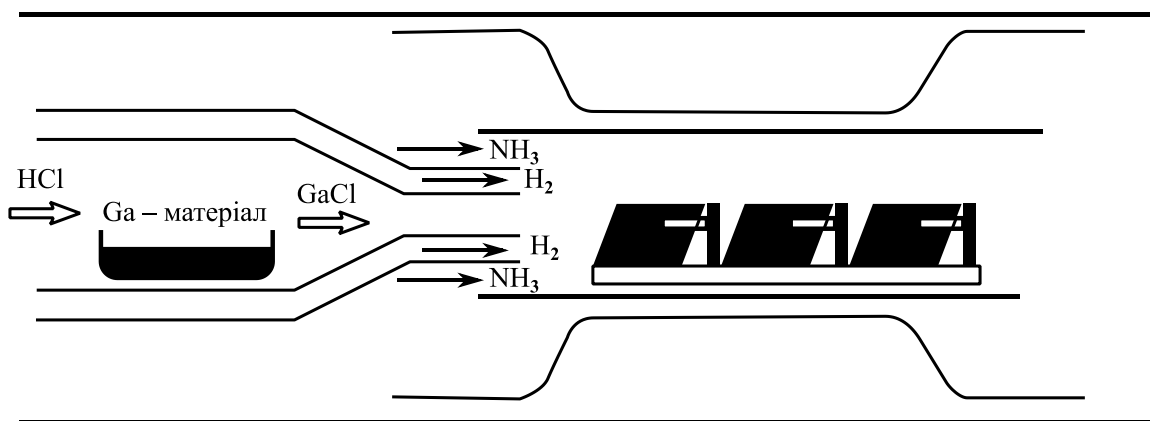


Рис. 1.5.3. Схема реактора горизонтального типу для хлорид-гідридної епітаксії [58].

Особливістю конструкцій є наявність двох температурних зон. У першій температурній зоні ($T=970\ldots1270$ K) відбувається реакція рідинного галію з хлористим воднем.

Продуктами реакції є хлорид галію і водень. Далі гази поступають до другої температурної зони ($T\sim1273$ K), де відбувається дисоціація на поверхні підкладки як хлористого галію, так і аміаку, що вводиться в зону реакції через інший канал, і наступна асоціація атомів Ga і N. Ця технологія дозволяє отримувати високоякісні та достатньо товсті шари GaN зі швидкостями росту від декількох одиниць-десятків [59] до сотень мікрметрів на годину.

Найбільше значення швидкості росту складає 800 мкм/год. Наявність у газовій фазі агресивних газів типу HCl створює додаткові ускладнення, оскільки їх взаємодія з елементами конструкції реактора чи підкладковими матеріалами може бути причиною неконтрольованого забруднення епітаксійного шару небажаними домішками.

Висновки і постановка задачі

Приведений в розділі аналітичний огляд науково-технічної літератури стосовно гетероструктур III-нітридів демонструє широкий спектр їх застосування в НВЧ, силових та оптоелектронних інтегральних схемах, а також свідчить про великий інтерес до пошуку нових технологічних рішень щодо формування малодфектних наноструктур III-нітридів, в тому числі квантових точок, наностержнів, тощо. На основі проведеного огляду та аналізу сучасних проблем в цьому напрямку з'ясована необхідність комплексного дослідження і розробки нових технологій для практичної реалізації нанотемплетів з гетероструктурами III-нітридів, що дасть змогу створювати високоефективні елементи наноелектроніки на основі малодфектних гетероструктур III-нітридів з нанотемплетами. В першому розділі засвідчено також, що недостатньо вивчені проблеми з наступних питань щодо:

- технології формування малодфектних оптоелектронних елементів на основі III-нітридних гетероструктур з неполярною орієнтацією, які б забезпечували щільність дислокацій $<10^7 \text{ см}^{-2}$ і контроль розмірів і розташування неполярних наногетероструктур;
- застосування використання темплетів нанотекстурованого сапфіру для формування малодфектних шарів III-нітридів, а також нанотемплетів на базі анодованого оксиду алюмінію для створення на їх основі InGaN/GaN КТ з контрольованим розташуванням на підкладках кремнію для реалізації сумісності їх інтеграції з Si-KMOH - технологією (зокрема, в якості джерел однофотонного випромінювання для квантових обчислень та криптографії).

Актуальним є комплексне дослідження і розробка основ технології формування нанотемплетів, які б забезпечували для гетероструктур III-

нітридів полярної і неполярної орієнтації малодфектність (щільність дислокацій $<10^7 \text{см}^{-2}$) і контроль розмірів і розташування неполярних наногетероструктур (наностержнів, квантових точок, тощо) для високоефективних інтегральних оптоелектронних схем.

Виходячи з вище сказаного необхідно:

- проаналізувати методи формування нанотемплетів та гетероепітаксійних шарів III-нітридів з низькою дефектністю для поліпшення характеристик оптоелектронних приладів і монолітних інтегральних схем на їх основі;
- вибрати спосіб формування нанотемплетних шарів з можливістю одержання малодфектних епітаксійних наноструктур III-нітридів (нанодротів, квантових точок, тощо);
- дослідити можливість отримання малодфектного неполярного GaN із застосуванням темплетів на базі обраного варіанту нанотемплету;
- комплексно дослідити та розробити основи технології гетероепітаксії нітридів індію, галію та алюмінію з нанотемплетами, що забезпечують малодфектність і контроль розмірів та розташування наноструктур (квантових точок, нанодротів, тощо) в оптоелектронних структурах.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ РОЗРАХУНКОВИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ АСПЕКТІВ ФОРМУВАННЯ НАНОТЕМПЛЕТІВ

В технології створення наноструктур широкого поширення набули нелітографічні методи формування нанорозмірного малюнка, засновані на використанні масок, що самоформуються, як шаблони, так звані нанотемплети [60]. Темплетом (“template” означає «шаблон») будемо називати шар на поверхні епітаксійного росту, якщо він хімічно зв’язаний з цією поверхнею, сприяє зародкоутворенню в певних місцях вихідної поверхні під час росту нового епітаксійного шару, зумовлюючи зменшення числа дефектів, порівняно з вихідною поверхнею, і не є суцільним, тобто містить наскрізні отвори певних розмірів (від десятка сотень мікрон до одиниць нанометрів), які заповнюються селективно при епітаксії повністю або частково.

В Розділі 2 розглядаються наступні питання:

- дослідження критеріїв розрахунку темплетних параметрів щодо придатності їх використання для формування малодислокаційних гетероструктур;
- вибір технології формування і структурна характеристика нанопоруватого АОА.

2.1. Дослідження і вибір критеріїв розрахунку темплетних параметрів

Одним із стримуючих факторів впровадження інтегральних схем на основі ІІІ-нітридів в сучасній електроніці є їх структурна недосконалість, що пов’язано в першу чергу з відсутністю дешевих ІІІ-нітридних підкладок для їх росту. Епітаксійне осадження ІІІ-нітридів здійснюється переважно на підкладках сапфіру [61], карбіду кремнію [62] та кремнію [63] і має місце невідповідність постійних кристалічних ґраток і коефіцієнтів термічного розширення, що призводить до істотних пружних деформацій в плівках. Для

вирішення цих проблем при створенні складних функціональних приладів є необхідним пошук оптимальних темплетних шарів .

Розглянемо зародження дефектів у тривимірних наноструктурах [64, 65, 66, 67], (геометрія наноструктур зображена на рис. 2.1.1, схематична інтерпретація обмеження впливу дислокацій проростання представлена на рис. 2.1.2)

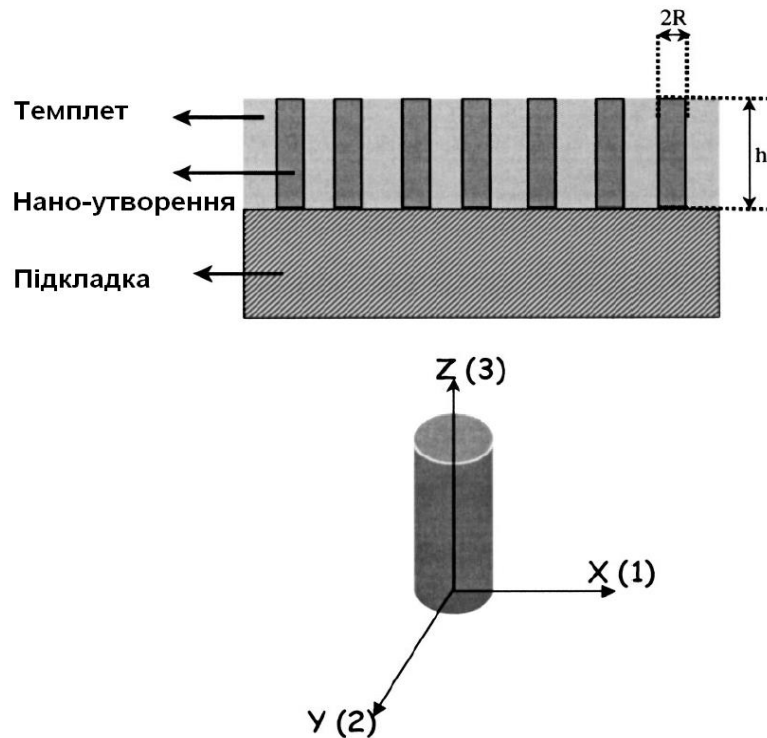


Рис. 2.1.1. Схематичне зображення геометрії наноструктур.

Для тривимірних (3D) наноструктур через зменшення розмірів наностержнів лише невеликий сектор знаходиться в контакті з підкладкою. Таким чином, лише невелика ділянка нового матеріалу змушена узгоджувати свою ґратку з постійною ґратки підкладки. Інша частина може пружно релаксувати в радіальних напрямках [68, 69]. Зародження напівпетель вимагає критичного радіусу перш ніж вони зможуть сформуватися [70]. Якщо наностержень не зміг вмістити напівпетлю, принаймні при критичному радіусі, то є підстави думати, що зародження напівпетлі не є можливим.

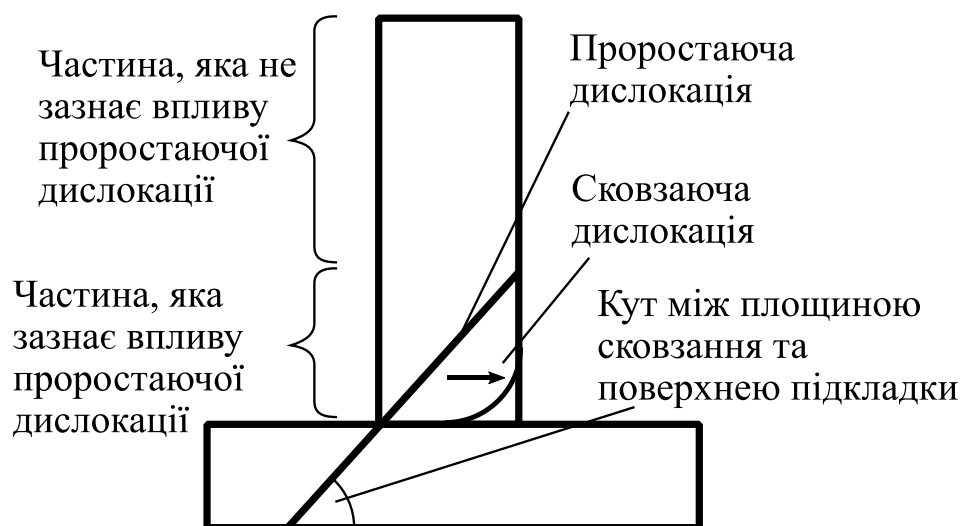


Рис. 2.1.2. Схематична інтерпретація обмеження впливу дислокації проростання.

Оптимізоване відношення висоти до ширини наностержнів перешкоджає наявності дислокацій. Якщо існують дислокації проростання на межі розділу, то при певній критичній висоті буде ініціюватися сковзання цієї дислокації. Однак, так як дислокації проростання, як правило, розташовуються під кутом до поверхні підкладки, оптимізоване аспектне відношення наностержнів буде перешкодою для їх появи. Як ілюструє рис. 2.1.2, дислокації мають вплив тільки поблизу основи наностержнів, зберігаючи при цьому іншу частину бездефектною.

Сегмент дислокацій проростання базується на сегменті дислокацій зміщення на границі розподілу, що обумовлено напруженням завдяки неузгодженню ґраток. Для шарів товщиною менше за деяку критичну товщину, h_c , напруження можна вважати майже повністю пружним. Вище критичної товщини релаксація напруження стає енергетично більш прийнятною, і з'являються дислокації зміщення на границі розподілу. Для розрахунку критичної товщини тонкого шару використовується класичний критерій Мес'юс-Блекслі (МБ):

$$p = 0, h \leq h_c$$

$$p = \left(\frac{\Delta\varepsilon}{|b|}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{h_c}{h}\right)^2, h \geq h_c \quad (2.1.1)$$

де p – щільність дислокацій на одиницю площі, b – вектор Бюргерса, h – товщина плівки, h_c – критична товщина, $\Delta\varepsilon$ – параметр невідповідності ґраток, $\Delta\varepsilon = 2(a_f - a_s)/(a_f + a_s)$, де a_f , a_s – параметри ґраток плівки і підкладки відповідно. Формула (2.1.1) підходить тільки для тонких плівок, де напруження приблизно однорідні.

Для тривимірних (3D) наноструктур вираз (2.1.1) повинен бути адекватно модифікований і включати, як різні стани напруження обмеженої структури, які стають дуже неоднорідними, так і енергетику дислокацій в обмеженому об'ємі. До того ж, на відміну від двовимірних (2D) систем [71, 72], при тривимірному обмеженні головна увага щодо щільності дислокацій має бути сконцентрована на впливі зміни напружень під дією обмежень в усіх напрямках. Геометрія наноструктур зображена на рис.2.1.2.

Наноструктури акомодують невідповідність ґраток, і поява поодиноких дислокацій стає можливою тільки тоді, коли це енергетично вигідно. Припустимо, що поодинокі дислокації з'являються вздовж границі розподілу плівка-підкладка. Зміна енергії при з'явленні поодинокі дислокації вздовж осі z може бути представлена наступним чином:

$$\Delta E = E_d - \int_0^h \sigma_{1j}(x) b_j dz, \quad (2.1.2)$$

де E_d – власна енергія дислокації, σ – тензор напружень, b_j – j -та компонента вектора Бюргерса. Рівняння (2.1.2) може бути переписане у термінах середніх значень пружності [73] (просторове усереднення відносно координати z):

$$\Delta E = E_d - h \bar{\sigma}_{1i}(x) b_i, \quad (2.1.3)$$

де верхня риска означає просторове усереднення по Z координаті.

Для зародження дислокацій енергетично несприятлива умова, коли $\Delta E > 0$. Для $\Delta E < 0$, енергія системи знижується, і дислокація, якщо утворилась, залишається стабільною.

В припущенні, що зароджування дислокацій має місце вздовж границі розподілу $[0,0,z]$, і зважаючи на те, що середні напруження найбільші у центрі, розрахована щільність дислокацій буде дещо вищою за реальну. Дослідження напружень у 2D — структурах [74] базується на аналітичних розрахунках. Точність таких емпіричних рішень стає сумнівною для співвідношень h/R більших, ніж 0,2. Крім того, для прямокутних смужок, використовувався аналіз Фур'є, однак для 3D-структур це достатньо довгий процес.

Проте, метод кінцевих елементів може забезпечити точні результати для напруженого стану в неузгоджених наноструктурах. Середнє напруження у $[0,0,z]$ напрямку записується як:

$$\langle \sigma_{11} \rangle = g \left(\frac{h}{R} \right) \sigma_{thin\ film} = k \Delta \varepsilon g \left(\frac{h}{R} \right), \quad (2.1.4\ a)$$

Де k — біаксіальний модуль, $[k = 2m(1+\nu)/(1-\nu)]$, m — стала Ламе, ν — коефіцієнт Пуассона:

$$g \left(\frac{h}{R} \right) = \frac{1}{\alpha \left(\frac{h}{R} \right)} \left(1 - e^{-\alpha \left(\frac{h}{R} \right)} \right), \quad (2.1.4\ б)$$

Функція $g \left(\frac{h}{R} \right)$ підбирається емпірично. Класична пружність не залежить від розмірів, і таким чином $g \left(\frac{h}{R} \right)$ залежить тільки від співвідношення $\left(\frac{h}{R} \right)$ [75]. Коефіцієнт α залежить переважно від матеріалу наноструктур та підкладки, менше від їх коефіцієнтів Пуассона. Зрозуміло, що коли $\left(\frac{h}{R} \right) \rightarrow 0$, $g \left(\frac{h}{R} \right) \rightarrow 1$, відповідно напруження у виразі (2.1.4 а) прямує до напруження класичної тонкої плівки. Для чисельного дослідження напруженого стану в наноструктурах замість комерційної програми кінцевих елементів ABAQUS використовувалась розроблена нами програма. Функція

$g\left(\frac{h}{R}\right)$ розраховувалась при числовому усередненні напруження вздовж осі z (рис. 2.1.3).

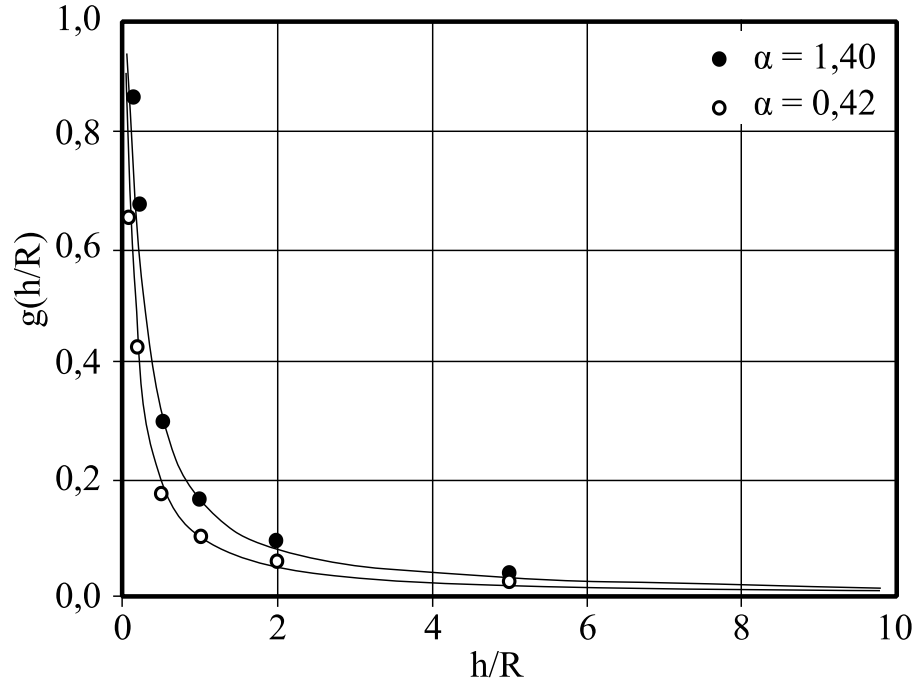


Рис. 2.1.3. Емпірична функція $g\left(\frac{h}{R}\right)$.

На відміну від випадку тонкої плівки, (тобто коли $\left(\frac{h}{R}\right) \rightarrow 0$), власна енергія дислокації змінюється в обмеженому діапазоні. Адаптуючи 2D—вирази з робіт Аткинсона [76] для 3D—наноструктур, маємо

$$E_d = E_{d,\infty} + \sum_{n=1}^{\infty} E_I(4Rn) - E_I[(2n-1)2R], \quad (2.1.5)$$

де $E_{d,\infty}$ — власна енергія дислокації у необмеженому середовищі, у той час, як енергія взаємодії між дислокаціями E_I може бути знайдена із наступного виразу:

$$E_1[d] = \frac{\mu b_1^2}{4\pi(1-\nu)} (\ln(4a^2 + 1) + 4a^2 \frac{4a^2+3}{(4a^2+1)^2} + \frac{\mu b_2^2}{4\pi(1-\nu)} \ln(4a^2 + 1) + 4a^2 \frac{12a^2+1}{(4a^2+1)^2} + \frac{\mu b_3^2}{4\pi} \ln(4a^2 + 1), \quad (2.1.6)$$

де $a = h/d$, d – відстань між уявними дислокаціями. Стосовно крайових дислокацій, враховуються тільки ті, що паралельні границі розподілу. Необмежена послідовність у виразі (2.1.5) збігається швидко і може бути ефективно апроксимована. Підставляючи (2.1.5) у (2.1.3), можна визначити критичну товщину h_c для зароджування дислокації:

$$h_c(R) = \frac{E_d\left(\frac{h_c}{R}\right)}{kb\Delta\epsilon g\left(\frac{h_c}{R}\right)}, \quad (2.1.7)$$

Ці рівняння мають бути вирішені само узгоджено. При цьому напруга, викликана неузгодженістю послаблюється усереднено. Після перегрупування виразу (2.1.7), маємо:

$$\Delta\epsilon - \sqrt{\rho(h/R, h)}|b| = \frac{E_d\left(\frac{h}{R}\right)}{khbg\left(\frac{h}{R}\right)}$$

$$\rho\left(\frac{h}{R}, h\right) = \left(\frac{\Delta\epsilon}{b}\right)^2 (1 - P_d P_s \frac{h_c}{h})^2, \quad (2.1.8)$$

де P_d і P_s – безрозмірні параметри,

$$P_d = \frac{E_d\left(\frac{h}{R}\right)}{E_d\left(\frac{h_c}{R}\right)}, \quad P_s = \frac{g\left(\frac{h_c}{R}\right)}{g\left(\frac{h}{R}\right)}, \quad (2.1.9)$$

Для 3D-наноструктур рівняння (2.1.8) заміняє класичний МБ критерій. Обидва параметри P_d і $P_s \rightarrow 1$, якщо $\left(\frac{h}{R}\right) \rightarrow 0$, і таким чином (2.1.8) вироджується у класичну формулу для тонкої плівки.

Криві умовно бездислокаційного рельєфу (рис.2.1.4 і рис.2.1.5) будуються на основі рівняння (2.1.7) в залежності від розмірів наноструктур (радіус R , висота h) і ступеню неузгодження ґраток.

Верифікація моделі 2 (з використанням нашої програми) для різних ступенів неузгодження ґраток (рис.2.1.4) у порівнянні з базовою моделлю 1 показала, що різниця не перевищує 5 %.

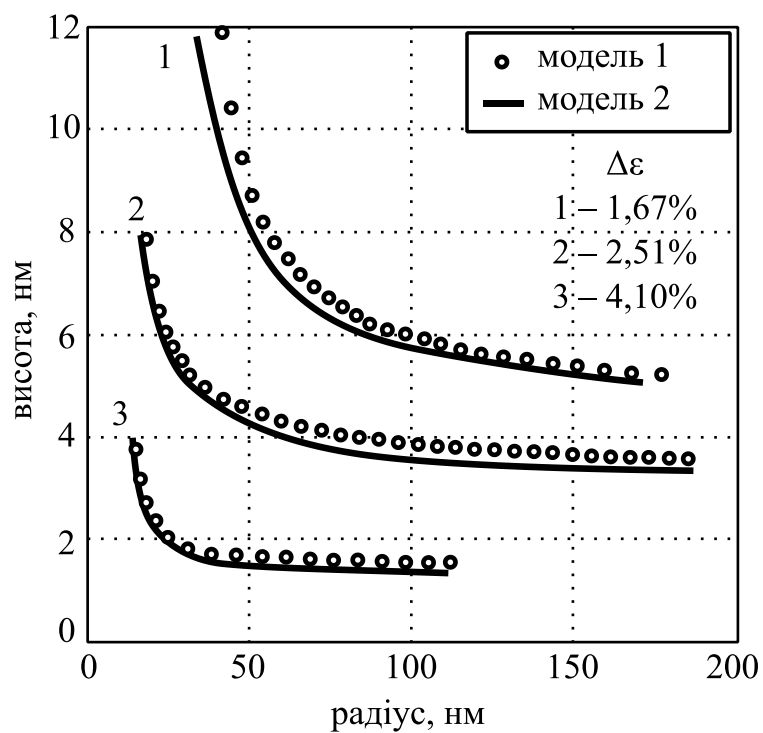


Рис. 2.1.4. Криві умовно бездислокаційного рельєфу (радіус R і висота h) при різних параметрах невідповідності ґраток (● – результати згідно базової моделі 1).

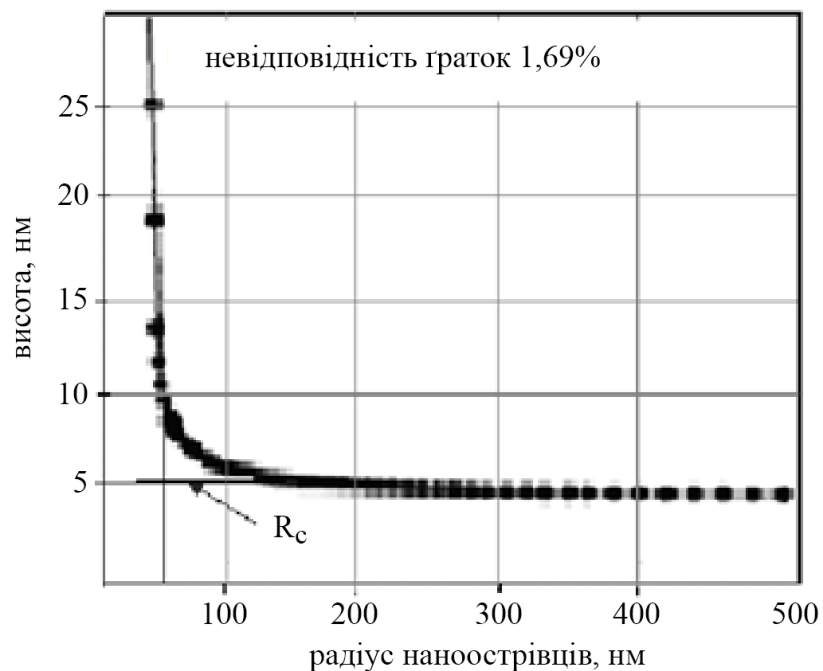


Рис. 2.1.5. Криві умовно бездислокаційного рельєфу (радіус R і висота h): при невідповідності ґраток 1,69%, R_c – критичний радіус.

