

УДК 621.315.592.2

Н.О. Ляхова

Моделювання впливу темплетних розмірів на дислокаційність наноструктур при селективній епітаксії III-нітридів

Розглянуто спрощену модель процесу зародження дефектів для оптимізації темплетних шарів наноструктур з тривимірним обмеженням. При використанні оптимізованих темплетних шарів пористого анодного оксиду алюмінію, сформованого на Si (100) підкладці, вирощено методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії шар нітриду галію, який виявився неполярним з $(11\bar{2}0)$ α -орієнтацією і малою анізотропією. Спектри мікро катодолюмінісценції вирощених плівок підтверджують низьку щільність дефектів упаковки.

Study of defect nucleation in three-dimensional confined nanoislands of templated nanostructures is reported. Contrasting to the case for thin epitaxial films, it is found that for nanostructures, below a certain critical lateral dimension, dislocation free structures of any thickness can be grown. GaN growth by the hydride vapor phase technique on (100) Si substrates masked by porous Al anodic oxide has been used. The grown GaN layer was non-polar with $(11\bar{2}0)$ α -orientation and showed small anisotropy.

Ключові слова: дислокації, наноструктури, GaN, селективна епітаксія, III - нітриди
Key words: dislocation, nanostructures, GaN, selective epitaxy, III – nitrides.

Вступ

Селективна епітаксія є одним з найбільш перспективних способів формування бездефектних мікро і наноструктур напівпровідників A_3B_5 на III – нітридах. Селективне вирощування наноструктур в порах темплетів (шаблонів) дозволяє здійснювати прецизійний контроль розмірів і задане шаблоном розташування квантових точок а також реалізувати механізми одержання бездефектних селективних монокристалічних областей, що раніше були розроблені для селективної епітаксії структур A_3B_5 у глибоких вікнах підкладок кремнію[1,2,3]. Темплетні параметри безпосередньо впливають на появу дефектів і, відповідно, на оптоелектронні властивості наноструктур [4,5].

Світлодіоди на основі III - нітридів при неполярній орієнтації [6,7] отримують все більше

уваги протягом останніх кількох років у зв'язку з можливістю позбутися квантово-розмірного ефекту Штарка [8,9]. Відсутність внутрішнього електричного поля в неполярних GaN світлодіодах [10,11] зумовлює переваги не тільки у підвищенні квантового виходу [12,13], а також у покращенні стабільності [14,15]. У зв'язку з цим винятковий інтерес являють перспективи створення світловипромінюючих елементів на основі неполярних III-нітридних матеріалів з використанням темплетних шарів.

Мета даної роботи полягала у дослідженні спрощеної моделі процесу зародження дефектів у наноструктурах з тривимірним обмеженням і з'ясуванні можливості вирощування бездефектного неполярного нітриду галію методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії на Si (100) підкладці з темплетом на основі шарів пористого аморфного оксиду Al_2O_3 , оптимізованим згідно цієї моделі.

Особливості дефектоутворення у тривимірних наноструктурах

Більшість епітаксійних методів характеризуються дислокаціями зміщення на границі розподілу з підкладкою, що обумовлені напруженням завдяки розузгодженню ґраток [16]. Для товщин плівки менше деякої критичної величини h_c , напруження можна вважати майже повністю пружним. Вище h_c релаксація напруження стає енергетично більш прийнятною завдяки появі дислокацій зміщення на границі розподілу плівка-підкладка. Для розрахунку h_c використовується класична формула Matthews–Blakeslee (MB):

$$p = 0, h \leq h_c, p \cong \left(\frac{\varepsilon^m}{|b|}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{h_c}{h}\right)^2, h > h_c \quad (1)$$

де p – щільність дислокацій на одиницю площі, b – вектор Бюргерса, h – товщина плівки, h_c – критична товщина, ε^m - розузгодження ґраток, $\varepsilon^m = 2(a_f - a_s) / (a_f + a_s)$, де a_f , a_s – параметри ґраток плівки і підкладки відповідно. Формула (1) підходить тільки для тонких плівок, де напруження приблизно однорідні.

Для тривимірних (3D) наноструктур вираз (1) повинен бути адекватно модифікований відповід-

но включенню, як змінних станів напруження структури, яка стає дуже неоднорідною, так і дислокаційної енергетики у обмеженому об'ємі. До того ж на відміну від двовимірних (2D) [17,18] систем при тривимірному обмеженні наноструктур головний акцент має бути сконцентрований на наступному:

- зміні напружень у 3D наноструктурах, порівняно з тонкими плівками або 2D випадком;
- впливі обмежень в усіх напрямках на щільність дислокацій порівняно з випадком тонкої плівки. Геометрія наноструктур зображена на рис. 1.