Для великих радіусів наноструктур ($> R_c$) криві бездислокаційного рельєфу асимптотично сходяться до вирішення граничної товщини шару. Тим не менш, для малих радіусів наноструктур ($< R_c$) спостерігається значне відхилення від граничної товщини і криві бездислокаційного рельєфу домінуються тривимірним обмеженням.

Таким чином, при радіусах наноструктур менше критичного ($R < R_c$), бездислокаційність може бути досягнута при $h > h_c$, на відміну від варіанту напруженого шару, коли критична товщина, згідно МБ-критерію, – строго обмежена величина.

2.2. Вибір технології формування анодного оксиду алюмінію і його застосування

Останнім часом анодні оксидні плівки алюмінію привертають все більше уваги дослідників і розробників виробів оптоелектроніки. Анодний оксид алюмінію (АОА) — діелектричний матеріал, що одержують анодним окисленням алюмінію в рідкому електроліті при пропусканні електричного струму.

Нанотемплет анодного оксиду алюмінію (АОА) представляє гексагональну матрицю циліндричних пор з високим ступенем впорядкованості. Розміри пор можуть регулюватися концентрацією кислот і прикладеною напругою. Геометрія пор АОА схематично представлена на рис. 2.2.1.

Нанопори являють собою паралельні циліндри, що не перетинаються, відносно подібні за розмірами, досить однорідні й гексагонально орієнтовані, що робить їх придатними для осадження наноутворень. Діаметр пор, D , може змінюватись в межах $\sim 10 \text{ нм} < D < \sim 7000 \text{ нм}$.

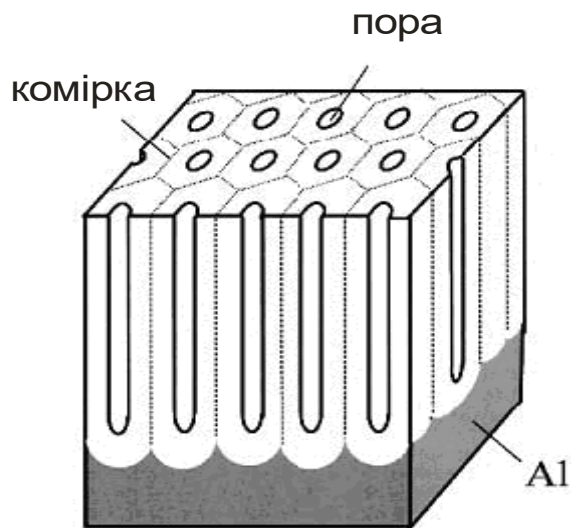
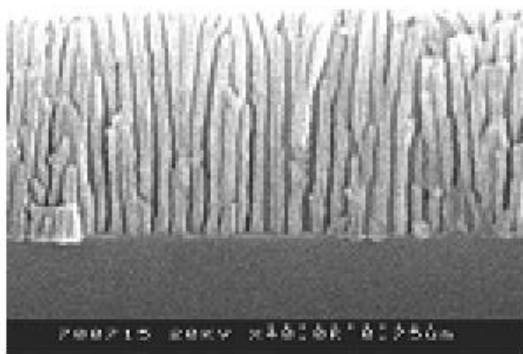


Рис.2.2.1 Нанотемплет анодованого оксиду алюмінію

Нами досліджувалися АОА–структури, сформовані на шарах алюмінію (ектронно-променеве напилення), товщиною близько 1мкм на кремнієвих підкладках n-типу електропровідності із кристалографічною орієнтацією (100) і поверхневим опором 4Ом/□. Електрохімічне двоступінчасте анодування здійснювалося у водяних розчинах щавлевої, маленової та винної кислот, у гальваностатичному режимі при напругах 39-45 В, 73-75 В та 185-190 В, відповідно, рис.2.2.2.

Згідно оцінки РЕМ-зображень АОА темплетів щодо структурної досконалості, для подальшого формування ІІІ-нітридних наноструктур було обрано розчин 0,05М щавлевої кислоти, рис.2.2.2, а.

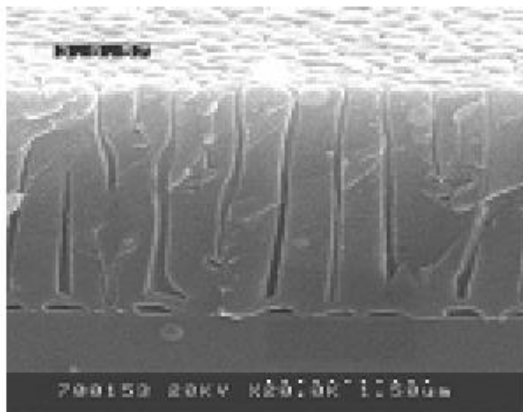
В двоступінчастому процесі плівка Al спочатку анодувалася при напрузі 40В у 0,05М розчині щавлевої кислоти близько 4 хвилин. Потім анодований шар, що покриває частину плівки, прибирався в суміші фосфорної та хромової кислот. Текстурована Al пластина була анодована знову за таких же умов, що й першого разу. Другий крок анодування тривав доти, доки плівка Al не була цілком перетворена у плівку АОА.



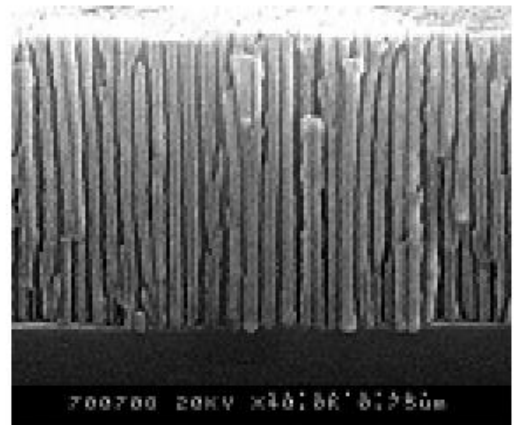
а)



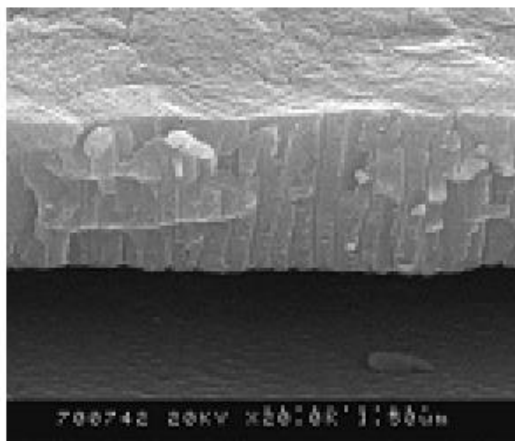
б)



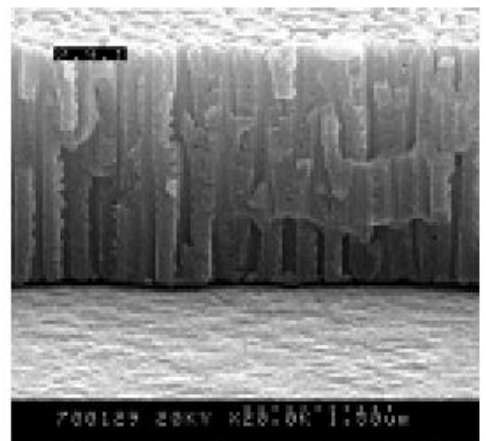
в)



г)



д)



е)

Рис.2.2.2. РЕМ-зображення АОА структур. Електрохімічне анодування у гальваностатичному режимі у таких водних розчинах кислот: а) 0,05 М щавлевої; б) 0,4 М маленової; в) 0,4 М винної; г) 0,05М щавлевої; д) 0,4 М маленової; е) 0,4 М ортофосфорної.

На рис. 3.2.1 представлене РЕМ-зображення нанопоруватого оксиду алюмінію, сформованого на n-Si(100) підкладці. Нанотемплет АОА утворювався у напиленому шарі алюмінію товщиною 1,5 мкм, анодування якого проводилося в 0,1М розчині щавлевої кислоти при напрузі 66 В. Процес анодування був наступний: (1) анодування протягом 30 хв; (2) витравлення верхнього окисленого шару у фосфорній і хромовій кислотах при 60°C; (3) повторне анодування для поглиблення каналів майже до Si підкладки; (4) травлення структури у 2М розчині сірчаної кислоти при 50°C.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу і спектроскопії комбінаційного розсіювання було встановлено, що темплетний шар є анізотропним без явних слідів гідроксильних груп і кислотних радикалів.

Нами були досліджені такі основні спрямування щодо визначення можливостей застосування анодного оксиду алюмінію:

- в плані дослідження використання анодованої алюмінієвої підкладки для матричної інтеграції потужних світлодіодів визначені основні світлотехнічні характеристики отриманих зразків, вивчено теплові процеси в матрицях, побудована теплова модель матриці, запропонований варіант конструкції з урахуванням отриманих результатів і представлені основні технологічні вимоги до виготовлення світлодіодних матриць на анодованому оксиді алюмінію [77];

запропоновано і реалізовано нетрадиційний метод отримання кластерів гетерогенних і гомогенних наноструктур оксидонітридів алюмінію шляхом заміщення частини атомів кисню низько енергетичними іонами азоту в твердій фазі всередині нанопір Al_2O_3 ; експериментально отримані наночастиці AlN , $\text{AlN}_x\text{O}_{1-x}$, Al_2O_3 і показана можливість заміщення атомів кисню атомами азоту при порівняно низькій температурі і енергії іонів, необхідній для розриву хімічних зв'язків Al-O і вбудовування атомів азоту в плівку з

утворенням локальних фаз AlN , $\text{AlN}_x\text{O}_{1-x}$, для нанопористих самоорганізованих шарів анодного оксиду алюмінію, що можуть бути перспективними нанореакторами для оптоелектронних і надшвидкісних елементів [78, 79]; показано, що в результаті управління технологічними параметрами в процесі формування III-нітридів і темплетно-буферних шарів анодного оксиду алюмінію можлива монолітна-інтеграція RGB світло діодів на кремнієвій підкладці [80]; розглянута можливість використовувати АОА нанотемплети, що мають прямі і паралельні канали, рівномірний розподіл пір, розташованих гексагональним масивом, і регульовані довжину, діаметри і проміжки між ними, при синтезі вуглецевих нанотрубок і формуванні сонячних елементів з використанням фулеренів [81. 82].

2.3. Характеризація структурної досконалості темплетів АОА.

Геометрія та поверхневі властивості наноструктур пористого оксиду алюмінію були детально досліджені засобами атомно-силової мікроскопії як найбільш потужного та інформативного інструменту характеристики досконалості вирощених плівок АОА (рис. 2.3.1, 2.3.2 , 2.3.3).

Морфологія поверхні анодованого оксиду алюмінію досліджувалася за допомогою атомно-силового мікроскопа “DI NanoScope IIIa”. Вимірювання проводилися в режимі періодичного контакту. При цьому застосовувалися кремнієві зонди фірми “NT-MDT” марки “CSG 10” з золотим відбиваючим покриттям.

Номінальний радіус кривизни вістря зонду становив 10 нм. Типове тривимірне зображення поверхні досліджуваних оксидів наведено на рис. 2.3.1, а. Площа сканування поверхні на наведеному зображенні становить 1×1 мкм.

Але проведені дослідження показали, що подібна картина спостерігається і при більш широкому скануванні: на площинах 3×3 мкм та

5×5 мкм плівки зберігають високий ступінь однорідності та періодичності структури.

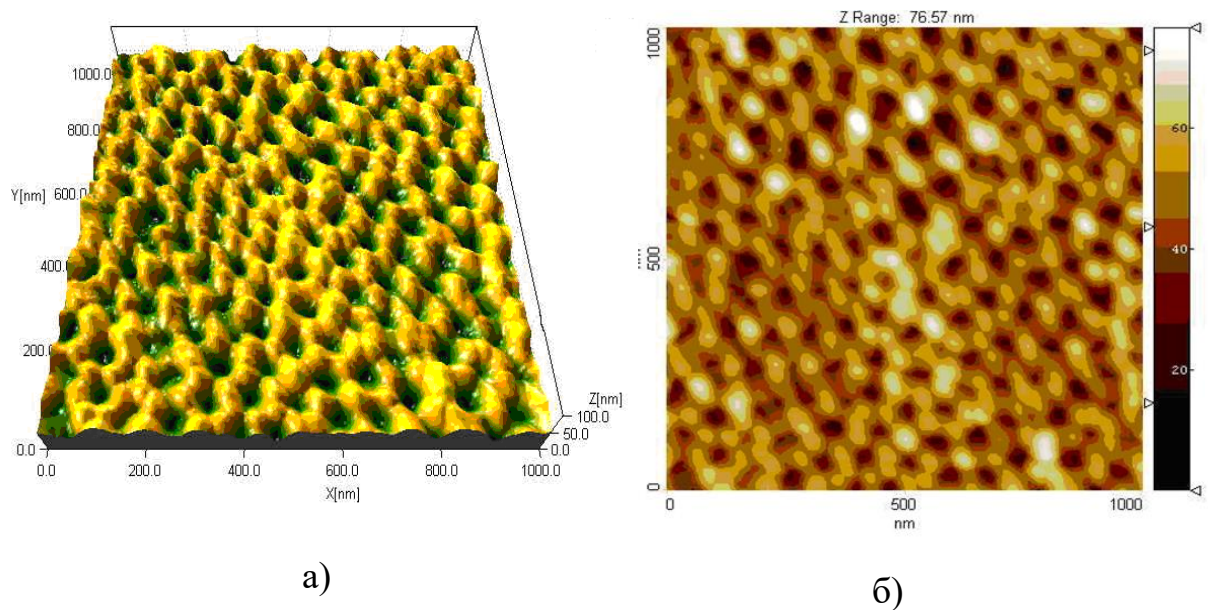


Рис. 2.3.1. Тривимірне зображення поверхні (а) та вид згори (б) нанорельєфу плівки анодованого оксиду алюмінію. Площа сканування 1×1 мкм.

Двовимірне зображення нанорельєфу (рис. 2.3.1, б) демонструє, що геометричне розташування пор дуже близьке до правильного гексагонального, що створює сприятливі умови для подальшого росту в них наносистем нітридів галію, індію та алюмінію.

Якщо розглянути профіль однієї окремої пори, то в залежності від конкретної ділянки поверхні плівки (рис. 2.3.2 а, б) відстань між сусідніми порами є цілком співрозмірною з діаметром пори.

Шляхом математичної апроксимації форми кожної окремої пори до ідеального шестикутника (рис. 2.3.3, б) можна побудувати статистичний розподіл діаметрів пор по площі поверхні. Типовий приклад такого розподілу наведено на рис. 2.3.3.

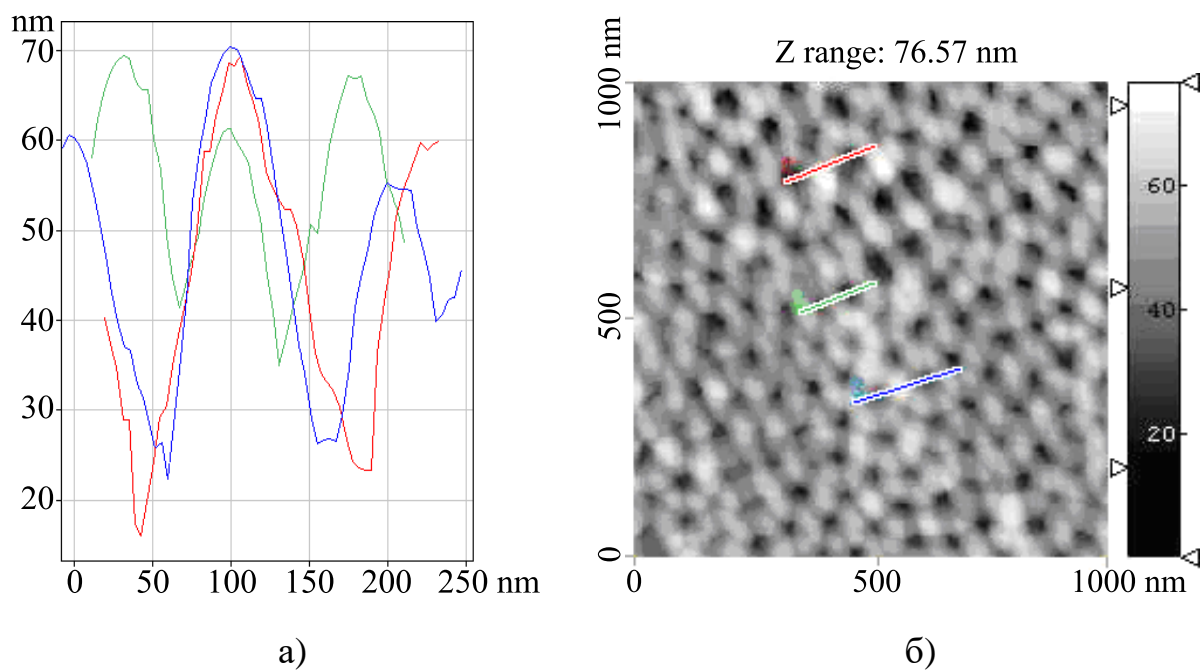


Рис. 2.3.2. Поперечні профілі нанорельєфу в окремих порах анодованого оксиду алюмінію (а). Ділянки відповідають різним областям поверхні оксиду (б).

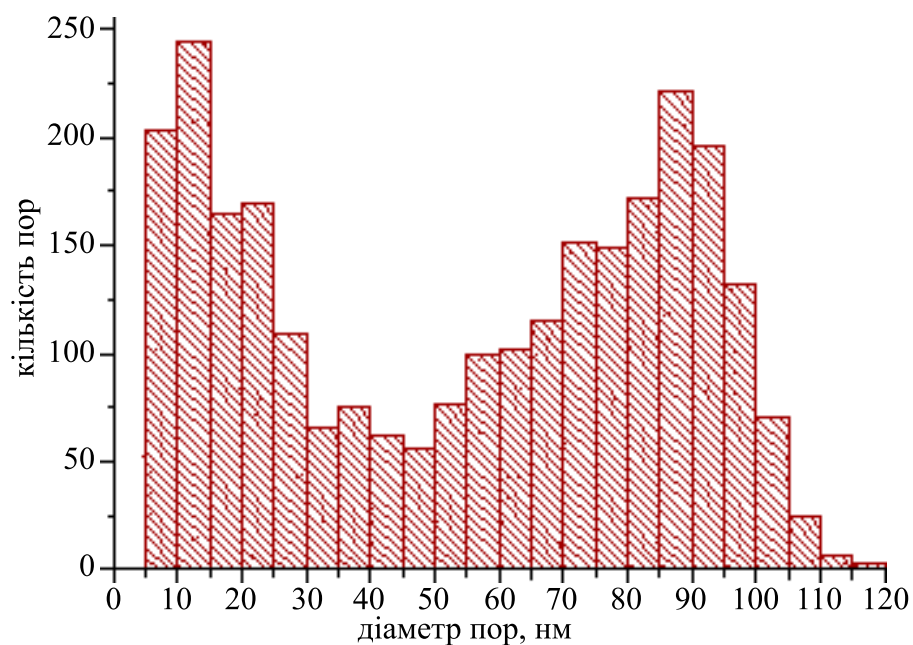


Рис. 2.3.3. Типовий розподіл діаметрів пор досліджуваних плівок пористого АОА, одержаний на атомно-силовому мікроскопі.

Детально розглянувши та проаналізувавши цей розподіл, можна зробити висновок про його яскраво виражену бімодальність: в залежності від режимів електрохімічного анодування переважна кількість пор має діаметри ~20-30 нм або ж 55-100 нм (рис. 2.3.3)

Висновки до розділу 2

1. На базі запропонованої математичної моделі досліджено критерії вибору і розрахунку темплетних параметрів (співвідношення радіусу пір і товщини нанотемплету в межах кривої бездислокаційного рельєфу) щодо формування малодфектних гетероструктур з певним ступенем невідповідності ґраток. При такому методичному підході забезпечується достатня технологічна свобода щодо вибору товщини темплету, тобто при радіусах нанопір менше критичного, бездислокаційність може бути досягнута при будь-якій товщині нанотемплету, на відміну від тонкошарового варіанту бездислокаційності, коли, згідно критерію Мес'юс-Блекеслі, критична товщина строго обмежена по величині.
2. Як показали дослідження, найбільш придатними для подальшого вирощування наногетероструктур виявилися сформовані на основі розчину 0,05М щавлевої кислоти АОА-темлетні нанопори, являючи собою паралельні циліндри, що не перетинаються, відносно подібні за розмірами, досить однорідні й гексагонально орієнтовані.
3. Дослідження за допомогою атомно-силового мікроскопа “DI NanoScope IIIa” показали, що нанотемплет АОА зберігає високий ступінь однорідності та періодичності структури. Статистичний розподіл діаметрів пор по площі поверхні має яскраво виражену бімодальність: переважна кількість пор має діаметри ~20-30 нм або ж 55-100 нм. Двовимірне зображення нанорельєфу демонструє, що геометричне розташування пор дуже близьке до правильного гексагонального, що створює сприятливі умови для подальшого росту в них наносистем нітридів галію, індію та алюмінію.
4. Нами були досліджені основні можливості застосування розроблених нанотемплетів анодного оксиду алюмінію, а саме, для монолітної інтеграції RGB світлодіодів на кремнієвій підкладці, при синтезі вуглецевих

нанотрубок, зокрема, для присторів акумуляції енергії, а також для сонячних елементів.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Осінський В.І. Темплетні шари для наногетероструктур Si/A₃B₅ / В.И. Осинский, П.В. Лабунов, Г.Г. Горох, Н.О. Суховій (Ляхова), Д.В. Соловей. // *Електроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники”* 2008, №1-2, ч.1 с. 70-75.
2. Осинский В.И. Мощные светодиодные матрицы на анодированной алюминиевой подложке / В.И.Осинский, В.Г. Вербицкий, Н.О. Суховий (Н.О. Ляхова), В.М. Мацкевич, И.А. Тучинский // *Електроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники”*. – 2008. – №1-2 (ч.1). – С. 92-96.
3. Глотов В.И. Кластерная модель образования нитрида алюминия в нанореакторах оксида алюминия / В.И. Глотов, П.В. Деминский, Н.О. Суховий, И.В. Масол, В.И. Осинский // *Електроника и связь*. – 2011. – №4. – С. 40-44.
4. Суховій Н.О. Моделювання впливу темплетних розмірів на дислокаційність наноструктур при селективній епітаксії ІІІ-нітридів // *Електроника и связь*. – 2011 – №3. – С.39.
5. Осинский В.И. Нанокарбидные процессы при МОС-эпитаксии ІІІ-нитридных структур / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий // *Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології*. – 2012 г. – №1. – Сс. 62–72.
6. Осинский В.И. Температурные и концентрационные свойства Si/A₃B₅ RGB источников света / В.И. Осинский, П.В. Демінський, Н.Н. Ляхова,

- И.В. Масол, Н.О. Суховий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2012. – №2 (24). – Сс. 50–57.
7. В.И. Осинский. Моделирование темплетных наноструктур / В.И. Осінський, В.І. Тимофеев, Н.М. Ляхова, О.В. Семеновська, Н.О. Суховий, О.М. Фалеева // Electronics and communications. – 2014 – № 5 (19). – Сс. 32-36.
8. Osinsky V.I. Some technology aspects for quantum enestor through $A_{III}B_V$ multicomponent nanoeptaxy / V.I. Osinsky, I.V. Masol, N.N. Lyahova, N.O. Suhoviy, M.S. Onachenko, A.V. Osinsky // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – V. 20, – № 2. – Pp. 254-258.
9. Kachalova N. Photoluminescence of GaN/InGaN–multiple quantum wells formed on the GaN nanorods / N. Kachalova, V. Osinsky, N. Lyakhova, N. Sukhovi, A. Sushiy, V. Voitsekhovich, A. Mamuta, V. Khomenko // Photonics. – 2014. – №1(43). – Pp. 86-91.
10. Патент на корисну модель 66594 України МПК Н 01 L 33/00, МПК Н 01 L 21/00 Пристрій для епітаксійного вирощування напівпровідникових гетероструктур A_3B_5 / Осінський В.І., Ляхова Н.М., Суховий (Ляхова) Н.О.; заявник та патентовласник Осінський В.І., Суховий (Ляхова) Н.О., Ляхова Н.Н. - № U201107598; заявн. 16.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с., рис.
11. Osinsky V. The Dependence of Si/ $A_{III}B_V$ Light Source Photoluminescence Efficiency on Dynamic Displacements of Atoms in the Crystal Lattice / Osinsky V., Deminskyi P., Lyahova N., Suhoviy N., Honarmand H. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kiev. – 2014. – С. 171.
12. Timofeyev V. Simulation of Influence of Template Size on Misfit Dislocation in Nanostructures / Timofeyev V., Faleyeva E., Semenovskaya

- E., Andryushchenko A., Osinsky V, Lyahova N., Sukhoviyy N. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kyiv. – 2014. – P. 191.
13. Sukhovii (Lyahova) N.O. Simulation of porous Al anodic oxide template for GaN Selective Epitaxy // International scientific conference Electronics and Electronics and Nanotechnology. – Kyiv. – 2011. – P. 93.
14. Осинский В.И. Механизмы роста III-нитридов в самоорганизованных нанореакторах оксида алюминия / В.И. Осинский, Г.Г. Горох, П.В. Деминский, Н.Н. Ляхова, В.А. Лабунов, Н.О. Суховий (Ляхова) // Материалы 8-й Всероссийской конференции "Нитриды галлия, индия, алюминия - структуры и приборы". – С.-Петербург. – 2011. – Сс. 192–195.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ НАНОТЕМПЛЕТІВ АОА З ГЕТЕРОСТРУКТУРАМИ ІІІ- НІТРИДІВ

У цьому розділі буде досліджено наступне:

- можливість використання розроблених нанотемплетів АОА для формування малодфектних шарів неполярного GaN на підкладці Si(100) з використанням хлорид-гідридної епітаксії;
- нанотемплети АОА в процесі GaN MOCVD;
- розробка основ технології формування квантових точок з контрольованим розташуванням на гетероструктурах ІІІ-нітридів з використанням АОА нанотемплетів;
- порівняння фотолюмінісцентних характеристик структур з GaN/InGaN МКЯ на системі GaN наностержнів та на "планарних" GaN темплетних шарах;
- вплив технологічних і структурних параметрів на фотолюмінісцентні характеристики InGaN/GaN КЯ з нанотемплетами;
- можливість використання InGaN/GaN КТ з контрольованим розташуванням в якості джерел однофотонного випромінювання для квантових обчислень і в якості масивів сонячних елементів і світловипромінювачів при інтеграції з Si-КМОН-технологією для інтегральних процесорів світла (енесторів).

3.1. Нанотемплети АОА для вирощування неполярного GaN методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії на Si(100)

Як зазначалося в Розділі 1, оптоелектронні прилади на основі ІІІ-нітридів при неполярній орієнтації отримують все більше уваги протягом останніх років у зв'язку з можливістю позбутися квантово-розмірного ефекту Штарка. Відсутність внутрішнього п'єзоелектричного поля зумовлює переваги не тільки у підвищенні квантового виходу, а також у покращенні стабільності.

Нещодавно впровадженні технології вирощування III-нітридних шарів неполярного і напівполярного напрямків ще далекі від досконалості порівняно з технологіями уздовж полярного (0001) напрямку. Проростаючі дислокації і дефекти укладки типу «stacking faults» є домінуючими. Висока щільність дислокацій та структурних дефектів на сьогодні є головною перешкодою для створення ефективних оптоелектронних приладів на таких структурах.

Для покращення структурної будови пропонують різні технологічні підходи, наприклад, застосування проміжного буферного шару із супергратками типу AlGa_N/Ga_N [83]. В результаті значення напівширини двокристалічної рентгенівської лінії знижуються до 300—700", що майже порівняно з нашими результатами. Слід зауважити, що типові значення напівширини рентгенівської лінії для суцільних шарів α -Ga_N, вирощених по традиційній MOCVD технології на г-сапфірі, складають близько 1°. При рентгеноструктурних вимірах криві гойдання реєструвалися в рефлексах (0002) і (0004) - CuK α_1 на базі трикристального спектрометра. Як відомо, епітаксійний ріст нітриду галію на кремнієвій підкладці при високих температурах ускладнений через реакції кремнію з галієм. Зазвичай вирощують тонкий буферний шар AlN, який при епітаксії методом MOCVD на підкладках Si (111) і Si (100) приймає переважно орієнтацію (0001).

Для вирощування Ga_N використовувалась вертикальна система хлорид-гідридної газофазної епітаксії. Перша тонка плівка Ga_N (30 нм) на АОА темплеті формувалась при 550°C для створення низькотемпературного буферу. Наступне зростання товстого (160-180 мкм) високотемпературного шару Ga_N проводилось у стандартному режимі (температура 1000 °C; аміак, N₂ - 60 л / год; витрата HCl через джерело Ga-1л/год, температуру джерела Ga - 870 ° C; час росту-2 години). На рис. 3.1.1, 3.1.2 представлено РЕМ-зображення темплету АОА та сколу шару нанотемплету АОА з Ga_N на Si.

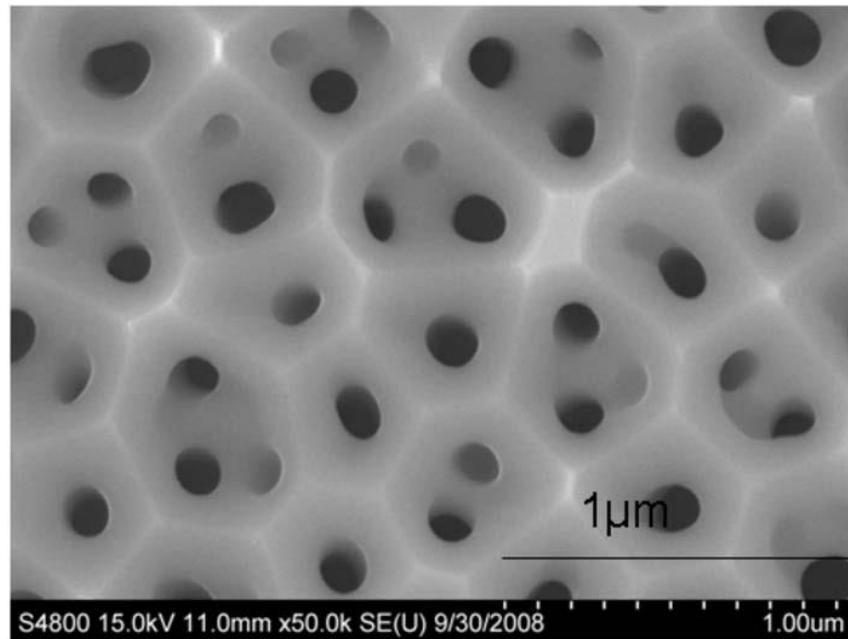


Рис. 3.1.1. Темплетний шар АОА (РЕМ-зображення).

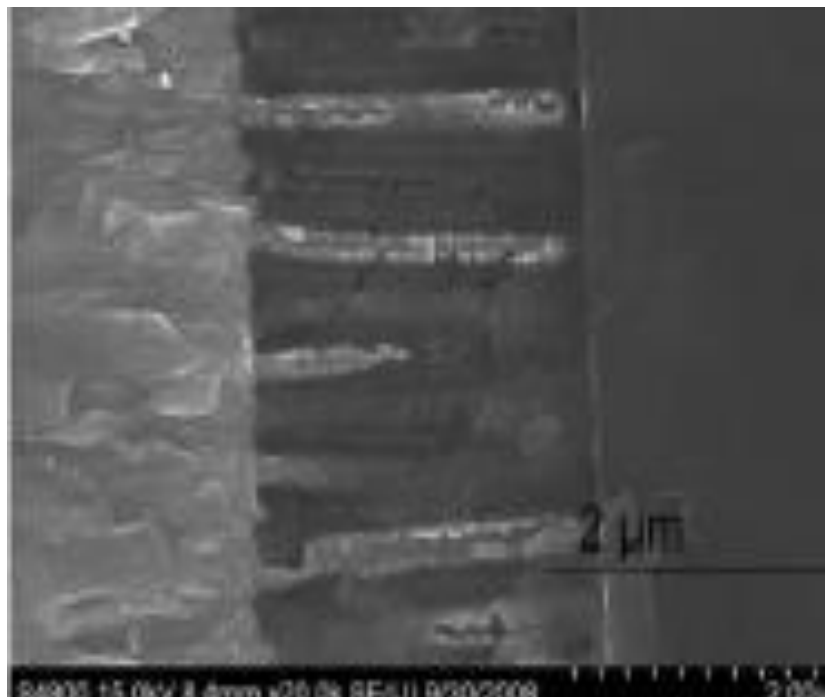


Рис. 3.1.2. РЕМ-зображення сколу шару нанотемплету АОА з GaN на Si.

Орієнтація епітаксійного α -GaN шару, вирощеного на АОА нанотемплеті, визначалась $\Theta/2\Theta$ скануванням, а якість шару – по результатам значення напівширини рентгенівської лінії, що становила 400-600".

Таким чином, в процесі досліджень продемонстровано, що використання нанотемплетів АОА на Si(100) підкладці, оптимальних згідно запропонованої математичної моделі процесу зародження дефектів, є доцільним для вирощування високоякісних малодефектних товстих шарів неполярного α -GaN, (11 $\bar{2}$ 0) [59, 63, 64,] зі зниженою щільністю дефектів укладки (SF), порівняну з результатами на основі методів одноступеневого латерального зростання або за допомогою буферних шарів на сапфірі і на карбіді кремнію, що дозволить підвищити ефективність і стабільність оптоелектронних елементів на III-нітридах.

3.2. Нанотемплети АОА в процесі GaN MOCVD

Характеризація АОА нанотемплетів за допомогою растрової електронної мікроскопії (рис. 3.2.1) показала, що для стандартних режимів MOCVD епітаксії GaN [59] ступінь зарощування поверхні дуже велика, що пов'язано з високим коефіцієнтом прилипання галію до анодного оксиду алюмінію Al_2O_3 ($P_{\text{Ga}}/\text{AOA} \sim 1$).

Спектри фотолюмінесценції GaN (рис. 3.2.2), вирощеного на АОА, спостерігалися при використанні He-Cd лазера з довжиною хвилі 325 нм при кімнатній температурі.

У спектрі домінують два дуже широкі піки, сконцентровані у діапазоні 3,36 еВ та 2,25 еВ, які звичайно спостерігаються в GaN зразках [84]. При цьому не було помічено значної фотолюмінесценції вище забороненої зони (3,48 еВ), як це можна було б очікувати, якби спостерігалися ефекти, обумовлені квантовим обмеженням. Енергія піків ідентифікувалася з енергіями для GaN тонких плівок. Можливо, що ефекти квантового обмеження не виявляються саме тому, що на поверхні нанотемплету АОА має місце заростання нітридом галію в процесі епітаксії.

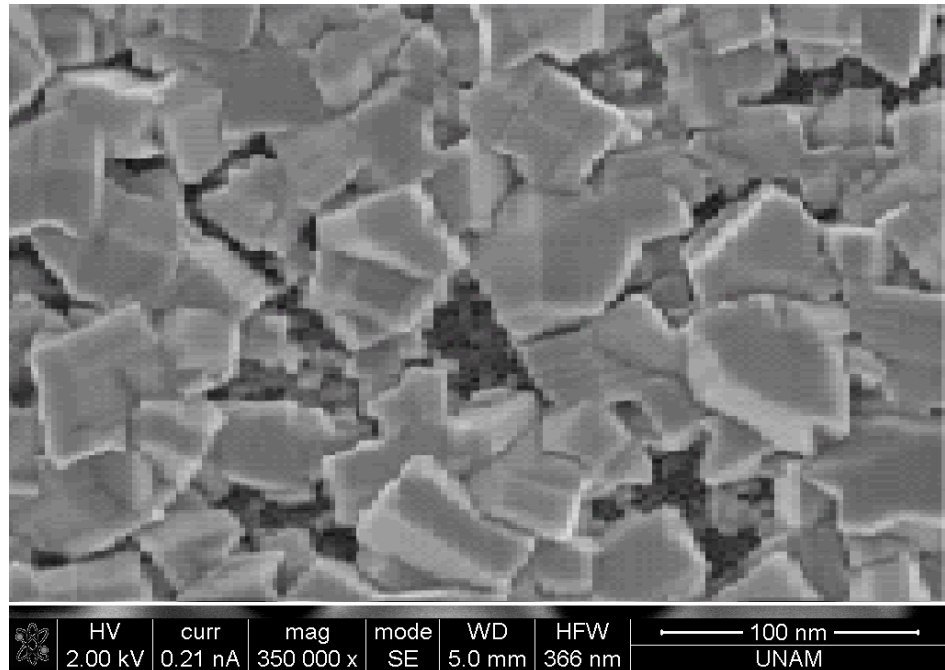


Рис. 3.2.1 РЕМ-зображення суцільного заростання поверхні нанотемплету АОА в процесі GaN MOCVD.

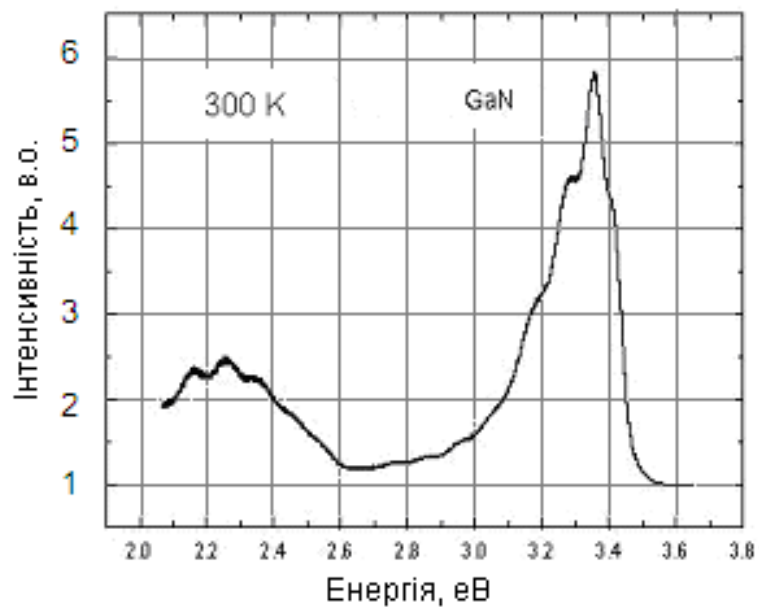


Рис. 3.2.2. Спектр фотолюмінесценції GaN, вирощеного на АОА нанотемплеті.

3.3. Комплексне дослідження і розробка технології переходу з AOA на SiO₂ нанотемплет

Перехід з AOA на SiO₂ нанотемплет зумовлений тим, що, як зазначалось у розділі 3.2, в ході дослідження GaN MOCVD мало місце заростання поверхні нанотемплету AOA, обумовлене високим коефіцієнтом прилипання атомів галію до AOA ($P_{\text{Ga/AOA}} \sim 1$), що унеможливило формування GaN наностержнів з КТ InGaN/GaN. Тому доцільні дослідження переходу з темплету AOA на SiO₂ (коефіцієнт прилипання атомів галію та індію до SiO₂, $P_{\text{Ga/SiO}_2} \sim P_{\text{In/SiO}_2} \sim 0$) в ході яких і була запропонована послідовність технологічного процесу (рис.3.3.1, а - г), що складалась з нанесення на GaN шарів SiO₂ (0.1мкм) методом плазмохімічного осадження, наступного формування нанотемплету AOA, травлення SiO₂ в плазмі CF₄ для створення масивів нанопір в шарі SiO₂ і відпалювання наноструктурованих зразків (реактор EPIQUIP, 600°C, N₂). Після передачі рисунка шару SiO₂, темплети AOA селективно стравлювалися в 5% фосфорній кислоті. Перед вирощуванням епітаксійного шару нітриду галію зразки занурювалися в ацетон і промивалися в дистильованій воді. РЕМ-зображення пір SiO₂ показані на рис 3.3.2. Середній діаметр пір складав 40 нм, середня відстань між ними – 90 нм. Після видалення темплету AOA, проводилось зарощування утвореного темплету SiO₂ нітридом галію. Через низький коефіцієнт прилипання атомів Ga до SiO₂, на нанотемплеті не було знайдено слідів зарощування поверхні. Встановлено при дослідженні методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), що перетини масивів наностержнів GaN мають вертикальні бічні стінки, конусоподібне обрамлення, і висота їх визначається товщиною SiO₂ маски, а щільність дислокацій при цьому становить $\sim 3 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Схематичне зображення масиву InGaN/GaN квантових представлено на рис.3.3.3.

Триметил галію (TMGa), триметил індію (TMIn) і аміак були використані як джерела галію, індію та азоту, відповідно. Наноструктуровані

епітаксійні структури відпалювалися в реакторі MOCVD у середовищі азоту протягом 2 хвилин при 1020°C для видалення будь-яких поверхневих дефектів, заподіяних травленням SiO_2 в плазмі CF_4 . GaN наностержні формувалися на нанопоруватому гексагональному темплеті SiO_2/GaN при тиску 60 Торр і температурі 1010°C, газ-носії – азот [60, 62, 85].

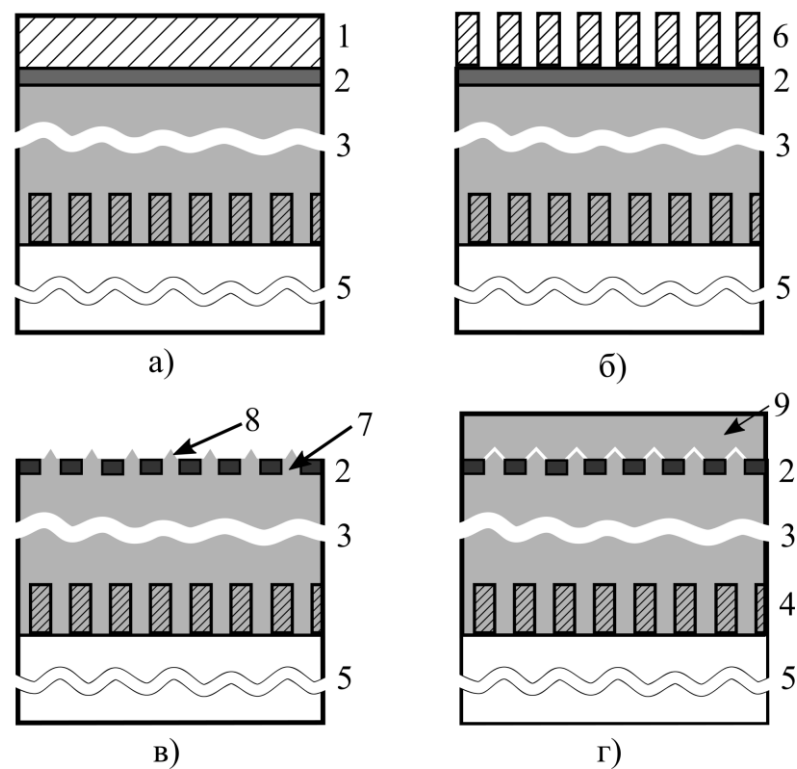


Рис.3.3.1. Послідовність технологічного процесу: 1 – Al; 2 – SiO_2 ; 3– неполярний GaN а-орієнтації; 4 – АОА нанотемплет базовий; 5 – підкладка p-Si(100); 6–АОА переходу на SiO_2 нанотемплет; 7 – наностержні GaN з конусоподібним обрамленням; 8 –InGaN/GaN-МКЯ ; 9 – малодфектний шар GaN).

Потім температура реактора зменшувалася до 755°C і вирощувалися 4-періодні множинні квантові ями InGaN/GaN-МКЯ. (Стосовно дослідження впливу технологічних і структурних параметрів на фотолумінісцентні характеристики InGaN/GaN КЯ з нанотемплатами буде описано нижче, в

розділі 3.4). Після чого при температурі 1020°C і тиску 60 Торр був сформований малодфектний шар GaN (рис. 3.3.1, г (9)). Згідно ПЕМ зображенню була визначена щільність дислокацій на рівні $3 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$.

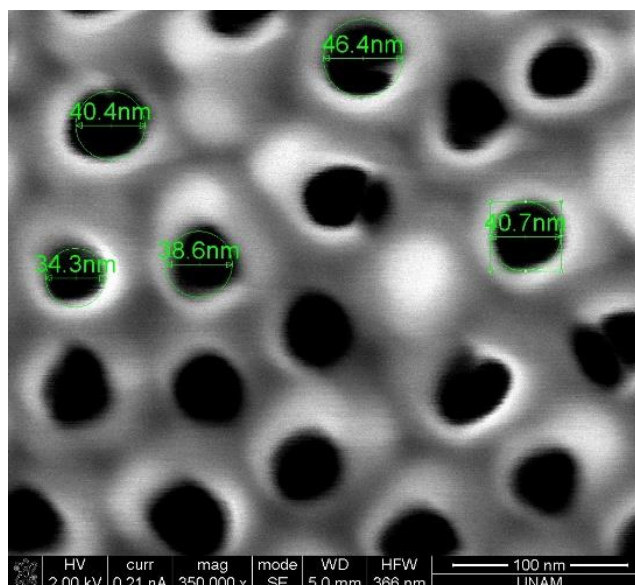


Рис. 3.3.2. РЕМ-зображення масиву нанопір в шарі SiO₂ (скануючий електронний мікроскоп).

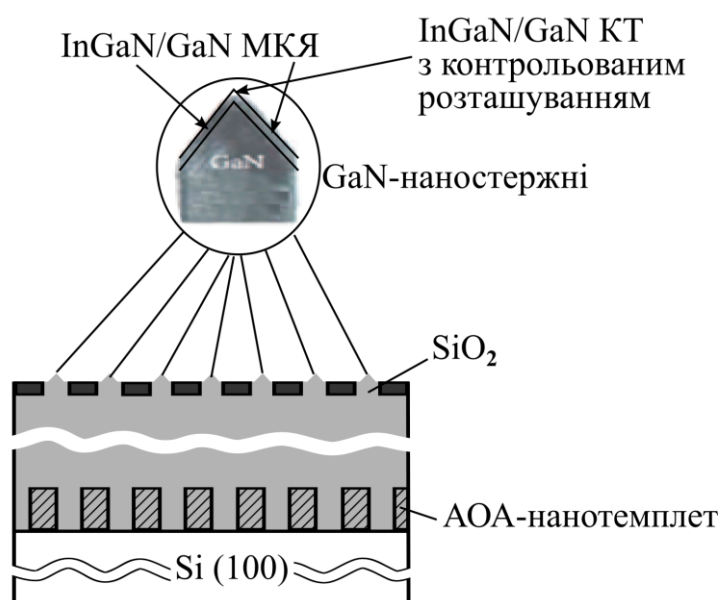


Рис. 3.3.3. Схематичне зображення масиву InGaN/GaN КТ з контрольованим розташуванням.

Таким чином, в процесі дослідження розроблена базова не літографічна технологія передачі малюнку гексагональних нанопір темплету анодованого оксиду алюмінію на маску SiO_2 з можливістю здійснення контролю розмірів і розташування малодфектних неполярних наногетероструктур III-нітридів (нанодротів, нанокілець та квантових точок) для оптоелектронних інтегральних схем, на що отримано патент на корисну модель. При дослідженні перетинів масивів наностержнів GaN методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) було встановлено, що GaN наностержні мають конусоподібне обрамлення і вертикальні бічні стінки в порах SiO_2 нанотемплету, а висота їх визначається товщиною маски.

3.4. Дослідження впливу технологічних і структурних параметрів на фотолюмінісцентні характеристики InGaN/GaN КЯ з нанотемплатами

Параметри, що впливають на характеристики InGaN/GaN КЯ можна розділити на структурні та технологічні. До структурних параметрів відноситься товщина InGaN квантової ями, товщина бар'єру GaN, кількість ям, ступінь бездислокаційності і конфігурація поверхні.

Технологічні параметри включають температуру росту, швидкість потоку триметил-індію (ТМІ), тиск в реакторі і швидкість зростання. КЯ з високим вмістом індію вимагає низької температури росту і високої швидкості росту для зменшення десорбції індію з поверхні. При формуванні КЯ з високим вмістом індію може мати місце сегрегація і фазова сепарація індію. До того ж, для InGaN КЯ при пост-ростових процесах (високотемпературне формування GaN-бар'єру і термічний відпал p-GaN), атоми індію можуть потрапляти в GaN-бар'єр, що призводить до деградації оптичних характеристик КЯ.

Щодо технологічних параметрів, нами досліджено вплив зміни температури росту InGaN КЯ і мольної керуючої частки індію на результати вимірів фотолюмінесценції, Таблиця 3.4. Сталі параметри: час росту КЯ - 3 хв;

час росту GaN-бар'єру - 10хв; потік NH₃ для InGaN КЯ і GaN бар'єру - 4 slm; тиск в реакторі - 400Торр; газ носій - N₂. Система MOCVD ("EPIQUIP", горизонтальний реактор).

Вплив температури росту InGaN квантових ям. До теперішнього часу існує проблема вирощування потрібних твердих розчинів In_xGa_{1-x}N, з високою концентрацією індію ($x \geq 0.2$). Відомо, що збільшення концентрації індію в таких сполуках приводить до деградації їх структурних і оптичних властивостей [86] через фазову сепарацію атомів індію.

Температура росту КЯ і бар'єру (Таблиця 3.4) є найвпливовішим параметром, щодо довжини хвилі випромінювання і якості фотолюмінесценції (рис. 3.4.1).