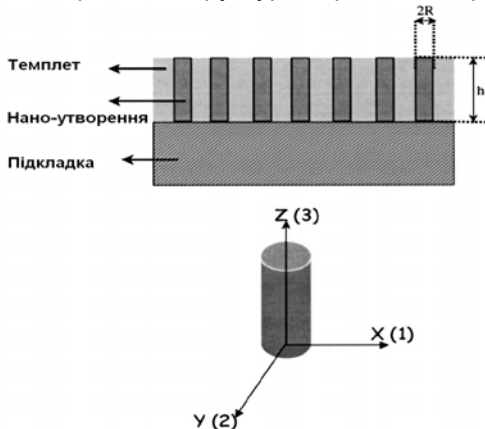


Рис. 1. Схематичне зображення геометрії наноструктур

Наноострівці акомодують неузгодження графок, і поява поодиноких дислокацій стає можливою тільки тоді, коли це енергетично вигідно. Припустимо, що поодинока дислокація з'являється вздовж границі розподілу плівка-підкладка. Зміна енергії при введенні поодинокі дислокації вздовж осі z може бути представлена наступним чином:

$$\Delta W = E_d - \int_0^h \sigma_{1j}(x) b_j dz \quad (2)$$

де E_d – власна енергія дислокації, σ - тензор напружень, b_j - j-та компонента вектора Бюргерса. Рівняння (2) може бути переписане у термінах середніх значень пружності [19] (просторове усереднення відносно координати z):

$$\Delta W = E_d - h \bar{\sigma}_{1j}(x) b_j \quad (3)$$

де верхня риска означає просторове усереднення по Z координаті. Зародження дислокацій енергетично несприятливе для $\Delta W > 0$, а для $\Delta W < 0$, енергія системи знижується, і дислокація, якщо утворилась, залишається стабільною.

Розрахунок напружень у тривимірних наноструктурах

Припустимо, що зароджування дислокацій має місце вздовж границі розподілу [0,0,z]. Так як середні напруження найбільші у центрі, таке припу-

щення приводить до того, що розрахована щільність дислокацій буде дещо вищою за реальну.

Дослідження напружень у 2D – структурах [20] базувалося 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 розузгоджених наноструктурах. Середне напруження у [0,0,z] напрямку записується як:

$$\langle \sigma_{11} \rangle = g \left(\frac{h}{R} \right) \sigma^{\text{thin film}} = k \epsilon^m g \left(\frac{h}{R} \right) \quad (4a)$$

де k біаксіальний модуль, $[k = 2\mu(1+\nu)/(1 - \nu)]$, μ – стала Лейма, ν - коефіцієнт Пуассона:

$$g \left(\frac{h}{R} \right) = \frac{1}{\alpha(h/R)} \left(1 - e^{-\alpha(h/R)} \right) \quad (4b).$$

Функція g(h/R) підбирається емпірично. Класична пружність не залежить від розмірів, і таким чином g(h/R) залежить тільки від співвідношення (h/R) [21]. Коефіцієнт α залежить переважно від матеріалу наноструктур та підкладки, менше від їх коефіцієнтів Пуасона. Зрозуміло, що коли $h/R \rightarrow 0$, $g(h/R) \rightarrow 1$, відповідно напруження у виразі (4a) прямує до напруження класичної тонкої плівки ($k \epsilon^m$). Для чисельного дослідження напруженого стану в наноострівках використовувалась комерційно доступна програма кінцевих елементів ABAQUS. Функція g(h/R) розраховується при числовому усередненні напруження вздовж осі z (рис.2).

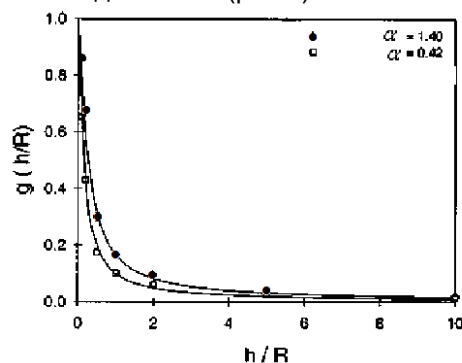


Рис. 2. Емпірична функція g(h/R), • $\alpha = 1,4$; □ $\alpha = 0,42$.

На відміну від плівкового випадку, тобто $h/R \rightarrow 0$, власна енергія дислокації змінюється в обмеженому діапазоні. Адаптуючи 2D - вирази з робіт Аткінсона [22] для 3D – наноструктур, маємо

$$E_d = E_{d,\infty} + \sum_{n=1}^{\infty} E_I(4Rn) - E_I[(2n - 1)2R] \quad (5)$$

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:

$$E_I [d] = \frac{\mu b_1^2}{4\pi(1-\nu)} (\ln(4a^2 + 1) + 4a^2 \frac{4a^2 + 3}{(4a^2 + 1)^2}) + \frac{\mu b_2^2}{4\pi(1-\nu)} (\ln(4a^2 + 1) - 4a^2 \frac{12a^2 + 1}{(4a^2 + 1)^2}) + \frac{\mu b_3^2}{4\pi} \ln(4a^2 + 1) \quad (6)$$