Таблиця 3.4

Резюме результатів вимірів ФЛ та умов росту InGaN КЯ і GaN-бар'єру

Зразок	InGaN квантова яма					GaN бар'єр				Параметри ФЛ	
	T (°C)	TMG ₂ (sccm)	TMI (sccm)	[In]/[In +Ga]	V/III	T (°C)	TMG ₁ (sccm)	TMG ₂ (sccm)	V/III	Пік, λ (нм)	FWHM (нм)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
А	780	1.50	200	80.5	8901.4	780	4.878	1.50	12652.2	397.3	11.3
Б	780	1.00	200	86.1	9519.1	780	5.500	1.00	12652.1	428.3	32.4
В	780	0.70	200	89.9	9932.6	780	5.873	0.70	12652.4	453.6	46.8
Г	780	1.10	212.9	85.7	8901.1	780	5.500	1.10	12422.9	443.9	30.6
Д	780	1.23	208.6	84.0	8901.6	780	5.330	1.23	12427.6	442.5	27.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Е	800	1.39	203.6	82.0	8901.8	800	5.140	1.39	12427.9	430.8	29.1
Є	800	1.23	208.6	84.0	8901.6	800	5.330	1.23	12427.6	440.9	38.5
Ж	805	1.23	208.6	84.0	8901.6	805	5.330	1.23	12427.6	412.3	26.9
З	773. 7	1.23	208.6	84.0	8901.6	773.7	5.330	1.23	12427.6	544.7	63.1
И	800	1.23	208.6	84.0	8901.6	800	5.330	1.23	12427.6	434.0	30.8

Порівняння зразків Ж, З і И показує, як температура росту впливає на характеристики КЯ. Пікова довжина випромінювання виявляє червоний зсув, коли температура росту зменшується, що зумовлено меншою швидкістю зростання і зниженням випаровування індію а, отже, більшим вмістом індію в твердій фазі.

Але півширина лінії випромінювання збільшується, коли температура росту зменшується. Зазвичай, висока температура росту може поліпшувати кристалічну якість шару і морфологію поверхні як КЯ так і бар'єрів. Як зазначалось, гладкий і вільний від дислокацій нижній шар сприяє одержанню різкої межі розподілу між InGaN КЯ і GaN-бар'єром, що призводить до звуження півширина лінії випромінювання.

Мольна керуюча частка індію. На додаток до температури росту є також критичним контроль газофазної мольної частки індію, тобто відношення мольного потоку індію до повного потоку III - групи ($\text{In}/\{\text{In}+\text{Ga}\}$). З рис. 3.4.2 видно, як мольна частка індію змінює пікову довжину хвилі випромінювання.

Залежність, нажаль, не є лінійною у зв'язку зі зростаючою складністю включення індію.

Таким чином, необхідна альтернативна комбінація низької температури росту і високої частки індію для збільшення пікової довжини хвилі випромінювання InGaN КЯ.

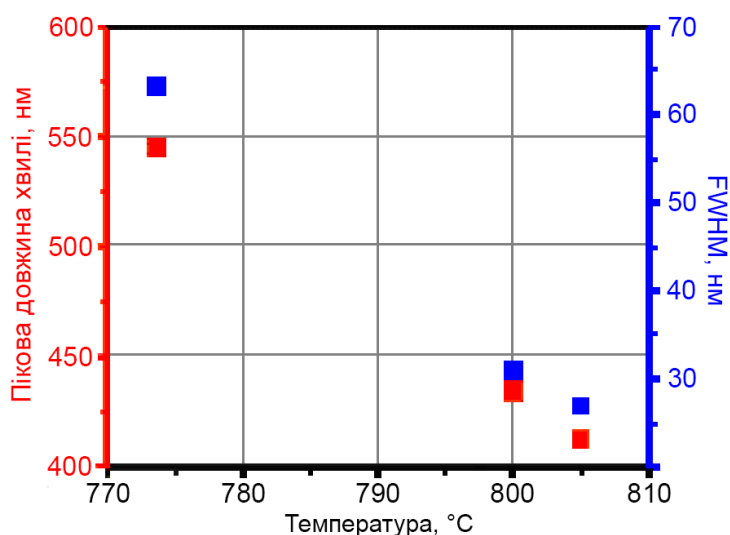


Рис. 3.4.1. Дані фотолюмінесцентних вимірів квантових ям, що вирощені при різних температурах (зразки Ж, З, И).

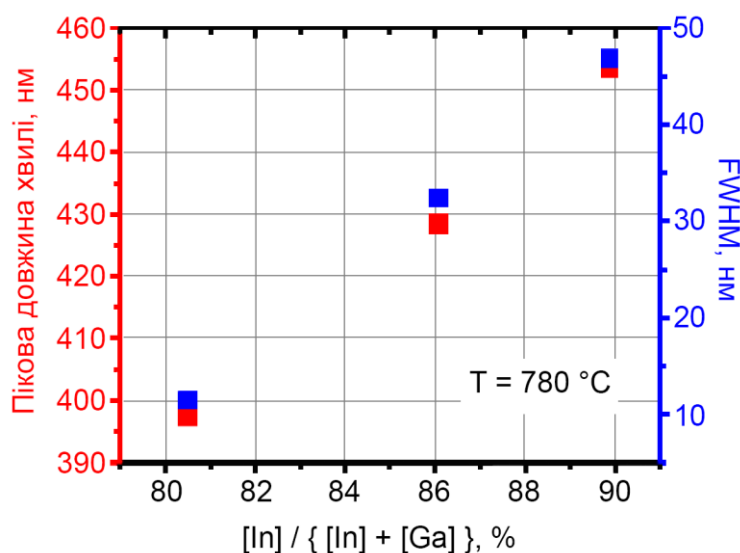


Рис. 3.4.2. Результати вимірів фотолюмінесценції КЯ в залежності від мольної частки індію зі зміною співвідношення V/III.

Були досліджені фотолюмінісцентні характеристики (рис. 3.4.3) структур з 4-періодними GaN/InGaN квантовими ямами на системі GaN наностержнів (рис. 3.4.4 а) та на контрольних "планарних" GaN темплетних шарах (рис.3.4.4 б).

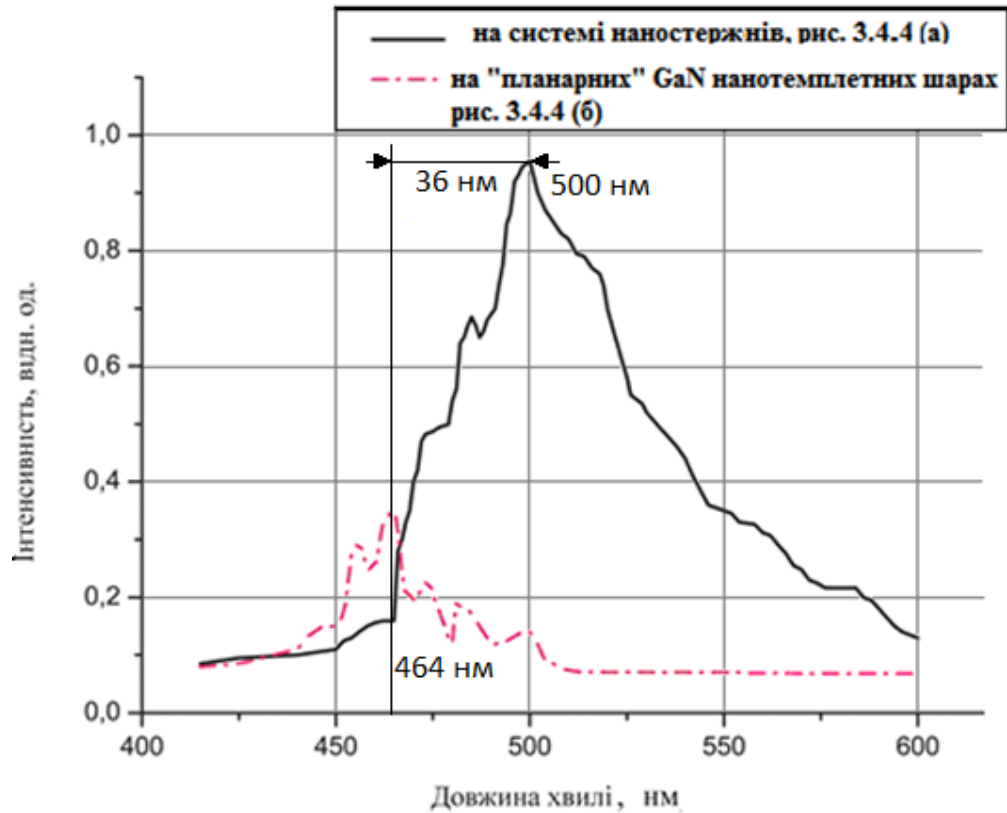
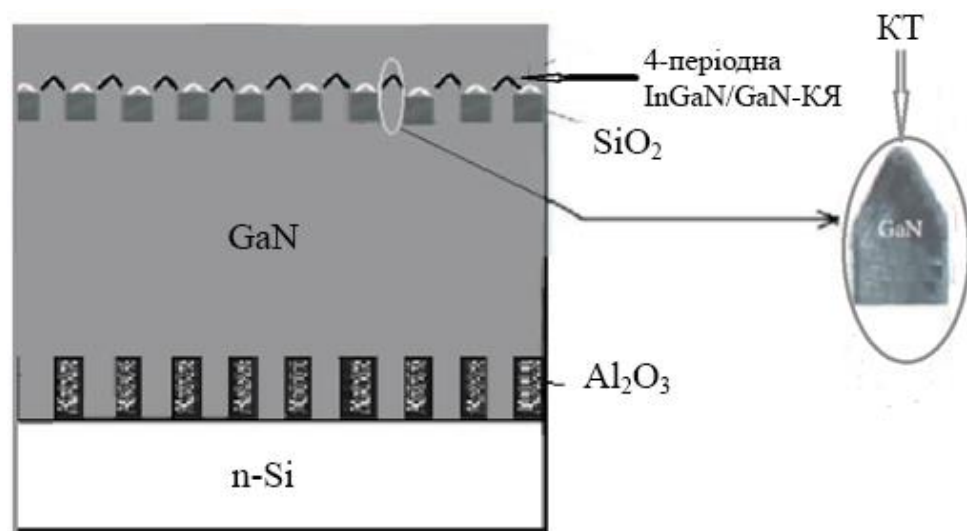


Рис. 3.4.3. Фотолюмінесценція GaN/InGaN МКЯ на системі наностержнів (суцільна лінія) і на «планарних» GaN темплетних шарах (пунктирна лінія).

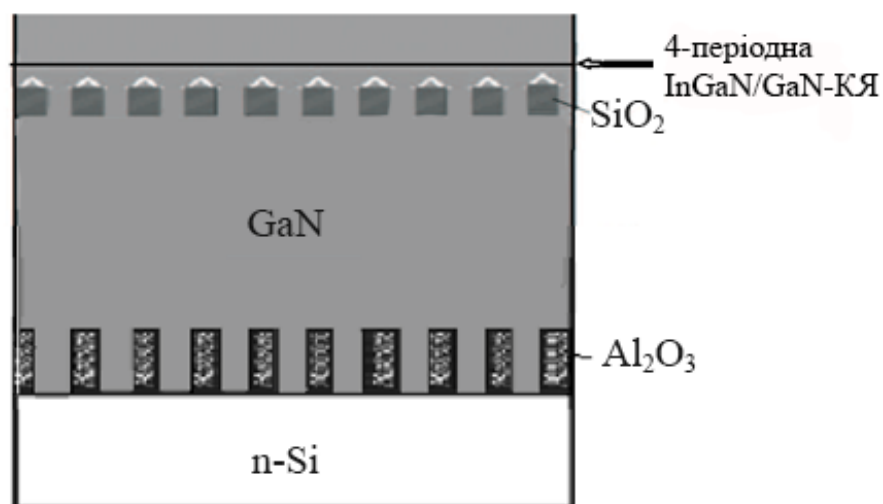
Випромінювання структур з GaN/InGaN МКЯ на системі наностержнів характеризувалося втричі вищою інтенсивністю, що можна пояснити наявністю квантових точок і квантових кілець на фасетованих поверхнях. При цьому пік максимуму випромінювання (464нм) зміщений на 36 нм у бік збільшення довжин хвиль (максимум - 500нм), що свідчить про збільшення частки індію у квантовій ямі через неполярну і напівполярну кристалографічну орієнтацію граней фасетованої поверхні наностержнів з

конусоподібним обрамленням, і, відповідно, можливістю більшої долі індію встроюватись в кристалічну ґратку InGaN [87].

Спектри фотолюмінесценції GaN/InGaN МКЯ на "планарних" GaN нанотемплетних шарах (а) і на системі наностержнів (б) отримані при збудженні випромінюванням третьої гармоніки фемтосекундного лазера, $\lambda = 302$ нм, (рис.3.4.3).



а)



б)

Рис. 3.4.4. GaN/InGaN МКЯ на системі наностержнів (а); на "планарних" GaN нанотемплетних шарах (б).

Використання неполярних напрямків продемонструвало переваги низького внутрішнього поля [87]. Тобто, InGaN КЯ, сформовані на впорядкованих масивах GaN наностержнів, мають перевагу в можливості вмісту більшої частки індію в твердому розчині при розширенні видимого спектру в бік більших довжин хвиль, а також в збільшенні екстракції світла.

Таким чином, в процесі дослідження фотолюмінісцентних характеристик структур з GaN/ InGaN МКЯ на системі наностержнів та структур GaN/InGaN МКЯ на "планарних" GaN темплетних шарах встановлено наступне:

- інтенсивність випромінювання структур з GaN/InGaN МКЯ на системі наностержнів втричі вище порівняно з інтенсивністю фотолюмінесценції структур GaN/InGaN МКЯ на "планарних" GaN темплетних шарах через наявність квантових точок і квантових кілець;
- максимум випромінювання структур з GaN/InGaN МКЯ на системі наностержнів зміщений на 36 нм у бік збільшення довжин хвиль в порівнянні з GaN/ InGaN МКЯ на "планарних" GaN темплетних шарах, що свідчить про збільшення частки In в КЯ через фасетування поверхні.

3.5. Дослідження технологічних режимів формування контактних систем світловипромінюючої структури на АОА нанотемплетях

В плані відпрацювання режимів готувалися п'ять зразків при різних потоках Cr_2Mg (50, 100, 200, 250, 375 sccm). Всі зразки були термічно активовані у MOCVD-реакторі при температурі 720°C протягом 20хв в середовищі азоту. Зразки характеризувалися холодовськими і фотолюмінісцентними вимірами. Залежності концентрації і рухливості носіїв від потоку Cr_2Mg представлені на рис 3.5.1 та 3.5.2

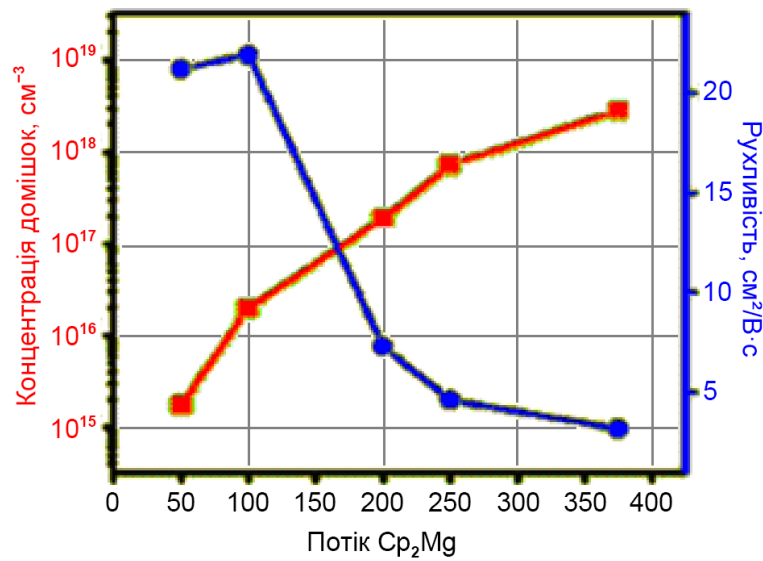


Рис.3.5.1. Залежність рухливості і концентрації домішок p-GaN:Mg від потоку Cr_2Mg .

Концентрація домішок збільшується, а рухливість носіїв зменшується, коли потік Cr_2Mg збільшується. Концентрація домішок збільшується, а рухливість носіїв зменшується, коли потік Cr_2Mg збільшується.

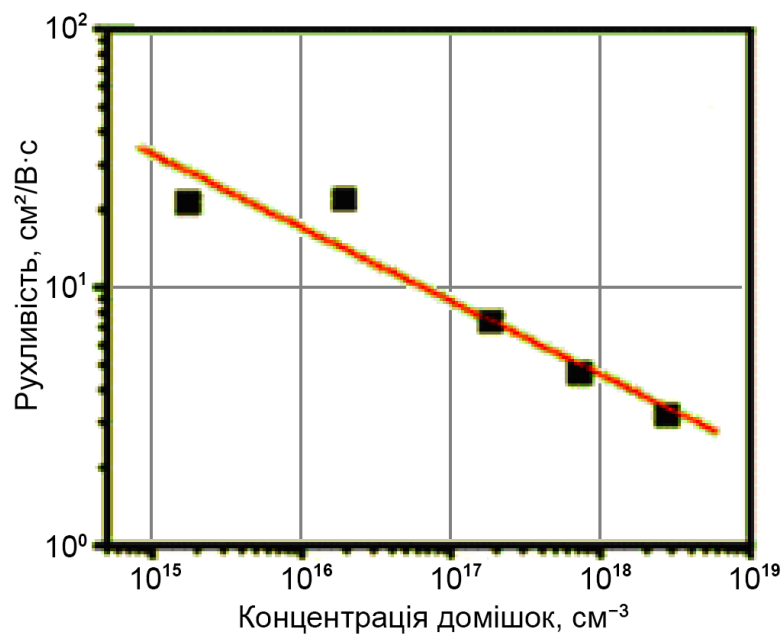


Рис. 3.5.2. Залежність рухливості від концентрації домішок p-GaN:Mg.

Оптичні властивості легованих магнієм GaN епітаксійних шарів з різними концентраціями носіїв представлені на рис. 3.5.3. Зсув піка фотолюмінесценції обумовлений різною концентрацією Mg-акцепторів.

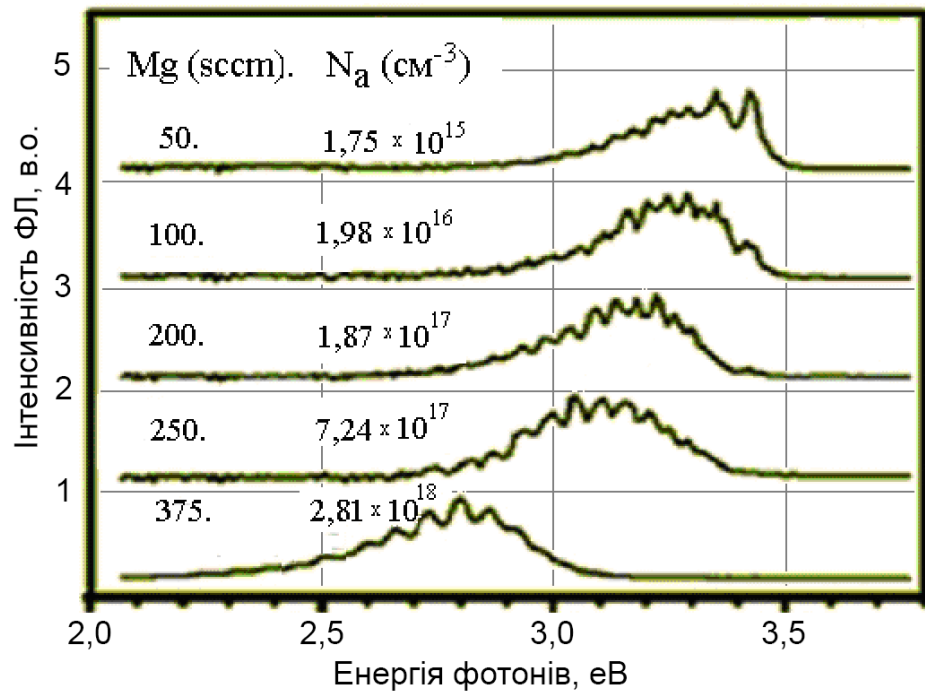


Рис. 3.5.3. Оптичні властивості GaN:Mg з різною концентрацією носіїв, спектри ФЛ (при кімнатній температурі).

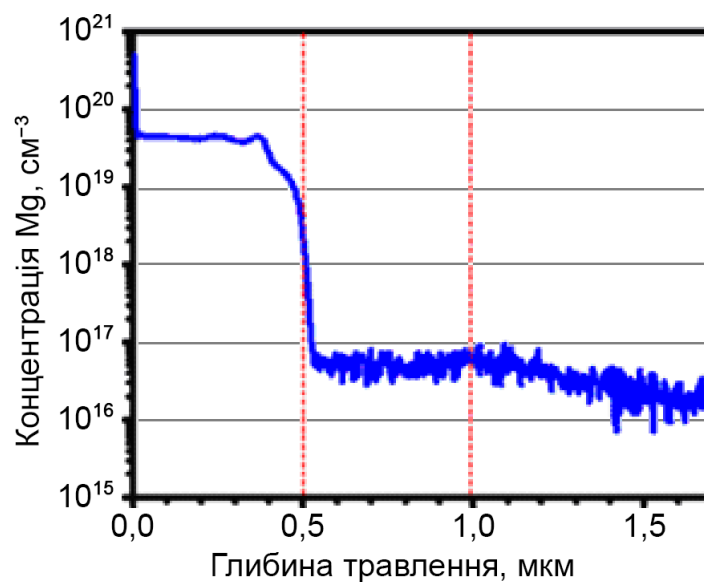


Рис. 3.5.4. Характеризація вторинною іонною мас-спектроскопією (BIMC) InGaN.

В результаті проведення характеристики вторинною іонною мас-спектроскопією (BIMC) було встановлено, що при термічному відпалі були активовані близько 7% загального числа атомів Mg (рис. 3.5.4).

Відомо, що питомий контактний опір зі сторони р-типу є найпершим кандидатом з оптимізації і знижується при введенні дуже тонкого високолегованого поверхневого шару p^{++} - GaN на поверхні p-GaN безпосередньо під контактом.

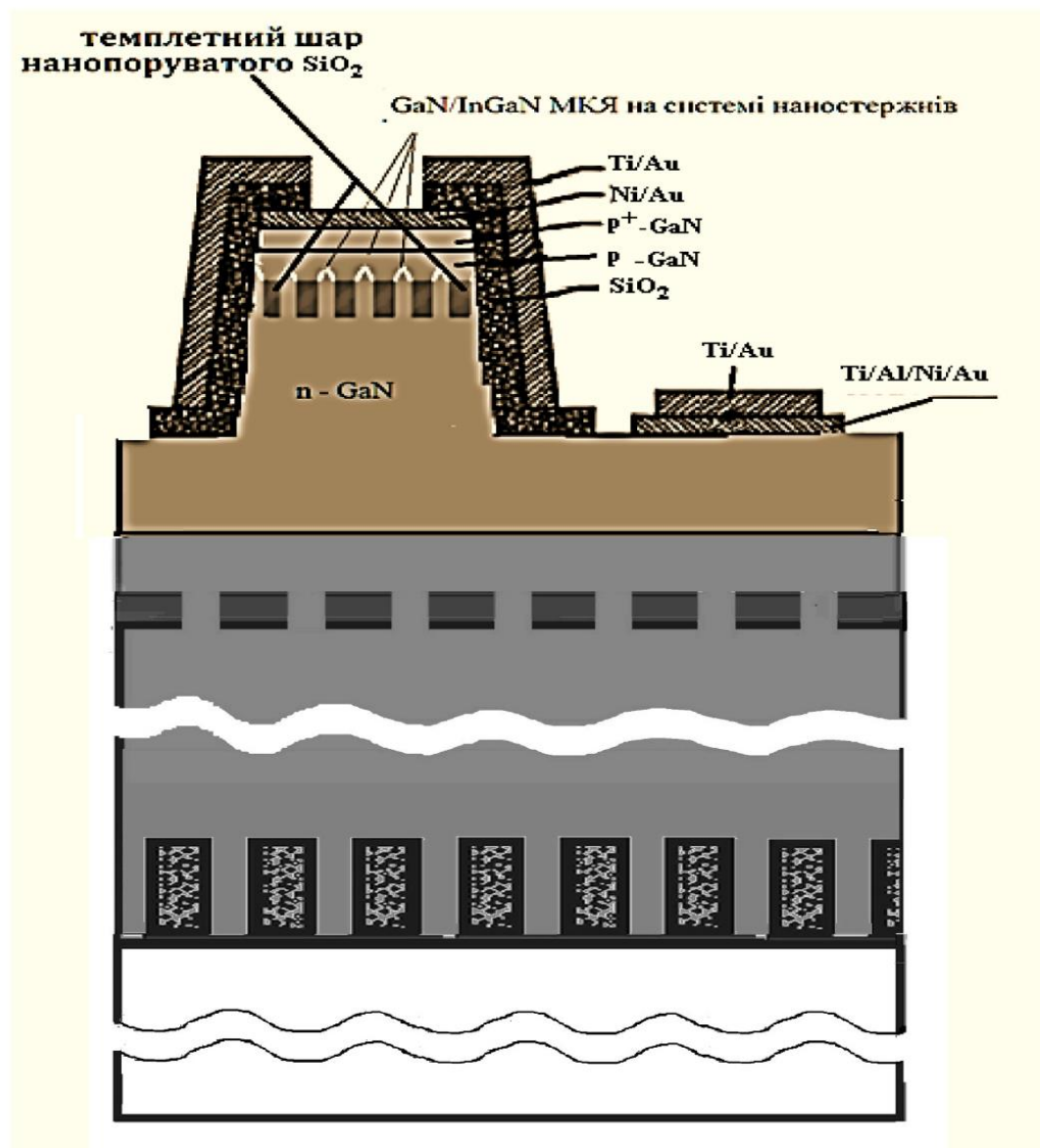


Рис. 3.5.5. Поперечний переріз структури світлодіода.

Тонкий, (20 нм), поверхневий шар p++ - GaN відпалювався при 750°C протягом 15 хвилин. Потім на поверхню p-GaN в якості захисного шару осаджувалося 100 нм окису кремнію (SiO₂) (на рис. 3.5.5 представлений поперечний переріз світлодіодної структури).

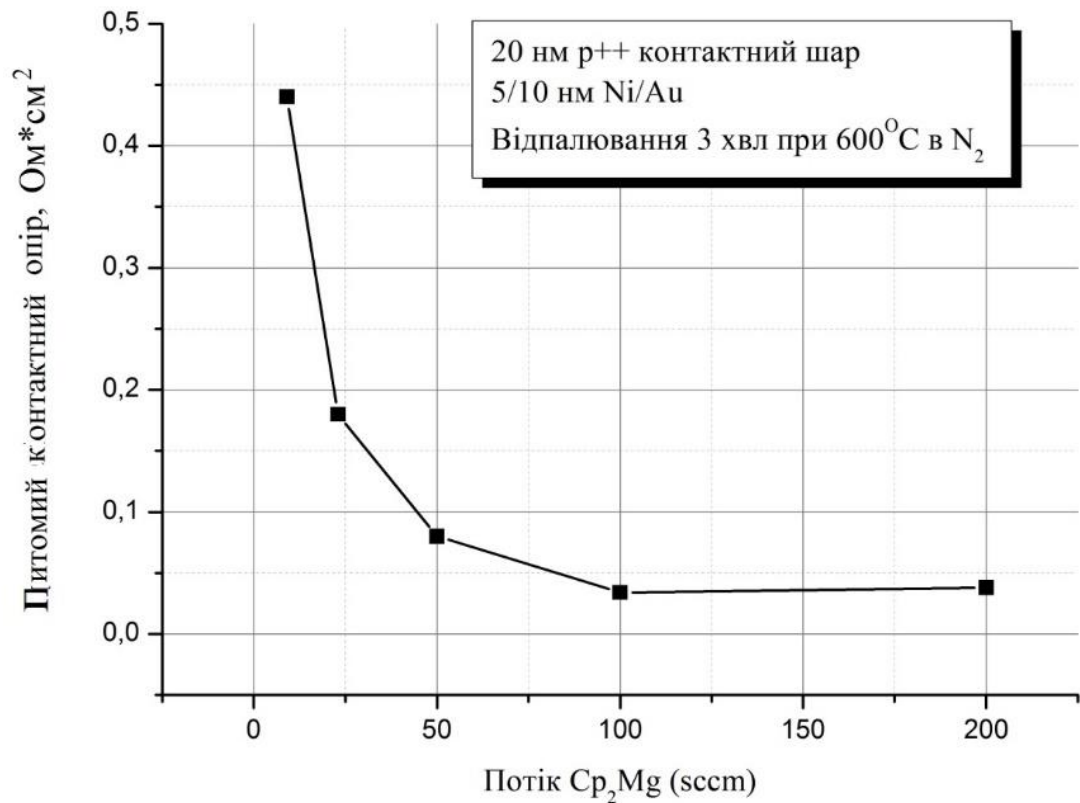


Рис. 3.5.6. Залежність питомого контактного опору від швидкості потоку біс-циклопентадієнілу магнію.

На рис. 3.5.6, 3.5.7 представлено результати досліджень по відпрацюванню режимів оптимізації питомого контактного опору як функції швидкості потоку біс-циклопентадієнілу магнію. Швидкість потоку лігатури у процесі MOCVD змінювалась для різних зразків. Потік 100 sccm виявився оптимальним.

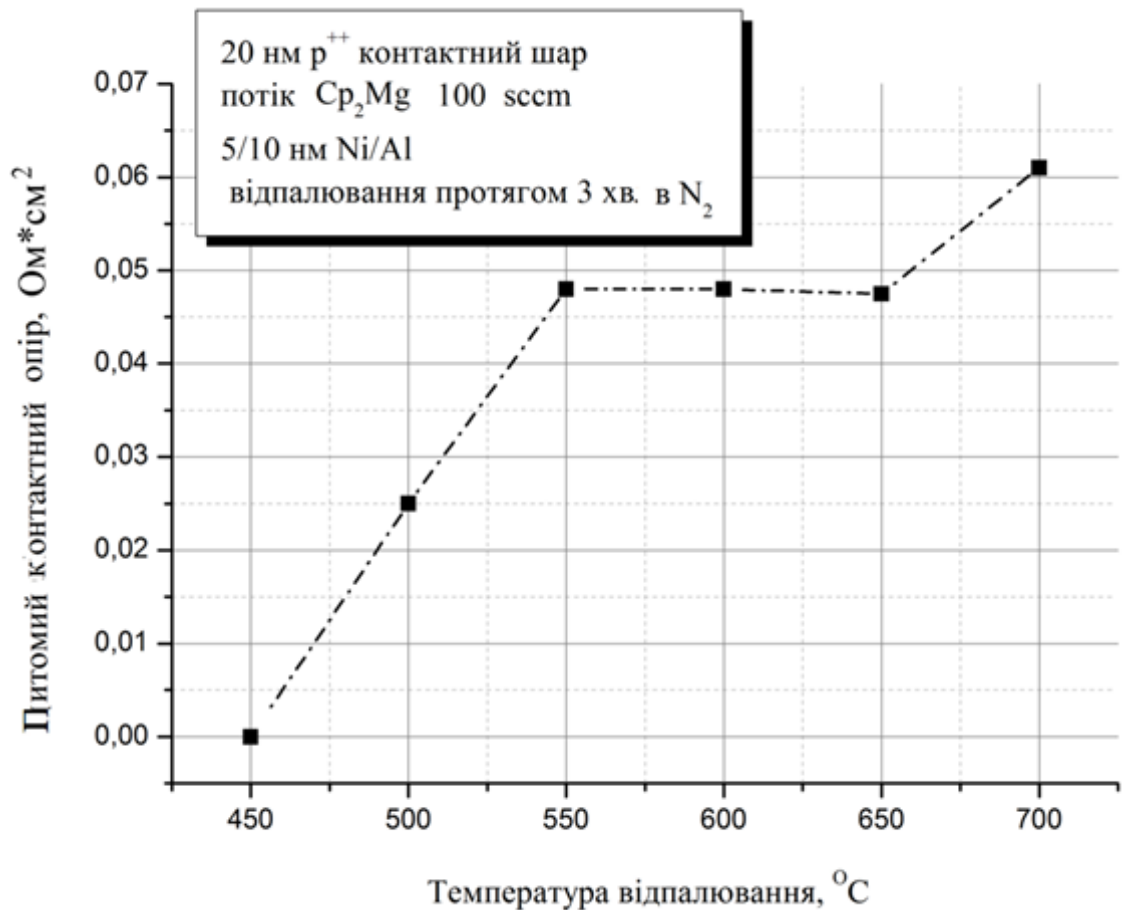


Рис. 3.5.7. Залежність питомого контактного опору від температури відпалу.

Більшого результату можна буде досягти при проведенні подальшого зниження при більш ретельному дослідженні питомого контактного опору, відслідковуючи вплив зміни швидкості потоку в межах 100 і 200 sccm.

3.6. Можливість застосування InGaN/GaN КТ з нанотемплетами в енесторах

Використання нанотемплетів на базі АОА дає можливість контролювати розміри і розташування InGaN/GaN КТ в масивах сонячних елементів і світловипромінювачів в енесторах (інтегральних процесорах світла з накопиченням енергії), рис.3.6.1.

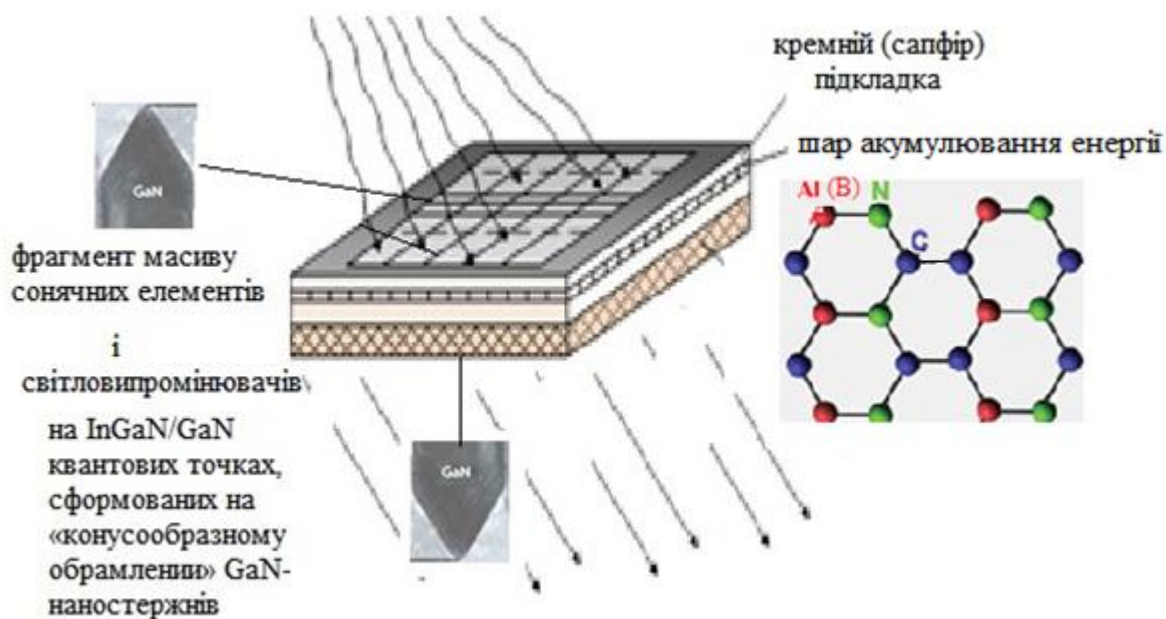


Рис. 3.6.1. Застосування InGaN/GaN КТ в енесторах [81, 88].

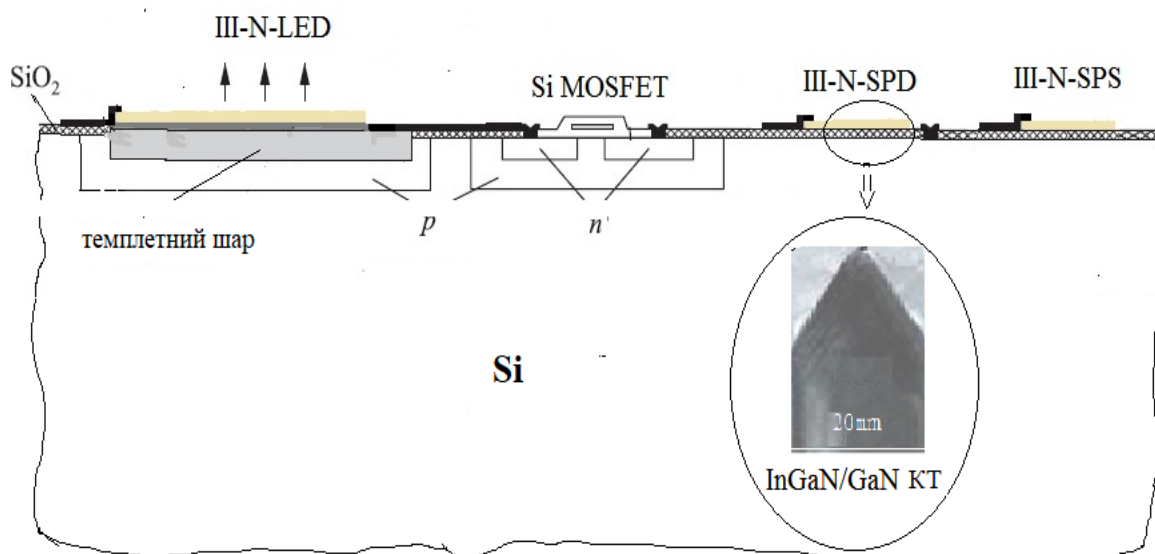


Рис.3.6.2. Фрагмент інтеграції Si-КМОН технології і InGaN/GaN КТ, як джерел однофотонного випромінювання для квантових енесторів [81, 89].

Джерела однофотонного випромінювання квантові точки InGaN/GaN, як зазначалось в Розділі 1, демонструють велику енергію зв'язування екситонів (>26 меВ), що робить їх ідеальним кандидатом для джерел однофотонного

випромінювання при застосуванні у процесах квантової обробки інформації, квантового зв'язку та квантової криптографії. Кубіти фотонів майже без некогерентності і вони можуть функціонувати при кімнатній температурі. До теперішнього часу більшість напівпровідникових КТ епітаксійно вирощуються методами самоорганізаційних процесів типу Странський-Крастанов, що призводить до обмеженого контролю положення та розмірів КТ і ускладнює їх застосування. Розроблені нами InGaN/GaN КТ на базі АОА нанотемплетів з можливістю контролю розташування і розмірів на підкладках кремнію можуть забезпечити сумісність інтеграції Si-КМОН-технології і джерел однофотонного випромінювання для квантових енесторів, рис.3.6.2.

Висновки по розділу 3

1. В плані з'ясування перспективи використання для формування неполярного GaN на кремнії нанотемплетних шарів пористого анодованого оксиду алюмінію, оптимальних згідно запропонованої математичної моделі процесу зародження дефектів, була досліджена і доведена можливість формування методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії неполярного α -GaN орієнтації $(11\bar{2}0)$ з низькою щільністю дефектів упаковки, порівняну з результатами на основі методів одноступеневого латерального зростання або за допомогою буферних шарів на сапфірі і на карбіді кремнію, відповідно.

2. Досліджена і розроблена базова не літографічна технологія передачі малюнку гексагональних нанопір темплету анодованого оксиду алюмінію на маску SiO_2 з можливістю здійснення контролю розмірів і розташування малодфектних неполярних наногетероструктур III-нітридів (нанодротів, нанокілець та квантових точок) для оптоелектронних інтегральних схем, на що отримано патент на корисну модель. При дослідженні перетинів масивів наностержнів GaN методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) було встановлено, що GaN наностержні мають конусоподібне обрамлення і вертикальні бічні стінки в порах SiO_2 нанотемплету, а висота їх визначається товщиною маски.

3. Дослідження фотолюмінісцентних характеристик структур з GaN/InGaN МКЯ на системі наностержнів та структур GaN/InGaN МКЯ на "планарних" GaN темплетних шарах показали наступне:

- інтенсивність випромінювання структур з GaN/InGaN МКЯ на системі наностержнів втричі вище порівняно з інтенсивністю фотолюмінесценції структур GaN/InGaN МКЯ на "планарних" GaN темплетних шарах через наявність квантових точок і квантових кілець;

- максимум випромінювання структур з GaN/InGaN МКЯ на системі наностержнів зміщений на 36 нм у бік збільшення довжин хвиль в порівнянні з GaN/ InGaN МКЯ на "планарних" GaN темплетних шарах, що свідчить про збільшення частки In в КЯ через фасетування поверхні.

4. В процесі дослідження показано, що розроблені нами InGaN/GaN КТ з контрольованим розташуванням на підкладках кремнію можуть забезпечити сумісність інтеграції Si-КМОН-технології і джерел однофотонного випромінювання для квантових енесторів.

5. Для розробленої світловипромінюючої структури по результатам досліджень питомого контактного опору як функції швидкості потоку біс-циклопентадієнілу магнію проведено вибір технологічних режимів системи металізації на базі тонкого поверхневого шару p++ - GaN.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Осінський В.І. Темплетні шари для наногетероструктур Si/A₃B₅ / В.И. Осинский, П.В. Лабунов, Г.Г. Горох, Н.О. Суховій (Ляхова), Д.В.Соловей. // Электроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники”. – 2008. – №1-2 (ч.1).– С. 70-75.
2. Суховій (Ляхова) Н.О. Моделювання впливу темплетних розмірів на дислокаційність наноструктур при селективній епітаксії III-нітридів // Электроника и связь. – 2011. – №3. – С.39.
3. Осинский В.И. Нанокарбидные процессы при МОС-эпитаксии III-нитридных структур / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2012 г. – №1. – Сс. 62–72.
4. Осинский В.И. Температурные и концентрационные свойства Si/A₃B₅ RGB источников света / В.И. Осинский, П.В. Демінський, Н.Н. Ляхова,

- И.В. Масол, Н.О. Суховий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2012. – №2 (24). – Сс. 50–57. Осинский В.И. Спектры фотолуминесценции GaN/InGaN МКЯ на GaN / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, В.И. Глозов, Н.О. Суховий, О.С. Литвин, П.В. Деминский // Ученые записки физического факультета МГУ. – 2014. – №2. – Сс. 142304, 1–4.
5. Осинский В.И. Моделирование темплетных наноструктур / В.И. Осинський, В.И. Тимофеев, Н.М. Ляхова, О.В. Семеновська, Н.О. Суховий, О.М. Фалеева // Electronics and communications. – 2014 – № 5 (19). – Сс. 32-36.
 6. Osinsky V.I. Integration of LED/SC chips (matrix) in reverse mode with solar energy storage / V.I. Osinsky, I.V. Masol, I. Kh. Feldman, A.V. Diagilev, N.O. Sukhovii // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. – V. 19, – № 2. – Pp. 215-219.
 7. Osinsky V.I. Some technology aspects for quantum enestor through AIII BV multicomponent nanoepitaxy / V.I. Osinsky, I.V. Masol, N.N. Lyahova, N.O. Suhoviy, M.S. Onachenko, A.V. Osinsky // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – V. 20, – № 2. – Pp. 254-258.
 8. Kachalova N. Photoluminescence of GaN/InGaN–multiple quantum wells formed on the GaN nanorods / N. Kachalova, V. Osinsky, N. Lyakhova, N. Sukhovi, A. Sushiy, V. Voitsekhovich, A. Mamuta, V. Khomenko // Photonics. – 2014. – №1(43). – Pp. 86-91.
 9. Патент на корисну модель 66595 України МПК Н 01 L 33/26. Напівпровідникова гетероструктура / Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Демінський П.В., Масол І.В.; заявник та патентовласник Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Демінський П.В., Масол І.В. - № U201107599; заявл. 16.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с.: рис.
 10. Osinsky V. The Dependence of Si/AIII BV Light Source Photoluminescence Efficiency on Dynamic Displacements of Atoms in the Crystal Lattice /

- Osinsky V., Deminskiy P., Lyahova N., Suhoviy N., Honarmand H. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kiev. – 2014. – С. 171.
11. Timofeyev V. Simulation of Influence of Template Size on Misfit Dislocation in Nanostructures / Timofeyev V., Faleyeva E., Semenovskaya E., Andryushchenko A., Osinsky V, Lyahova N., Sukhovi N. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kyiv. – 2014. – P. 191.
12. Sukhovii (Lyahova) N.O. Simulation of porous Al anodic oxide template for GaN Selective Epitaxy // International scientific conference Electronics and Electronics and Nanotechnology. – Kyiv. – 2011. – P. 93.
13. Осинский В.И. Формирование Si/SiO₂/III-нитридных нанотемплетов / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол В.И. Глотов, Н.О. Суховий, О.С. Литвин / Тези доповіді 9-ї Всеросійської конференції "Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы". – МГУ – 2013.
14. Osinsky V. From LED & LD to quantum processing for enestor through A₃B₅ multicomponent alloy nanoeptaxi / Osinsky V., Lyahova N., Sukhovi N. // 2017 IEEE 37 International Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kiev. – P.12 / 26 (oral session).

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАСТОСУВАНЬ НАНОТЕКСТУРОВАНОГО САПФІРУ ЯК ТЕМПЛЕТУ ПРИ МОС- ГІДРИДНІЙ ЕПІТАКСІЇ ІІІ-НІТРИДІВ

Для формування оптимальних нанотемплетів, як було встановлено в ході досліджень спрощеної моделі процесу зародження дефектів (Розд. 2) [63, 64, 65, 66], при радіусах наноутворень менших за критичний, бездислокаційність може бути досягнута при будь-якій товщині нанотемплету. В цьому випадку криві умовно бездислокаційного рельєфу домінуються тривимірними обмежувальними ефектами. Тобто, навіть при великих ступенях неузгодження ґраток малодислокаційність може бути забезпечена критичним радіусом пор $R_c \leq 10$ нм, глибина їх при цьому не має принципового значення і може бути будь-якою. На відміну від тонкоплівкового варіанту буферного шару узгодження, де критична товщина, що забезпечує напруженість і бездислокаційність структури, строго обмежена по величині згідно критерію Мес'юс-Блекеслі.

Для темплетів АОА з певними труднощами пов'язано формування пор радіусом $R_c \leq 10$ нм, проте в процесі досліджень і відпрацювання режимів МОС– гідридної епітаксії ІІІ-нітридів на підкладках сапфіру нами було виявлено, що в процесі обробки сапфіру в потоці аміаку (в літературі цей процес зазвичай називається «нітридизацією сапфіру») на поверхні сапфіру (згідно АСМ-досліджень), при певних режимах утворюються нанопори радіусом, $R_c \leq 10$ нм, тобто, сапфір стає нанотекстурованим (рис. 4.0). Підкладка сапфіру оброблялася в потоці аміаку (горизонтальний реактор, установка EPIQUIP) при температурі 1050° С протягом 20 хвилин при тиску в реакторі 20 мбар [80].

На нанотемплеті нанотекстурованого сапфіру при формуванні УФ фотоприймачів (рис. 4.1.3, 4.1.4, 4.2.1(а)) були вирощені шари AlN і GaN.

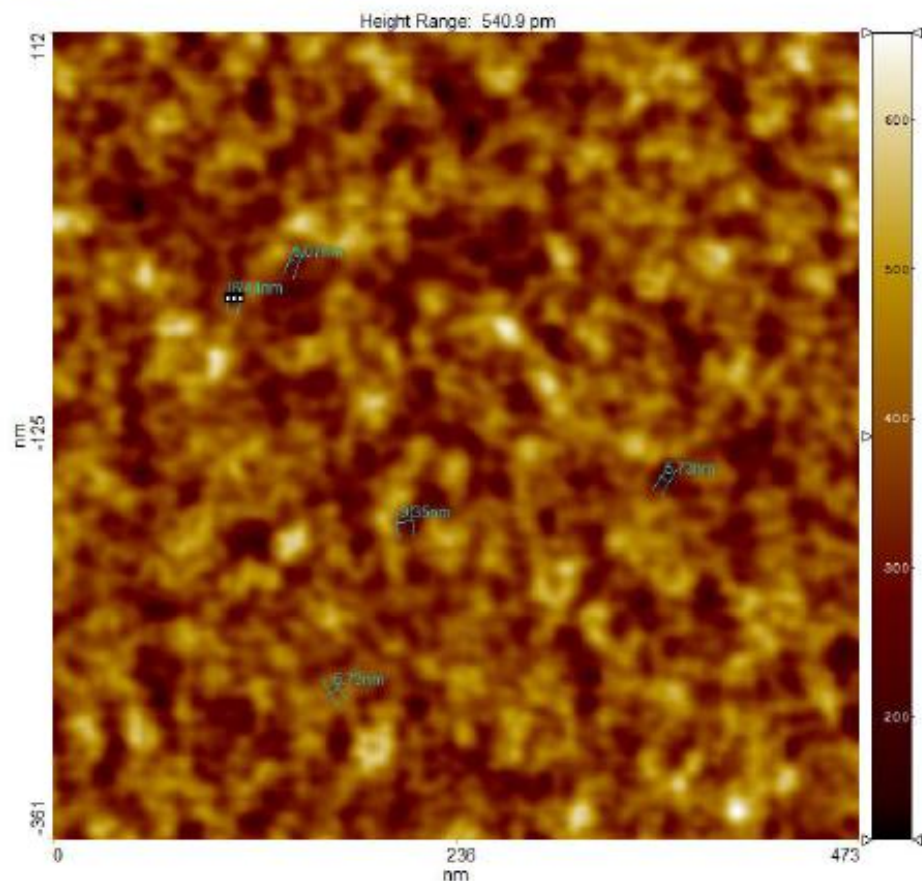


Рис. 4.0. АСМ-зображення пор $R_c \leq 10$ нм, реалізоване на підкладці сапфіру.

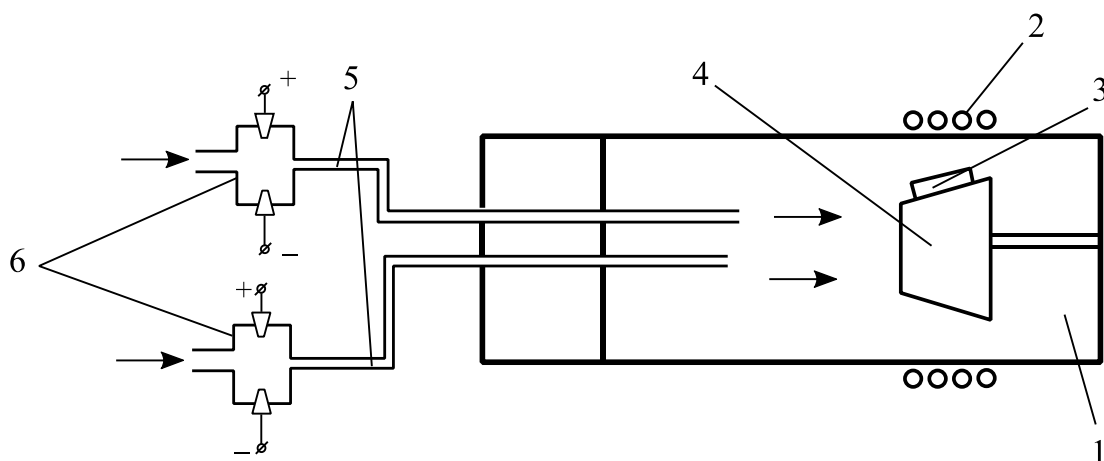


Рис. 4.1. Схематичне зображення трубчастих каналів з газорозрядними комірками для реактора “EPIQUIP” установки: реактор (1), система нагріву (2), підкладка (3), розташована на тримачі (4), трубчаті канали (5) для подачі в реактор газів-носіїв (азот), газорозрядні комірки з алюмінієвими електродами (6) [90].

Для епітаксійного процесу формування тонкого ($<100\text{nm}$) AlN шару було запропоновано і запатентовано газорозрядні комірки з алюмінієвими електродами, що забезпечують постачання складової сполуки AlN, а саме, алюмінію, завдяки алюмінієвим електродам газорозрядної комірки (рис. 4.1, б), що дозволяє позбутися небажаних домішок, зокрема вуглецю, із металоорганічних сполук.

4.1. Щільність дислокацій

Кореляція між дифузійною довжиною неосновних носіїв і щільністю дислокацій, визначених для GaN, заснована на тому, що дислокації є центрами безвипромінювальної рекомбінації. Однак, бракує кількісних оцінок значень щільності дислокацій, що впливають на ефективність оптоелектронних приладів. Доцільно розглянути вплив дислокацій на внутрішній квантовий вихід GaN – шару. В рамках модифікованої моделі [91] внутрішній квантовий вихід може бути розрахований як функція щільності дислокацій проростання і концентрації нерівноважних носіїв. Це дозволяє прогнозувати щільність дислокацій, необхідних для отримання внутрішнього квантового виходу близького до одиниці.

Визначення дифузійної довжини шарів епітаксійних структур на нанотекстурованому сапфірі проводилися на растровому електронному мікроскопі (JSM-IC845 фірма "JEOL", Японія) методом струмів, індукованих електронним променем.

Робочі характеристики:

1. Роздільна здатність зображення для вторинних електронів (при робочій дистанції 10мм):

- а) При напрузі прискорення 35 кВ: 4,5 нм;
- б) При напрузі прискорення 3 кВ: 15нм.

2. Збільшення: від 10х до 300000х (при робочій дистанції 39 мм).

3. Зондовий струм: від 10^{-12} до 10^{-5} А.

Фактична роздільна здатність приладу в режимі вторинних електронів становила $\sim 30 - 40$ нм.

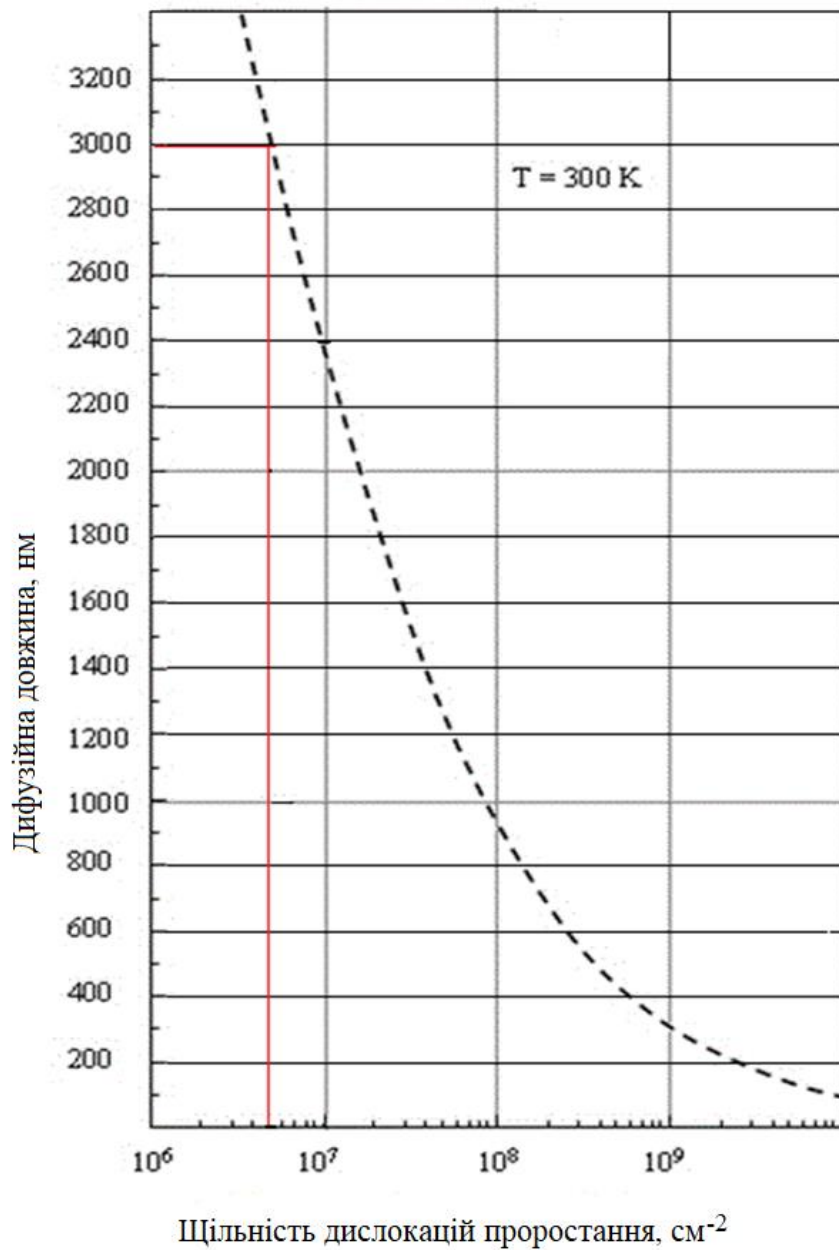


Рис. 4.1.1 Залежність дифузійної довжини нерівноважних носіїв від щільності дислокацій проростання.

Розрахована ефективна дифузійна довжина $L_d \approx 3,0$ мкм відповідає щільності дислокацій проростання $\sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (рис. 4.1.1) [92] і, відповідно,

внутрішньому квантовому виходу $\sim 70\%$ (рис. 4.1.2). Розрахунки внутрішнього квантового виходу в GaN як функції щільності дислокацій і концентрації нерівноважних носіїв проводилося на базі модифікованої моделі безвипромінювальної рекомбінації носіїв на центрах дислокацій проростання.

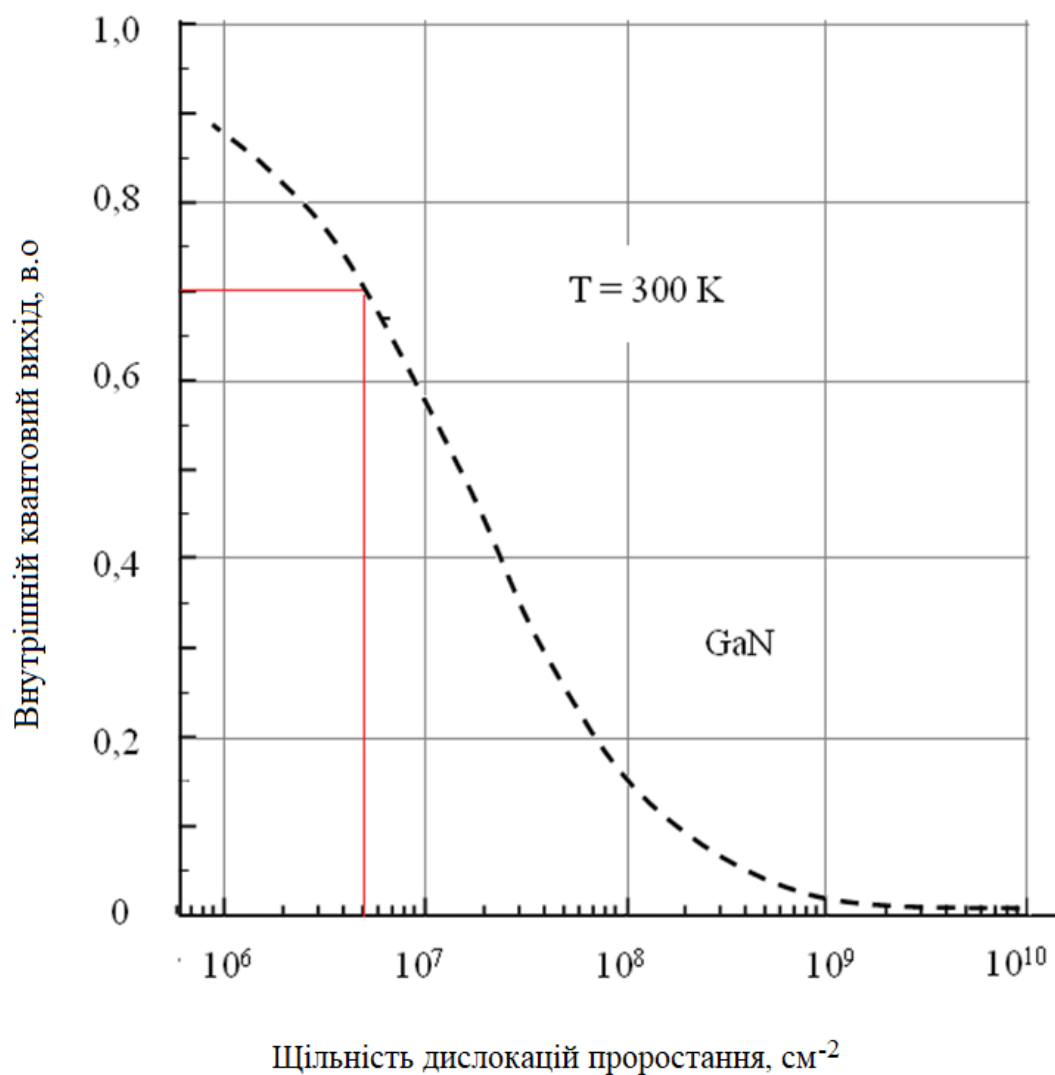


Рис. 4.1.2. Залежність внутрішнього квантового виходу від щільності дислокацій проростання для епітаксійних структур GaN.

При скануванні електронним променем по торцю структури фіксувалося значення наведеного струму. В результаті отримано залежність наведеного струму від координати на поверхні торця. Розрахунок вівся за формулою $I = I_0 \exp(-x/L_d)$, де I_0 – максимальний струм на досліджуваному

відрізку поверхні, x – відстань по торцю, L_d – дифузійна довжина нерівноважних носіїв.

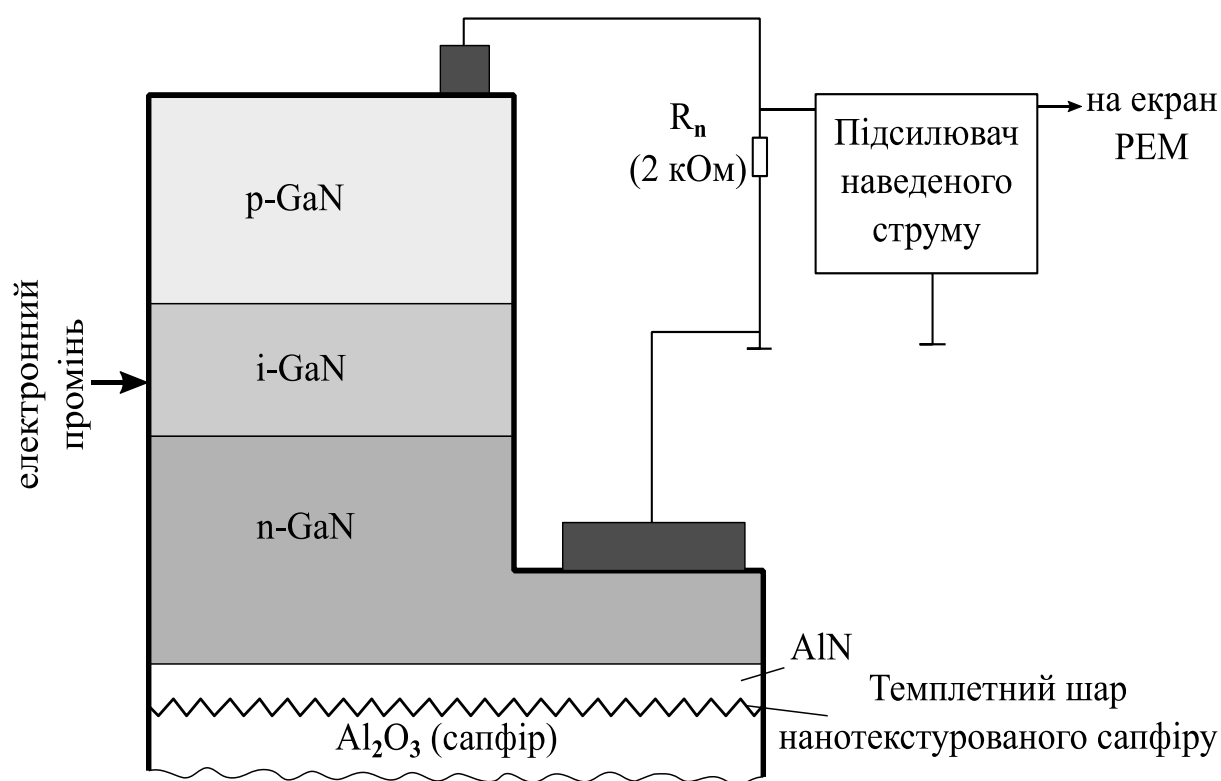


Рис. 4.1.3. Блок-схема вимірювання наведеного струму в технологічній структурі p-i-n GaN-фотодіода з темплетним шаром нанотекстурованого сапфіру.

На рис. 4.1.3. представлена блок схема для вимірювання наведеного струму в технологічній структурі GaN p-i-n –фотодіода.

Скануючи електронним променем по торцю структури ми фіксували значення наведеного струму. В результаті отримали залежність наведеного струму від координати на поверхні торця технологічної структури, представленої на рис. 4.1.3.

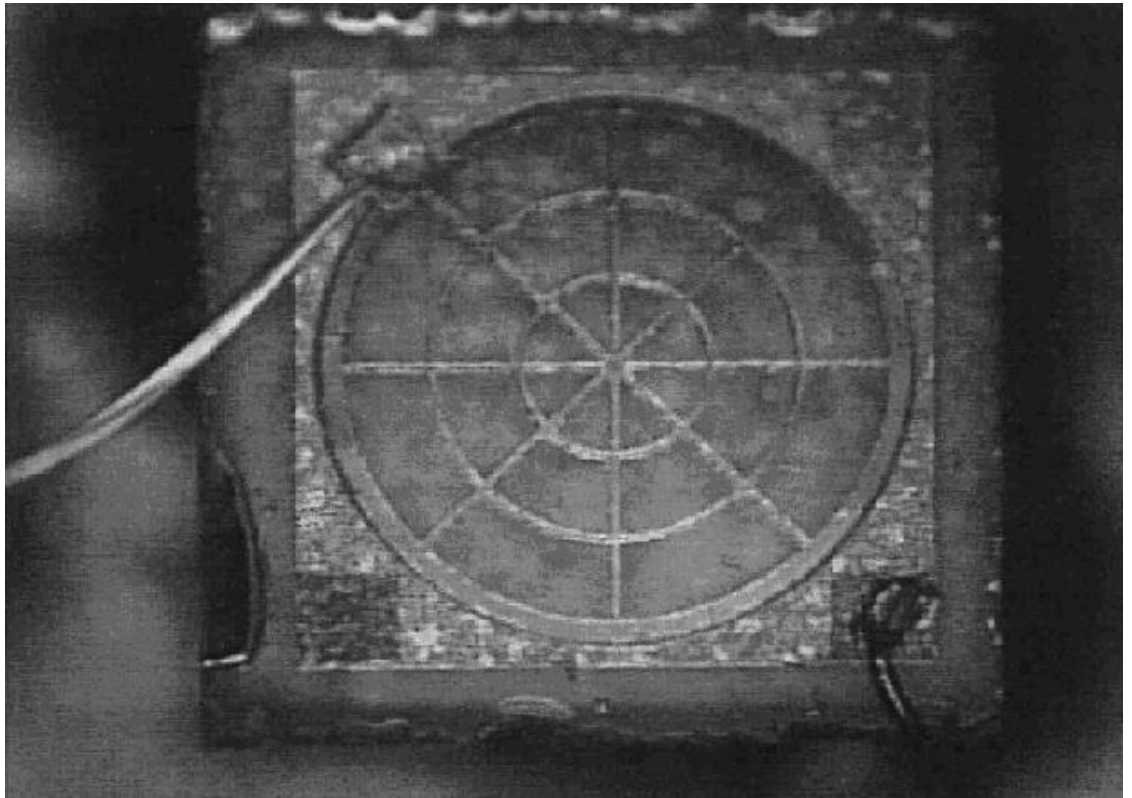


Рис. 4.1.4. Зображення p-i-n GaN-фотодіода з електричними виводами.

Розрахована ефективна дифузійна довжина $L_d \approx 3,0$ мкм, що відповідає щільності дислокацій проростання $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, що є на рівні кращих показників для MOCVD епітаусійних шарів нітриду галію на підкладках сапфіру. Тобто нанотекстурування поверхні сапфіру з малими (<10 нм) радіусами наноутворень, як було встановлено на базі запропонованої математичної моделі згідно кривим бездислокаційного рельєфу, забезпечує низьку щільність дислокацій.

4.2. Дослідження УФ GaN фотодіодів з нанотемплатами

Кремнієві фотодіоди до сих пір все ще найпоширеніший тип УФ фотодетекторів. Це пов'язано насамперед з тим, що кремній дешевий і добре освоєний промисловістю.

Комерційні Si-фотодіоди працюють в області $\lambda = 0,2-1,1 \mu\text{м}$ з максимальною фоточутливістю $0,5 \text{ А/Вт}$ в ІЧ діапазоні ($\lambda = 0,8-1,0 \mu\text{м}$) і максимальною фоточутливістю $0,1 \text{ А / Вт}$ в УФ області.

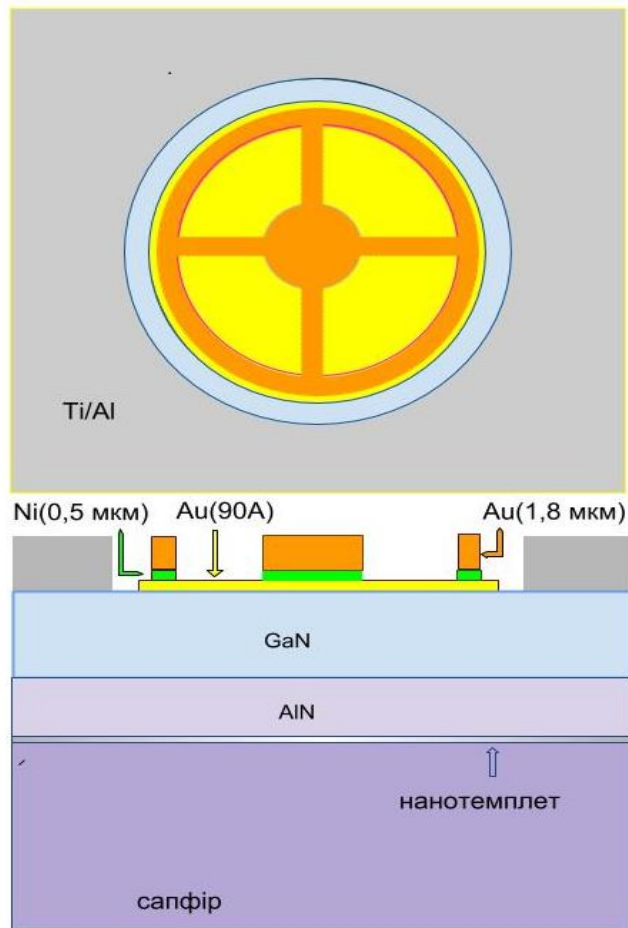
У той же час *p-n*- фотодіоди на основі Si мають два істотні недоліки:

- по-перше, їх фоточутливість в ІЧ і видимій областях спектру істотно перевершує чутливість в УФ діапазоні, що призводить до великих помилок вимірювань, так як, зазвичай, слабкий УФ сигнал вимірюється на тлі потужного видимого або ІЧ випромінювання, а скляні УФ світлофільтри, хоча і відтинають видиму область, мають високе пропускання в ІЧ діапазоні;
- по-друге, в *p-n*-структурах на основі Si спостерігається деградація, яка полягає в зниженні квантової ефективності в 2-3 рази після ~ 5 годин безперервного впливу УФ випромінюванням.

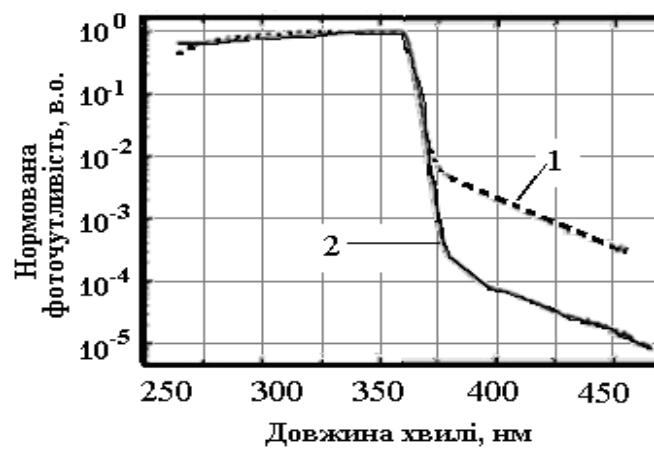
Тому, подальші дослідження спрямовуються на більш широкозонні та прямозонні III-нітриди з шириною забороненої зони близькою до границі видимою та УФ областей спектру, а система AlN-GaN утворює безперервний ряд прямозонних твердих розчинів, що дозволяють створювати фотоприймачі з різким довгохвильовим краєм фоточутливості, розташованим практично в будь-якому місці ближнього УФ діапазону.

Завдяки сильному зв'язку між азотом і атомом III групи, нітриди проявляють високу термічну, хімічну і радіаційну стійкість, що дозволяє використовувати їх для виробництва приладів, здатних працювати при підвищених температурах і в складних радіаційних умовах.

В якості джерела монохроматичного випромінювання використовували дейтерієву лампу ДДС-30 (для роботи в області спектра від 200 до 450 нм) і лампу розжарювання (для роботи в області від 340 до 1100 нм) спектрофотометра СФ-26.



а)



б)

Рис. 4.2.1. Нормована фоточутливість GaN фотодіодів з бар'єром Шоткі: 1 – без темплетного шару нанотекстурованого сапфіру; 2 – з темплетним шаром нанотекстурованого сапфіру.

Фотострум вимірювали за допомогою високочутливого цифрового електрометра без подачі зміщення на фотодіод.

Результати досліджень показали, що для GaN діодів з бар'єром Шоткі (рис. 4.2.1, а) з використанням темплетних шарів нанотекстурованого сапфіру довгохвильовий край (375 - 475 нм) стає ще крутішим, тобто нормована фоточутливість цього крила різко зменшується на порядок порівняно з фотодіодами без нанотемплетів, що дозволяє фіксувати таке випромінювання без спеціальних оптичних фільтрів.

4.3. Дослідження нанокарбідних процесів при МОС-епітаксії III-нітридів на нанотемплетах сапфіру для шарів акумулювання енергії енесторів

Як перспективні елементи накопичення енергії від сонячних елементів для енесторів, рис. 3.6.1, можуть розглядатися суперконденсатори [93]. У порівнянні з батареями, вони по суті не потребують обслуговування, мають більш тривалий цикл життя при дуже простій схемі зарядки і, як правило, безпечніші.

Останнім часом велика увага приділяється зменшенню товщин діелектриків і ідентифікації нових систем графеноподібних 2D матеріалів з високою діелектричною проникністю (і, отже, ємністю). На жаль, експерименти і розрахунки показали, що в багатьох тонких плівках матеріалів з високою діелектричною проникністю (наприклад, SrTiO_3) значення ємності зменшуються зі зменшенням товщини [94, 95]. У той же час експериментально і теоретично показано, що відносна діелектрична проникність тонких плівок h-BN може бути майже в 2 рази вище, в порівнянні з об'ємним нітридом бору [96]. Експериментально також було продемонстровано збільшення діелектричної проникності плівок h-BN в різних структурних поєднаннях з графеном. Було виявлено значне (більш ніж 100%) збільшення ємності при товщині ~ 5 нм в порівнянні з класичною формулою. Таким чином,

поворотним кроком для матеріалізації таких можливостей стали суперконденсатори, виготовлені з графена, інкапсульованого в гексагональний нітрид бору (h-BN) (Рис. 4.3.1).

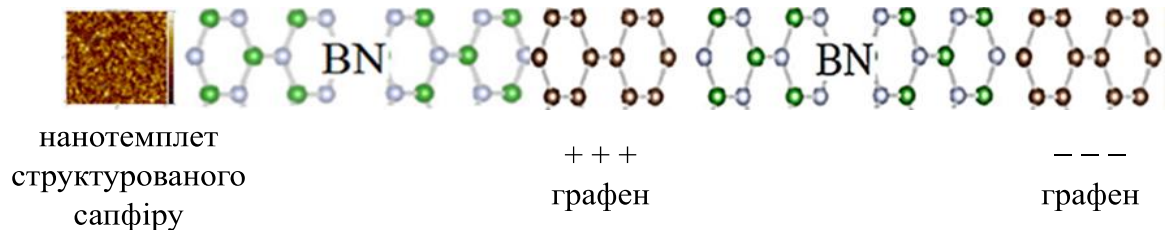


Рис. 4.3.1. Шари акумуляції енергії на нанотемплетах текстурованого сапфіру з графеном, інкапсульованим в гексагональний нітрид бору (h-BN) для супер-конденсатора.

Нанокарбонітриди також мають потенційні можливості застосування в енергетичних пристроях, таких як суперконденсатори, паливні елементи і батареї. Бор, вуглець і азот теж можуть бути атомарно змішані з утворенням різних напівпровідникових гексагональних шарів з різною стехіометрією [97]. До сих пір нам відома тільки одна спроба експериментального синтезу графеноподібних AlN шарів, з використанням (111) Ag підкладки [98]. Очевидно, що діелектричні або напівпровідникові підкладки, більш перспективні для застосування в інтегральній електроніці, ніж метали.

Нами при різних умовах епітаксійного росту AlN досліджувався наноструктурований сапфір, на якому вперше отримана аномально висока електропровідність з напівпровідниковим характером температурної залежності [80]. Це може бути викликано самоформуванням шестигранників графену, утворенням шестигранників гексагональної решітки нітриду алюмінію або карбонітриду.

В процесі дослідження встановлено активуючий вплив температурної обробки поверхні сапфіру в потоці аміаку при подальшому формуванні на

нанотекстурованому сапфірі нанокарбідних структур в потоці триметилу алюмінію. В діапазоні температур $T = 250 - 1000^{\circ}\text{C}$ піроліз ТМА спричиняє нанокарбідизацію сапфіру й утворення різних варіантів нанокарбідів в нанопорах текстурованого сапфіру й на поверхні, про що свідчить поява аномальної електропровідності з напівпровідниковим характером температурної залежності поверхневої плівки, рис. 4.3.2, 4.3.3.

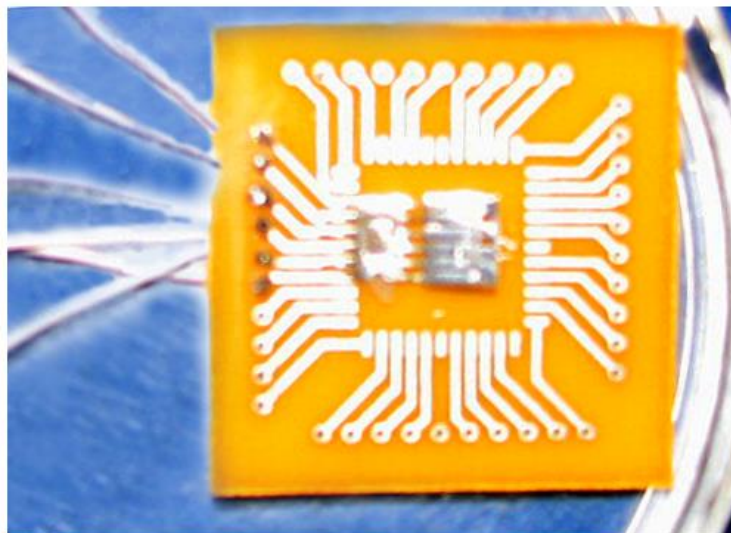
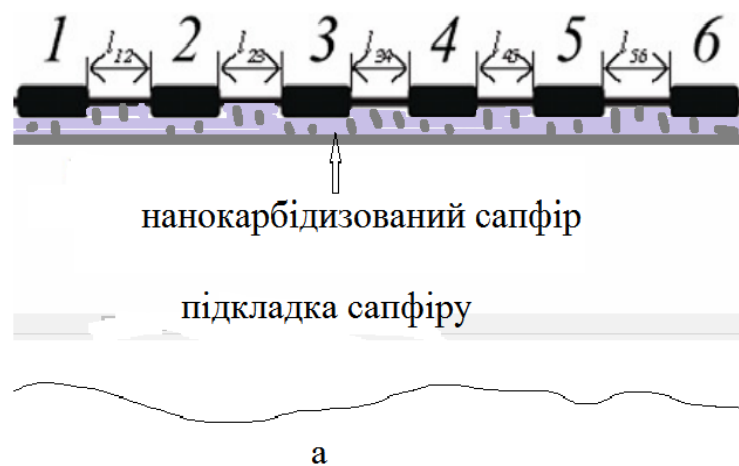


Рис. 4.3.2. а – схема структури нанокарбідизованого сапфіру, 1-6 система контактів; б – фото тестової структури.

Для експериментів по вимірюванню температурних залежностей опорів отриманої нами плівки нанокарбідизованого сапфіру використовувалася тестова структура (рис. 4.3.2) і камера тепла-холоду МІНІ САБЗІРО МС-71 Табай (Японія).

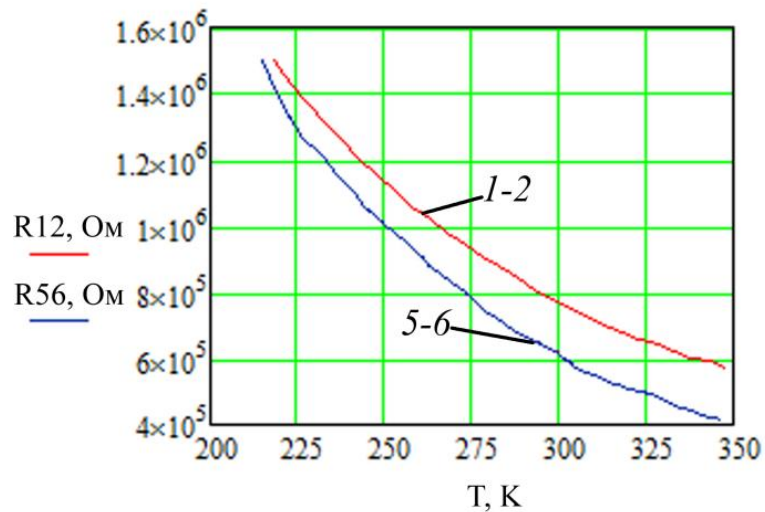


Рис. 4.3.3. Температурна залежність опору нанокарбідизованого сапфіру фрагментів 1-2 (червоний); фрагментів 5-6 (синій).

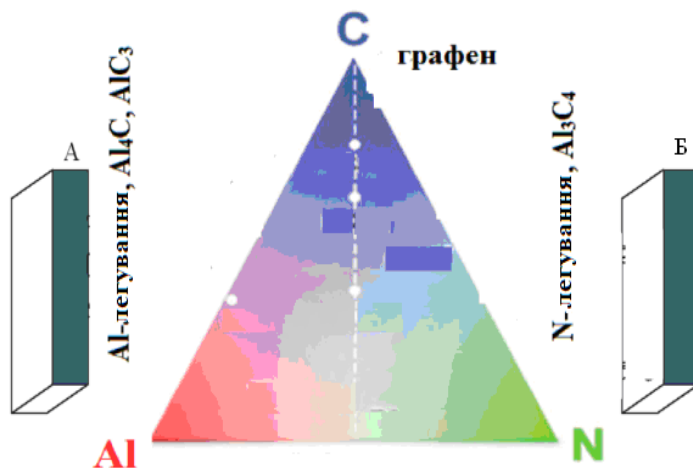


Рис. 4.3.4. Ілюстрація можливості формування консолідованих елементів графену і фаз AlCN (BCN) в реакторі МОС-епітаксії в потоці ТМА (ТЕВ) на поверхні нанотекстурованого сапфіру; А, Б – контакти системи елементів 1-6, рис. 4.3.2.

Отриманий нанокарбідизований сапфір, може бути сукупністю консолідованих утворень графену і фаз подібних Al_4C_3 та AlCN (рис. 4.3.4).

Таким чином, експериментально визначені термодинамічні параметри МОС-гідридної епітаксії (температура, тиск), при яких реалізується самоформування консолідованих нанокарбідів, інкапсульованих в атомну структуру карбонітриду алюмінію, на базі яких на сьогоднішній день в лабораторії MOCVD епітаксії НДІ Мікроприладів НАНУ продовжуються дослідження по відпрацюванню і доведенню до промислового зразка технології супеконденсатора на базі одержаних унікальних результатів щодо формування нанокарбідів на темплетах нанотекстурованого сапфіру.

Висновки до розділу 4

В ході досліджень були одержані наступні результати:

1. Згідно запропонованої спрощеної математичної моделі, встановлено, що може бути забезпечена низька щільність дислокацій при будь-якій глибині пір при радіусах пір < 10 нм, одержання яких за допомогою нанотемплетів анодного оксиду алюмінію дуже проблематично. Проте, для MOCVD епітаксії (горизонтальний реактор, устаткування EPIQUIP) були експериментально визначені термодинамічні параметри (температура, тиск) та прекурсори, при яких на поверхні сапфіру утворюються нанопори з радіусом < 10 нм. На одержаних темплетах нанотекстурованого сапфіру була показана можливість в одному технологічному циклі вирощувати гетероепітаксійні шари III-нітридів з низькою щільністю дислокацій, а також формувати консолідовані фази нанокарбідів, інкапсульованих в атомну структуру карбонітриду алюмінію або бору.
2. Запатентована нова конструкція пристрою для епітаксійного зарощування напівпровідниковими гетероструктурами нанопір із газорозрядних комірок зі сполуками AlB_5 , їх твердими розчинами або їх компонентами галієм, індієм, азотом, що дає можливість прецизійного управління атомним складом гетероструктур світлодіодів, транзисторів, фотоприймачів.
3. Розглянуто застосування одержаних нанотемплетів текстурованого сапфіру для УФ-фотодіодів і шарів акумулювання енергії, що можуть використовуватися в оптоелектронних інтегральних схемах космічного, біологічного та військового призначення завдяки високій термічній, хімічній та радіаційній стійкості сапфіру і III-нітридів, де традиційний кремній не підходить.
4. Для шарів GaN, сформованих на нанотемплетах текстурованого сапфіру отримано низьку щільність дислокації проростання ($\sim 5 \times 10^6$ см $^{-2}$),

порівняну з шарами, сформованими за методикою епітаксійного бічного зарощування. Щільність дислокацій визначалася на основі дифузійної довжини нерівноважних носіїв за допомогою методу струмів, індукованих електронним променем.

5. Для УФ GaN фотодіодів з бар'єром Шоткі показано, що структури, сформовані на нанотемплетах текстурованого сапфіру, порівняно з фотодіодами без нанотемплетів, забезпечують крутіший довгохвильовий (375-475 нм) край нормованої фоточутливості, зменшуючи її на порядок в цьому діапазоні, що дозволяє обходитись без спеціальних фільтрів.

6. Для шарів акумуляції енергії в одному MOCVD технологічному циклі на нанотемплетах текстурованого сапфіру запропоновано формувати, нанокарбіди, консолідовані фази AlCN або BCN в потоці триметилу алюмінію або триетилу бору, відповідно, а також шари гексагонального нітриду бору (h-BN), в який може бути інкапсульований графен.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Суховій (Ляхова) Н.О. Моделирование влияния темплетных размеров на дислокационную наноструктуру при селективной эпитаксии III-нитридов // Электроника и связь. – 2011. – №3. – С.39.
2. Осинский В.И. Нанокарбидные процессы при МОС-эпитаксии III-нитридных структур / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2012 г. – №1. – Сс. 62–72.
3. Осинский В.И. Моделирование темплетных наноструктур / В.І. Осінський, В.І. Тимофеев, Н.М. Ляхова, О.В. Семеновська, Н.О. Суховій, О.М. Фалеева // Electronics and communications. – 2014 – № 5 (19). – Сс. 32-36.

4. Osinsky V.I. Integration of LED/SC chips (matrix) in reverse mode with solar energy storage / V.I. Osinsky, I.V. Masol, I. Kh. Feldman, A.V. Diagilev, N.O. Sukhovii // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. – V. 19, – № 2. – Pp. 215-219.
5. Osinsky V.I. Some technology aspects for quantum enestor through $A_{III}B_V$ multicomponent nanoepitaxy / V.I. Osinsky, I.V. Masol, N.N. Lyahova, N.O. Suhoviy, M.S. Onachenko, A.V. Osinsky // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – V. 20, – № 2. – Pp. 254-258.
6. Патент на корисну модель 66594 України МПК Н 01 L 33/00, МПК Н 01 L 21/00 Пристрій для епітаксійного вирощування напівпровідникових гетероструктур A_3B_5 / Осінський В.І., Ляхова Н.М., Суховій (Ляхова) Н.О.; заявник та патентовласник Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Ляхова Н.Н. - № U201107598; заявн. 16.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с., рис.
7. Timofeyev V. Simulation of Influence of Template Size on Misfit Dislocation in Nanostructures / Timofeyev V., Faleyeva E., Semenovskaya E., Andryushchenko A., Osinsky V, Lyahova N., Sukhoviy N. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kyiv. – 2014. – P. 191.
8. Sukhovii (Lyahova) N.O. Simulation of porous Al anodic oxide template for GaN Selective Epitaxy // International scientific conference Electronics and Electronics and Nanotechnology. – Kyiv. – 2011. – P. 93.
9. Osinsky V. From LED & LD to quantum processing for enestor through A_3B_5 multicomponent alloy nanoepitaxi / Osinsky V., Lyahova N., Sukhoviy N. // 2017 IEEE 37 International Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kiev. – P.12 / 26 (oral session).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі в ході досліджень гетероструктур нітридів III групи з нанотемплетами отримані наступні теоретичні та науково-практичні результати:

1. На базі запропонованої спрощеної математичної моделі процесу зародження дефектів у тривимірних наноструктурах досліджено критерії вибору і розрахунку темплетних параметрів (співвідношення радіусу і глибини нанопір) для забезпечення малодефектності гетероструктур. Розглянуто критерії щодо моделювання зародкоутворення дефектів у наноструктурах з тривимірним обмеженням із застосуванням нанотемплетів з метою забезпечення низької щільності дислокацій гетероструктур.
2. Визначено, що розроблені нано-темплети анодованого оксиду алюмінію, що сформовані у розчині 0,05М щавлевої кислоти, можуть забезпечити задовільну однорідність та періодичність пір, а статистичний розподіл їх діаметрів по площі поверхні, як було встановлено за допомогою атомно-силового мікроскопу, характеризується бімодальністю: переважна їх кількість визначалася діаметрами ~20-30 нм або 55-100 нм, що згідно запропонованої спрощеної математичної моделі, забезпечує доцільність розгляду таких нано-темплетів в дослідках щодо забезпечення як низької щільності дислокацій, так і контрольованості розміру і розташування наноструктур.
3. Досліджено і доведено можливість використання на кремнії нано-темплетів анодного оксиду алюмінію, оптимальних згідно запропонованої спрощеної математичної моделі щодо процесу зародження дефектів, для росту методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії неполярного α -GaN з кристалографічною орієнтацією (11 $\bar{2}$ 0) і низькою щільністю дефектів упаковки, порівняною з результатами на основі методів одноступеневого латерального зростання або за допомогою буферних шарів на сапфірі і на

карбіді кремнію, відповідно.

4. Досліджено і розроблено технологічний процес, що не є літографічним, щодо формування неполярних нано гетероструктур III-нітридів з низькою щільністю дефектів і можливістю здійснення контролю розмірів і розташування (нанодротів, нанокілець та квантових точок) на основі передачі малюнку гексагональних нано пор темплетів анодованого оксиду алюмінію на маску SiO₂. При дослідженні методом просвічуючої електронної мікроскопії встановлено, що перерізи масивів наностержнів GaN мають вертикальні бічні стінки, конусоподібне обрамлення, і висота їх визначається товщиною SiO₂ маски, а щільність дислокацій при цьому становить $\sim 3 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$.

5. Проведені дослідження фотолюмінісцентних характеристик гетероструктур з 4-періодними GaN/InGaN квантовими ямами, сформованими на системі GaN наностержнів і на планарних GaN шарах. Було продемонстровано, що інтенсивність піку фотолюмінісценції структур з GaN/InGaN квантовими ямами на наностержнях втричі вища порівняно з планарним варіантом, що можна пояснити наявністю квантових точок і квантових кілець на фасетованих поверхнях. При цьому пік максимуму випромінювання (464нм) зміщений на 36 нм у довгохвильову область (максимум - 500нм), що свідчить про збільшення частки індію у квантовій ямі завдяки конусоподібному обрамленню, що для фасетованих поверхонь наностержнів зумовлює неполярну і напівполярну кристалографічну орієнтацію і, відповідно, можливість потрапляння більшої долі індію в кристалічну ґратку InGaN.

6. Визначена можливість інтеграції Si-КМОП-технології з розробленим процесом формування InGaN/GaN квантових точок, котрі, як відомо, демонструють велику енергію зв'язування екситонів ($>26 \text{ меВ}$) і являються ідеальним кандидатом в якості джерел одно фотонного

випромінювання для високотемпературної квантової обробки інформації, квантової криптографії і квантових енесторів, на відміну від квантових точок типу Странського-Крастанова з великою хаотичністю щодо коливання розмірів і розташувань.

7. Згідно запропонованої спрощеної математичної моделі, встановлено, що може бути забезпечена низька щільність дислокацій при будь-якій глибині пір при радіусах пір < 10 нм, одержання яких за допомогою нанотемплетів анодного оксиду алюмінію дуже проблематично. Проте, для MOCVD епітаксії (горизонтальний реактор, устаткування EPIQUIP) були експериментально визначені термодинамічні параметри (температура, тиск) та прекурсори, при яких на поверхні сапфіру утворюються нанопори з радіусом < 10 нм. На одержаних темплетях нанотекстурованого сапфіру була показана можливість в одному технологічному циклі вирощувати гетероепітаксійні шари III-нітридів з низькою щільністю дислокацій, а також формувати консолідовані фази нанокарбідів, інкапсульованих в атомну структуру карбонітриду алюмінію або бору.

8. Розглянуто застосування одержаних нанотемплетів текстурованого сапфіру для УФ-фотодіодів і шарів акумулювання енергії, що можуть використовуватися в оптоелектронних інтегральних схемах космічного, біологічного та військового призначення завдяки високій термічній, хімічній та радіаційній стійкості сапфіру і III-нітридів, де традиційний кремній не підходить.

9. Для шарів GaN, сформованих на нанотемплетях текстурованого сапфіру отримано низьку щільність дислокації проростання ($\sim 5 \times 10^6$ см⁻²), порівняну з шарами, сформованими за методикою епітаксійного бічного зарощування. Щільність дислокацій визначалася на основі дифузійної довжини нерівноважних носіїв за допомогою методу струмів, індукованих електронним променем.

10. Для УФ GaN фотодіодів з бар'єром Шоткі показано, що структури, сформовані на нанотемплетах текстурованого сапфіру, порівняно з фотодіодами без нанотемплетів, забезпечують крутіший довгохвильовий (375-475 нм) край нормованої фоточутливості, зменшуючи її на порядок в цьому діапазоні, що дозволяє обходитись без спеціальних фільтрів.

11. Для шарів акумуляції енергії в одному MOCVD технологічному циклі на нанотемплетах текстурованого сапфіру запропоновано формувати, нанокарбіди, консолідовані фази AlCN або BCN в потоці триметилу алюмінію або триетилу бору, відповідно, а також шари гексагонального нітриду бору (h-BN), в який може бути інкапсульований графен.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. АС №551730 (СССР) Осинский. В.И., Костюкевич. Н.К. Интегральный оптрон, приоритет 1973 г.
2. Osinsky V. Structural perfection of selective GaAs regions in Si-substrate windows / V.Osinsky, T.M. Katsapov, E.A. Tyavlovskaya // Phys. Stat. Sol. – 1984. – Vol. 82. - №2. – Pp. 174–177.
3. Осинский В.И. Проблемы интеграции структур гетероэлектроники с кремниевыми ИС. / В.И. Осинский, П.Ф. Олексенко, В.Г. Вербицкий и др. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1999. – №1. – С. 3–17.
4. Осинский В.И. Эпитаксия арсенида галлия в окнах кремниевых подложек. / Осинский В.И., Кацапов Ф.М. // Доклады академии наук БССР, 1978. - Т.12. - № 2, с.123-126.
5. Осинский В.И. Оптоэлектронные структуры на многокомпонентных полупроводниках / В.И. Осинский, В.И. Привалов, О.Я. Тихоненко // Мн.: Наука и техника, 1981. – 208 с.
6. Осинский В.И. Интеграция светодиодных и транзисторных микроструктур источников твердотельного освещения / В.И. Осинский // Материалы V Международной научно-технической конференции «Электроника и информатика 2005». – Москва–Зеленоград. – 2005 . – Ч.1. – С. 260–261.
7. Dadgar A. New technology approaches //III–V Compound Semiconductors: Integration with Silicon-Based Microelectronics. – 2010. – С. 137.
8. Осинский В.И. Информационные нанотехнологии / В.И. Осинский, И.В. Масол, О.Т. Сергеев // К.– Макрос. – С. 560.

9. Jain S.C. III-nitrides: Growth, characterization, and properties / M. Willander, J. Narayan et.al // J. Appl. Phys. – 2000. – V.87. - № 3. – Pp. 965 – 1006.
10. Beaumont B., Vennéguès P., Gibart P. Epitaxial lateral overgrowth of GaN //physica status solidi (b). – 2001. – T. 227. – №. 1. – C. 1-43
11. Поплавко Ю. М. Диэлектрическая спектроскопия твердых тел / Ю. М. Поплавко. – Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 253 с.
12. Ponce F. A. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices / F. A. Ponce, D. P. Bour // Nature. – 1997. – Vol. 386. – P. 351–359.
13. Osinsky V. AlInGaNaSP alloy for LED and laser applications. / Osinsky V., Osinsky A., Miller R. // LED 50-th Anniversary Symposium. October 24-25, 2012, Urbana-Champaign, Illinois, USA
14. Bhuiyan A. G. et al. InGaN solar cells: present state of the art and important challenges // IEEE Journal of photovoltaics. – 2012. – T. 2. – №. 3. – C. 276–293.
15. Osinsky V. I. Accumulation of photocarriers in enestors based on heterogeneous multicomponent III-nitrides. / Osinsky V. I., Malyshev S. A., Masol I. V., Labunov V. A., Lyahova N. N., Gorokh G. G., Blynsky V. I., Diagilev A. V. // NANO-2016: Materials V Intern. Sci. Conf. Minsk, November 22-25, 2016.
16. Patent of Ukraine № 29568/3У/16 from 19.12.2016. Energy-accumulating processor for light.
17. S. C. Jain. III-nitrides: Growth, characterization, and properties / S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan et.al // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – № 3. – P. 965–1006.
18. Gibart P. Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth //Reports on Progress in Physics. – 2004. – T. 67. – №. 5. – C. 667.

19. Wei T. High-quality GaN epitaxially grown on Si substrate with serpentine channels / T. Wei, H. Zong, S. Jiang, Y. Yang, H. Liao, Y. Xie, W. Wang, J. Li, J. Tang, X. Hu // *Superlattices and Microstructures*. – 2018. – V. 118 – P. 284–288.
20. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977.
21. Chen C. C. Large-Scale Synthesis of Crystalline Gallium Nitride Nanowires. / C. C. Chen, C. C. Yeh // *Adv. Mater.* – 2000. – № 10. – P. 568–574.
22. Yi G., An S. J. Heterojunction structure of nitride semiconductor and nano-device or an array thereof comprising same: заяв. пат. 10971488 США. – 2005.
23. Cheng G. S. Ordered Nanostructure of Single-Crystalline GaN nanowires in a Honeycomb Structure of Anodic Alumina./ G. S. Cheng, L. D. Zhang, S. H. Chen, Y. Li, L. Li, X. G. Zhu, Y. Zhu, G. T. Fei, Y. Q. Mao // *J. Mater. Res.* – 2000. – Vol. 15. – № 2. – P. 211–217.
24. Wierer J. J. InGaN/GaN quantum-well heterostructure light-emitting diodes employing photonic crystal structures / J. J. Wierer, M.R. Krames, J. E. Epler, N. F. Gardner, M. G. Craford, J. R. Wendt et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 3885.
25. US Patent 7,642,561 Semiconductor light emitting diode having efficiency and method of manufacturing the same Lee, et al. January 5, 2010.
26. Zhang L. et al. Charge-tunable indium gallium nitride quantum dots // *Physical Review B*. – 2016. – T. 93. – №. 8. – C. 085301
27. R.-C. Tu et al., Ultra-high-density InGaN quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* 43, L264 (2004).
28. Strekalov D. V., Leuchs G. Nonlinear interactions and non-classical light // *arXiv preprint arXiv: 1701.01403*. – 2017.
29. Takeuchi T. Theoretical Study of Orientation Dependence of Piezoelectric Effects in Wurtzite Strained GaInN/GaN Heterostructures and Quantum Wells / T.

- Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39. – P. 413.
30. McLaurin M. Growth of p-type and n-type m-plane GaN by molecular beam epitaxy / M. McLaurin, T. E. Mates, J. S. Speck // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – № 26. – P. 2104.
31. Tsuchiya Y. Control of p-Type Conduction in a-Plane GaN Grown on Sapphire r-Plane Substrate / Y. Tsuchiya, Y. Okadome, A. Honshio, Y. Miyake, T. Kawashima, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol 44. – P. L1516.
32. S. H. Park Crystal orientation effects on electronic properties of wurtzite InGaN/GaN quantum wells / S. H. Park // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 9904.
33. Detchprohm T. Green light emitting diodes on a-plane GaN bulk substrates / T. Detchprohm, M. Zhu, Y. Li, Y. Xia, C. Wetzel, E. A. Preble, L. Liu, T. Paskova, and D. Hanser // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – №24. – P. 1109.
34. Hwang S. M. Demonstration of nonpolar a-plane InGaN/GaN light emitting diode on r-plane sapphire substrate / S. M. Hwang, Y. G. Seo, K. H. Baik, I.-S. Cho, J. H. Baek, S. Jung, T. G. Kim, M. Cho // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – №7. – P. 1101.
35. Waltereit P. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes / P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog // Nature. – 2000. – Vol. 406. – P.865-868.
36. Chakraborty A. Demonstration of Nonpolar m-Plane InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Free-Standing m-Plane GaN Substrates / A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. Denbaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol.44. – №5. – P. L173-L175.

37. Funato M. Blue, Green, and Amber InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar {11—22} GaN Bulk Substrates / M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi, T. Mukai // Jpn. J. Appl. Phys. – 2006. – Vol.45. – №26. – P. L659-L662.
38. Neubert B. Semipolar GaN/GaInN LEDs with more than 1 mW optical output power / B. Neubert, T. Wunderer, P. Bruckner, F. Scholz, M. Feneberg, F. Lipski, M. Schirra, and K. Thonke // J. Cryst. Growth. – 2007. – Vol. 298. – P.706-709.
39. Schmidt M. High Power and High External Efficiency m-Plane InGaN Light Emitting Diodes / M. Schmidt, K.-C. Kim, H. Sato, N. Fellows, H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck // Jpn. J. Appl. Phys. – 2007. – Vol.46. – №7. – P. L126-L128.
40. Kim K.-C. Improved electroluminescence on nonpolar m-plane InGaN/GaN quantum wells LEDs / K.-C. Kim, M. C. Schmidt, H. Sato, F. Wu, N. Fellows, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. Nakamura, and S. P. DenBaars // Phys. Status Solidi. – 2007. – №1. – P.125-1 27.
41. Masui H. Nonpolar and Semipolar III-Nitride Light-Emitting Diodes: Achievements and Challenges / H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra // IEEE Trans. Electron. Dev. – 2010. – Vol. 57. – №1. – P.88-100.
42. Hwang S.-M. Demonstration of nonpolar a-plane InGaN/GaN light emitting diode on r-plane sapphire substrate / S.-M. Hwang, Y. G. Seo, K. H. Baik, I.-S. Cho, J. H. Baek, S. Jung, T. G. Kim, and M. Cho // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – №7. – P. 101.
43. Nishizuka K. Efficient radiative recombination from $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 2 \rangle$ -oriented In_xGa_{1-x}N multiple quantum wells fabricated by the regrowth technique / K. Nishizuka, M. Funato, Y. Kawakami, S. Fujita, Y. Narukawa, and T. Mukai // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – P. 3122.

44. Craven M. D. Structural characterization of nonpolar $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ α -plane GaN thin films grown on $(1\ \bar{1}\ 0\ 2)$ r -plane sapphire / M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol.81. – P. 469.
45. Baker T. J. Characterization of Planar Semipolar Gallium Nitride Films on Sapphire Substrates / T. J. Baker, Benjamin A. Haskell, Feng Wu, James S. Speck, Shuji Nakamura // Jpn. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 45. Part 2. – P. L154.
46. Wagner B. P. Growth and characterization of pendeo-epitaxial GaN Formula Not Shown on 4H-SiC Formula Not Shown substrates / B. P. Wagner, Z. J. Reitmeier, J. S. Park, D. Bachelor, D. N. Zakharov, Z. Liliental-Weber, R. F. Davis // J. Crystal Growth. – 2006. – Vol. 290. – P. 504.
47. Tanikawa T. Growth of semi-polar (11-22) GaN on a (113) Si substrate by selective MOVPE / T. Tanikawa, T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki // Phys. Stat. Sol. – 2008. – Vol. 5. – P. 2966.
48. Craven M. D. Structural characterization of nonpolar $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ α -plane GaN thin films grown on $(1\ \bar{1}\ 0\ 2)$ r -plane sapphire / M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – P. 1201.
49. Osinsky V. I. Nonpolar GaN grown on Si by hydride vapor phase epitaxy using anodized Al nanomask / V. I. Osinsky, N. N. Lyahova, A. Y. Polyakov, A.V. Markov, M. V. Mezhenyi, A. V. Govorkov, V. F. Pavlov, N. B. Smirnov, A. A. Donskov, L. I. Dyakonov, Y. P. Kozlova, S. S. Malakhov, T. G. Yugova, G. G. Gorokh, V. B. Mityukhlyayev, S. J. Pearton. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 94 – P. 022114.
50. Бессолов В. Н. Эпитаксия нитрида галлия в напівполярному напрямленні на кремнії / В. Н. Бессолов, Ю. В. Жил'яєв, Е. В. Коненкова, Н. К. Полетаєв, и др. // Письма в ЖТФ. – 12 января 2012 – Том 38. вып.1. – С. 820.

51. Mishra D. Electroelastic fields for a piezoelectric threading dislocation in various growth orientations of gallium nitride / Mishra D., Pak Y. E // *European Journal of Mechanics-A/Solids*. – 2017. – Т. 61. – С. 279-292
52. Amano H. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low energy electron beam irradiation (LEEBI) / H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 28. – №12. – P. L2112–L2114.
53. Monemar B. Fundamental energy-gap of GaN from photoluminescence excitation spectra / B. Monemar // *Phys. Rev. B*. – 1974. – Vol. 10. – №2. – P. 676–681.
54. Amano H. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer / H. Amano, N. Sawaki, L. Akasaki, Y. Toyoda // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 48. – № 5. – P. 353–355.
55. Akasaki I. Renaissance and progress in crystal growth of nitride semiconductors / I. Akasaki // *J. Cryst. Growth*. – 1999. – Vol. 198–199. – № 2. – P. 885–893.
56. Akasaki L. Growth of GaN and AlGaIn for UV/blue p-n junction diodes / L. Akasaki, H. Amano, H. Murakami // *J. Cryst. Growth*. – 1993. – Vol. 128. – № 1–4. – P. 379–385.
57. Vermaut P. Initial Growth Prismatic Domains in Cyclotron Assisted MBE of GaN/SiC / P. Vermaut, P. Ruterana // *MRS internet J. Nitride Semicond. Res.* – 1996. – V.1.
58. Сукач Г. О. Підкладки для епітаксійного росту нітридів III групи / Г. О. Сукач, В. В. Кідалов, А.С. Ревенко. – К.: Четверта хвиля, 2007. – 188 с.
59. Yamane K. et al. Origin of lattice bowing of freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Т. 119. – №. 4. – С. 045707.
60. В.І. Осінський. Темплетні шари для наногетероструктур Si/Al_{0.3}B_{0.5}/ В.І. Осінський, П.В. Лабунів, Г.Г. Горох, Н.О. Суховій (Ляхова), Д.В.Соловей.

//Електроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники” 2008, №1-2, ч.1 с. 70-75.

61. N. Kachalova. PHOTOLUMINESCENCE OF GAN/INGAN–MULTIPLE QUANTUM WELLS FORMED ON THE GAN NANORODS / N. Kachalova, V. Osinsky, N. Lyakhova, N. Sukhoviyy, A. Sushiy, V. Voitsekhovich, A. Mamuta, V. Khomenko //Photonics. - 2014. - №1(43).

61. Патент на корисну модель 66595 України МПК Н 01 L 33/26. Напівпровідникова гетероструктура / Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Демінський П.В., Масол І.В.; заявник та патентовласник Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Демінський П.В., Масол І.В. U201107599; заявн. 6.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с.: рис

63. Osinsky V. The Dependence of Si/AlIBV Light Source Photoluminescence Efficiency on Dynamic Displacements of Atoms in the Crystal Lattice / Osinsky V., Deminskyi P., Lyahova N., Suhoviyy N., Honarmand H. // 2014 IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kiev, Ukraine 171.

64. Суховій (Ляхова) Н.О. Моделювання впливу темплетних розмірів на дислокаційність наноструктур при селективній епітаксії ІІІ-нітридів // Електроника и связь. – 2011- №3 – с.39.

65. Sukhovii N.O. (Lyahova N.O). Simulation of porous Al anodic oxide template for GaN Selective Epitaxy // International scientific conference Electronics and Electronics and Nanotechnology, April 12-14, 2011, Kyiv, Ukraine, p.93.

66. Timofeyev V. Simulation of Influence of Template Size on Misfit Dislocation in Nanostructures / Timofeyev V., Faleyeva E., Semenovskaya E., Andryushchenko A., Osinsky V, Lyahova N., Sukhoviyy N.// 2014 IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO) // Kiev, Ukraine.

67. Осинский В.И. Моделирование темплетных наноструктур, В.І.Осінський, В.І. Тимофєєв, Н.М. Ляхова, О.В.Семеновська, Н.О. Суховій, О.М. Фалєєва, // Electronics and communications. – 2014 - № 5 (19). – Сс. 32-36.
68. Kastner G. Stress and dislocations at cross-sectional heterojunctions in a cylindrical nanowire / G. Kastner and U. G. Biele // Philosophical Magazine. – 2004. – Vol. 84 – P.3803–3824.
69. Fitzgerald E. A. Dislocations in strained-layer epitaxy. Theory, experiment and applications / E. A. Fitzgerald // Publ by Elsevier Science Publ Co Inc, NY, USA. – 1991. – Vol.7. – P. 87.
70. Matthews J.W. Use of misfit strain to remove dislocations from epitaxial thin films / J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, S. Mader // Thin Solid Films. – 1976. – Vol.33. – Pp. 253–266.
71. Ovid'ko I. A. Interfaces and misfit defects in nanostructured and polycrystalline films / I. A. Ovid'ko // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2000. – №1. – P.6.
72. Andreev A. D. Strain distributions in quantum dots of arbitrary shape / A. D. Andreev, J. R. Downes, D. A. Faux, E. P. O'Reilly // J.Appl. Phys. – 1999. – Vol.86. – P.297.
73. Atkinson A. Stability of dislocations in epitaxially strained semiconductor stripe films / A. Atkinson, K. Pinardi, S. C. Jain // Semicond. Sci. Technol. – 1996. – Vol.11. – P.113.
74. Atkinson A. Strain dislocations, and critical dimensions of laterally small lattice mismatched semiconductor layers / A. Atkinson, K. Pinardi, S. C. Jain // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 77. – № 5. – P.1907.
75. Alizadeh A. Template wide band-gap nanostructures / A. Alizadeh. Et al. // J.Appl. Phys. – 2004. – Vol. 95. – №12. – P.297.
76. Atkinson A. The energy of finite systems of misfit dislocations in epitaxial strained layers / A. Atkinson, S. C. Jain // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 72. – P.2242.

77. Осинский В.И. Мощные светодиодные матрицы на анодированной алюминиевой подложке / В.И.Осинский, В.Г. Вербицкий, Н.О. Ляхова, В.М. Мацкевич, И.А. Тучинский //Электроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники” 2008, №1-2, ч.1 с. 92-96
- 78 Глотов В.И. Кластерная модель образования нитрида алюминия в нанореакторах оксида алюминия / В.И.Глотов, П.В.Деминский, Н.О. Суховий (Ляхова), И.В.Масол, В.И.Осинский //Электроника и связь, 2011, №4, с. 40-44.
79. Осинский В.И. Механизмы роста III-нитридов в самоорганизованных нанореакторах оксида алюминия / В.И. Осинский, Г.Г. Горох, П.В. Деминский, Н.Н. Ляхова, В.А. Лабуннов, Н.О. Суховий (Ляхова) //Материалы 8-й Всероссийской конференции "Нитриды галлия, индия, алюминия - структуры и приборы", С.-Петербург. – 2011. – С. 192–195.
80. Осинский В.И. Температурные и концентрационные свойства Si/A3B5 RGB источников света / В.И. Осинский, П.В.Демінський, Н.Н.Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2012. – №2 (24). – Сс. 50–57.
81. В.И. Осинский Нанокарбидные процессы при МОС-эпитаксии III-нитридных структур / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий (Ляхова) // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2012 г. – №1. – Сс. 62–72.
82. Osinsky V.I. Some technology aspects for quantum enestor through AIII BV multicomponent nanoeptaxy Osinsky V. I., Masol I. V., Lyahova N. N., Suhoviy N. O., Onachenko M. S., & Osinsky A. V., // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2017. V. 20, N 2, P. 254-258.
83. Cho Y. S. et al. Reduction of stacking fault density in m-plane GaN grown on SiC //Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 93. – №. 11. – С. 111904.

84. Wolk J.A. Synthesis of GaN nanocrystals by sequential ion implantation / J. A. Wolk, K. M. Yu, E. D. Bourret-Courchesne. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol.70. – P. 2268.
85. Осинский В.И. Спектры фотолюминесценции GAN/INGAN МКЯ на GAN ях / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, В.И. Глотов, Н.О. Суховий, О.С. Литвин, П.В. Деминский // УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ. – 2014. – №2. – Сс. 142304, 1–4.
86. Yam F.K. InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms / F.K. Yam, Z. Hassan.// Superlattices and Microstructures. – 2008. – Vol.43. –Pp. 1–23.
87. Осинский В.И. Формирование Si/SiO₂/III-нитридных нанотемплетов / В.И.Осинский, Н.Н.Ляхова, И.В.Масол В.И.Глотов, Н.О.Суховий, О.С.Литвин // Тези доповіді 9-ї Всеросійської конференції «Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы». – 2013. – МГУ. – Россия.
88. Sukhovii N.O Integration of LED/SD chips (matrix) in reverse mode with solar energy storage V.I. Osinsky, I.V. Masol, I. Kh. Feldman, A.V. Diagilev, N.O. Sukhovii, // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2016. V. 19, N 2. P. 215-219.
89. Osinsky V. From LED & LD to quantum processing for enestor through A₃B₅ multicomponent alloy nanoepytaxi / Osinsky V, Lyahova N., Sukhoviy N. // 2017 IEEE 37 International Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO) // Kiev, Ukraine, p.12 / 26 (oral session).
90. Патент на корисну модель 66594 України МПК Н 01 L 33/00, МПК Н 01 L 21/00 Пристрій для епітаксійного вирощування напівпровідникових гетероструктур А₃В₅ /Осінський В.І., Ляхова Н.М., Суховій (Ляхова) Н.О.; заявник та патентовласник Осінський В.І., Суховій (Ляхова) Н.О., Ляхова Н.Н. - № U201107598; заявн. 16.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с., рис.

91. Karpov S., Yu N., et al., Dislocation effect on light emission efficiency in gallium nitride // Appl. Phys. Let. – 2002. – Vol. 81. – №81. – Pp. 4721–4723.
92. Chernyak L. et al. Electron beam induced current measurements of minority carrier diffusion length in gallium nitride //Applied physics letters. – 1996. – T. 69. – №. 17. – C. 2531-2533.
93. Osinsky V. Integration of LED/SC chips (matrix) in revers mode with solar energy storage / V. Osinsky et al. // Semicond. Phys., Quantum Electronics and Optoelectronics. 2016. Vol. 19, № 2. P. 215–219.
94. Stengel M. Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors/StengelM., Spaldin N. A //Nature. – 2006. – T. 443. – №. 7112. – C. 679-682.
95. Saad M. M. Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors / Saad M. M. et al //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – T. 16. – №. 41. – C. L451.
96. Shi G. Boron nitride–graphene nanocapacitor and the origins of anomalous size- dependent increase of capacitance / G. Shi et al. // Nano Lett. 2014. Vol. 14, №. 4. P. 1739–1744.
97. Wend-Sieh Z. Synthesis of BxCyNz nanotubes / Wend-Sieh Z. et al. //Phys. Rev. B. – 1995. – T. 51. – C. 11229-11232.
98. Tsipas, P. Evidence for graphite-like hexagonal AlN nanosheets epitaxially grown on single crystal Ag (111) / Tsipas, P., Kassavetis, S., Tsoutsou, D., Xenogiannopoulou, E., Golias, E., Giamini, S. A. ., ... & Dimoulas, A. // Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – №. 25. – C. 251605

ДОДАТОК А

Список публікацій за темою дисертації

1. Осінський В.І. Темплетні шари для наногетероструктур Si/A₃B₅ / В.И. Осинский, П.В. Лабунов, Г.Г. Горох, Н.О. Суховий (Ляхова), Д.В.Соловей. // Электроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники”. – 2008. – №1-2 (ч.1). – С. 70-75. Особистий внесок дисертанта: експериментальне дослідження режимів МОСVD епітаксії GaN і InGaN на нанотемплатах АОА на основі запропонованої математичної моделі та інтерпретація результатів.
2. Осинский В.И. Мощные светодиодные матрицы на анодированной алюминиевой подложке / В.И.Осинский, В.Г. Вербицкий, Н.О. Суховий (Н.О. Ляхова), В.М. Мацкевич, И.А. Тучинский // Электроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники”. – 2008. – №1-2 (ч.1). – С. 92-96. Особистий внесок дисертанта: участь у експериментальних дослідженнях по використанню анодованої алюмінієвої підкладки для матричної інтеграції потужних світлодіодів і визначенню основних технологічних вимог до виготовлення світлодіодних матриць на анодованому оксиді алюмінію та написанні статті.
3. Глотов В.И. Кластерная модель образования нитрида алюминия в нанореакторах оксида алюминия / В.И. Глотов, П.В. Деминский, Н.О. Суховий, И.В. Масол, В.И. Осинский //Электроника и связь. – 2011. – №4. – С. 40-44. Особистий внесок дисертанта: участь у виконанні досліджень, інтерпретації результатів та написанні статті.
4. Суховий (Ляхова) Н.О. Моделирование влияния темплетных размеров на дислокационность наноструктур при селективной эпитаксии III-нитридов // Электроника и связь. – 2011. – №3. – С.39. Особистий внесок дисертанта: теоретичний огляд стану та перспектив моделювання впливу темплетних розмірів на дислокаційність наноструктур, розробка математичної моделі з урахуванням темплетних параметрів, участь у виконанні досліджень,

інтерпретації результатів та написання статті.

5. Осинский В.И. Нанокарбидные процессы при МОС-эпитаксии III-нитридных структур / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2012 г. – №1. – Сс. 62–72. Особистий внесок дисертанта: теоретичний огляд стану та перспектив застосування нанокарбідів та експериментальне дослідження і визначення термодинамічних параметрів (температура, тиск) та прекурсорів, при яких реалізується самоформування консолідованих нанокарбідів.
6. Осинский В.И. Температурные и концентрационные свойства Si/A₃B₅ RGB источников света / В.И. Осинский, П.В. Демінський, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол, Н.О. Суховий // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2012. – №2 (24). – Сс. 50–57. Особистий внесок дисертанта: теоретичний аналіз, розробка моделі, виготовлення та експериментальне дослідження твердих розчинів In_{0,31}Ga_{0,69}N.
7. Осинский В.И. Спектры фотолюминесценции GaN/InGaN МКЯ на GaN / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, В.И. Глозов, Н.О. Суховий, О.С. Литвин, П.В. Деминский // Ученые записки физического факультета МГУ. – 2014. – №2. – Сс. 142304,1–4. Особистий внесок дисертанта: розробка базового безлітографічного технологічного маршруту передачі малюнку гексагональних нанопір темплету анодованого оксиду алюмінію на маску SiO₂ з можливістю здійснення контролю розмірів і розташування мало дефектних неполярних наногетероструктур III-нітридів та інтерпретація результатів.
8. Осинский В.И. Моделирование темплетных наноструктур / В.И. Осінський, В.І. Тимофєєв, Н.М. Ляхова, О.В. Семеновська, Н.О. Суховій, О.М. Фалєєва // Electronics and communications. – 2014 - № 5 (19). – Сс. 32-36. Особистий внесок дисертанта: постановка задачі і розрахунок впливу розузгодження ґраток наноструктур на умовно-бездислокаційний рельєф темплетних напівпровідникових наноутворень.

9. Osinsky V.I. Integration of LED/SC chips (matrix) in reverse mode with solar energy storage / V.I. Osinsky, I.V. Masol, I. Kh. Feldman, A.V. Diagilev, N.O. Sukhovii // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2016. V. 19, N 2. P. 215-219. Особистий внесок дисертанта: участь у інтерпретації результатів та написанні статті.
10. Osinsky V.I. Some technology aspects for quantum enestor through $A_{III}B_V$ multicomponent nanoepitaxy / V.I. Osinsky, I.V. Masol, N.N. Lyahova, N.O. Suhoviy, M.S. Onachenko, A.V. Osinsky // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2017. – V. 20, – № 2. – Pp. 254-258. Особистий внесок дисертанта: теоретичний огляд стану та перспектив застосування та проведення досліджень щодо нанокарбідних процесів при МOCVD-епітаксії III-нітридів на нанотемплетах сапфіру для шарів акумулювання енергії та використання InGaN/GaN КТ з контрольованим розташуванням в якості однофотонних джерел випромінювання для квантових обчислень.
11. Kachalova N. Photoluminescence of GaN/InGaN–multiple quantum wells formed on the GaN nanorods / N. Kachalova, V. Osinsky, N. Lyakhova, N. Sukhovi, A. Sushiy, V. Voitsekhovich, A. Mamuta, V. Khomenko // Photonics. - 2014. - №1(43). – Pp. 86-91. Особистий внесок дисертанта: розробка технологічних маршрутів для формування зразків GaN/InGaN МКЯ на «плоских» нанотемплетних шарах і на наностержнях нітриду галію для дослідження спектрів фотолюмінесценції.
12. Патент на корисну модель 66594 України МПК Н 01 L 33/00, МПК Н 01 L 21/00 Пристрій для епітаксійного вирощування напівпровідникових гетероструктур A_3B_5 / В.І. Осінський, Н.М. Ляхова, Н.О. Суховій; заявник та патентовласник / В.І. Осінський, Н.М. Ляхова, Н.О. Суховій. - № U201107598; заявн. 16.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с., рис. Особистий внесок дисертанта: обґрунтування наукової новизни та участь у розробці

газорозрядної комірки з алюмінієвими електродами, що забезпечують постачання складової сполуки AlN, а саме, алюмінію, завдяки алюмінієвим електродам газорозрядної комірки, що дозволяє позбутися небажаних домішок, зокрема вуглецю, із металоорганічних сполук та написання патенту.

13. Патент на корисну модель 66595 України МПК Н 01 L 33/26. Напівпровідникова гетероструктура / В.І. Осінський, Н.О. Суховій, П.В. Демінський, І.В. Масол; заявник та патентовласник В.І. Осінський, Н.О. Суховій, П.В. Демінський, І.В. Масол. - № U201107599; заявн. 16.06.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 2 с.: рис. Особистий внесок дисертанта: участь у обговоренні наукової новизни, розробка і дослідження базової напівпровідникової гетероструктури з нанотемплетами АОА і можливістю формування наногетероструктур III-нітридів (нанодротів, нанокілець та квантових точок).

14. Osinsky V. The Dependence of Si/AlIBV Light Source Photoluminescence Efficiency on Dynamic Displacements of Atoms in the Crystal Lattice / Osinsky V., Deminskyi P., Lyahova N., Suhoviy N., Honarmand H. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kiev. – 2014. – С. 171. Особистий внесок дисертанта: розробка і дослідження технології InGaN/GaN КТ для високоефективних світлодіодів на кремнії.

15. Timofeyev V. Simulation of Influence of Template Size on Misfit Dislocation in Nanostructures / Timofeyev V., Faleyeva E., Semenovskaya E., Andryushchenko A., Osinsky V, Lyahova N., Sukhovi N. // IEEE XXXIV International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kyiv. – 2014. – Р. 191. Особистий внесок дисертанта: розробка підходів до моделювання меж умовно-бездислокаційного рельєфу для GaN та GaAs наноструктур з нанотемплетами на AlN і Si підкладках, відповідно.

16. Sukhovii (Lyahova) N.O. Simulation of porous Al anodic oxide template for GaN Selective Epitaxy // International scientific conference Electronics and

Electronics and Nanotechnology. – Kyiv. – 2011. – P. 93. Дослідження і розробка підходів до моделювання зародкоутворення дефектів у наноструктурах з 3-вимірним обмеженням для епітаксійного вирощування GaN методом хлорид-гідридної епітаксії на Si(100) підкладці з АОА нанотемплатами.

17. Осинский В.И. Механизмы роста III-нитридов в самоорганизованных нанореакторах оксида алюминия / В.И. Осинский, Г.Г. Горох, П.В. Деминский, Н.Н. Ляхова, В.А. Лабунов, Н.О. Суховий (Ляхова) // Материалы 8-й Всероссийской конференции "Нитриды галлия, индия, алюминия - структуры и приборы". – С.-Петербург. – 2011. – Сс. 192–195. Особистий внесок дисертанта: участь у інтерпретації результатів та написанні статті.

18. Осинский В.И. Формирование Si/SiO₂/III-нитридных нанотемплетов / В.И. Осинский, Н.Н. Ляхова, И.В. Масол В.И. Глотов, Н.О. Суховий, О.С. Литвин / Тези доповіді 9-ї Всеросійської конференції "Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы". – МГУ – 2013. Особистий внесок дисертанта: Дослідження і розробка технології формування Si/SiO₂/III-нітридних нанотемплетів.

19. Osinsky V. From LED & LD to quantum processing for enestor through A₃B₅ multicomponent alloy nanoepitaxi / Osinsky V., Lyahova N., Sukhoviyy N. // 2017 IEEE 37 International Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – Kiev. – P.12 / 26 (oral session). Особистий внесок дисертанта: теоретичний огляд технологічних аспектів інтеграції Si-КМОН структур та InGaN/GaN КТ з контрольованим розташуванням, що дає змогу реалізувати джерела однофотонного випромінювання для квантових обчислень.