де $a = h/d$, d – відстань між уявними дислокаціями. Стосовно краєвих дислокацій, враховуються тільки ті, що паралельні границі розподілу. Необмежена послідовність у виразі (5) збігається швидко і може бути ефективно апроксимована. Підставляючи (5) у (3), можна визначити критичну товщину h_c для зароджування дислокації:

$$h_c(R) = \frac{E_d(h_c/R)}{kb\varepsilon^m g(h_c/R)} \quad (7)$$

Це рівняння має бути вирішено само узгоджено. При цьому напруга, викликана неузгодженістю послаблюється усереднено. Після перегрупування виразу (7), маємо:

$$\varepsilon^m - \sqrt{\rho(h/R, h)} |b| = \frac{E_d h/R}{k h b g(h/R)}$$

$$\rho(h/R, h) = \left(\frac{\varepsilon^m}{b}\right)^2 (1 - P_d P_s \frac{h_c}{h})^2 \quad (8)$$

де P_d і P_s – безрозмірні параметри,

$$P_d = \frac{E_d(h/R)}{E_d(h_c/R)},$$

$$P_s = \frac{g(h_c/R)}{g(h/R)} \quad (9)$$

Для 3D наноструктур рівняння (8) заміняє класичну MB формулу. Обидва параметри P_d і $P_s \rightarrow 1$, якщо $h/R \rightarrow 0$, і таким чином (8) вироджується у класичну формулу для тонкої плівки. Проте для кінцевих значень h/R вираз (8) дає зменшення щільності дислокацій.

Окреслення умовно бездислокаційного рельєфу (рис. 3) будуються на основі рівняння (7) в залежності від розмірів nanoострівця (радіус циліндра R , висота h) і ступеню неузгодження ґраток. Для великих радіусів nanoострівців криві бездислокаційного рельєфу асимптотично сходяться до вирішення граничної тонкої плівки. Тим не менш, для малих радіусів острівців спостерігається знач-

не відхилення від 2D тонкої плівки. Нижче критичного радіуса, R_c , криві бездислокаційного рельєфу домінуються тривимірними розмірними ефектами. Менше критичного радіуса R_c бездислокаційні nano острівці можуть бути вирощені при будь-якій товщині, на відміну від тонко плівкового варіанту, де критична товщина згідно MB – критерію становить всього декілька нанометрів. При великому радіусі nanoострівців крива бездислокаційного рельєфу асимптотично наближається до тонкоплівкового граничного рішення. Проте, для малих радіусів nano утворень картина відрізняється від двовимірної тонкої плівки. Фактично, при радіусах, R_c , менших за критичний, криві бездислокаційного рельєфу домінуються тривимірними обмежувальними ефектами.

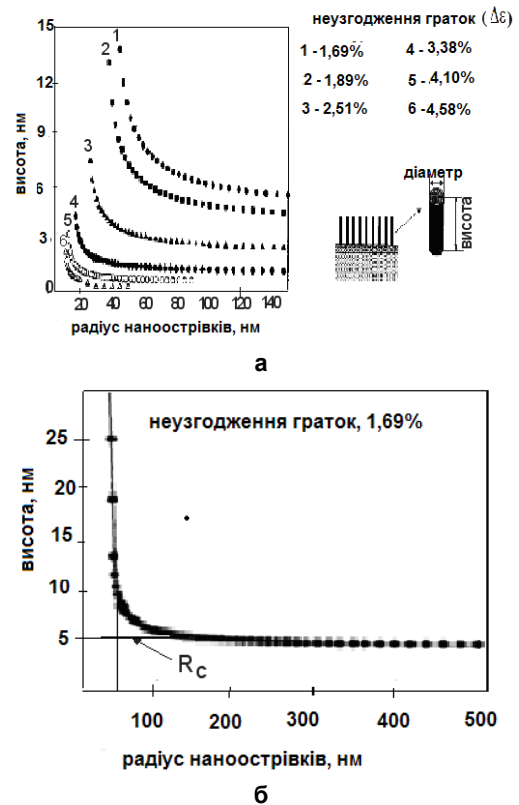


Рис. 3. Криві умовно бездислокаційного рельєфу для визначення оптимальні розмірів темплетних параметрів (радіус R і висота h): а) при різних ступенях неузгодження ґраток; б) при $\Delta\varepsilon=1.69\%$, критичний радіус R_c

З'ясування можливості вирощування бездефектного неполярного нітриду галію при селективній епітаксії.

В якості основного технологічного підходу селективного епітаксійного росту запропоновано застосовувати хлорид-гідридну газофазну епітаксію, процес проводився в потоці аміаку при температурі 1000°C протягом 2 годин (потік азоту - 60л/годин, HCl - 60л/годин, температура джерела галію становила 870°C) [23].

На рис. 4 представлено ПЕМ-зображення сформованого на $n-Si(100)$ підкладці ($\rho=10\text{мксм}$), темплету, що утворювався у напиленому шарі алюмінію товщиною 1,5мкм, анодування якого проводилося в 0,1М розчині щавлевої кислоти при напрузі 66 В. Процес анодування був наступний: (1) анодування протягом 30хв; (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 рентгено-структурного аналізу і спектроскопії комбінаційного розсіювання було встановлено, що темплетний шар є анізотропним без явних слідів гідроксильних груп і кислотних радикалів.

Орієнтація епітаксійного $\alpha-GaN$ шару, вирощеного в оптимізованому темплеті (рис.5), визначалась $\Theta/2\Theta$ скануванням, а якість шару по результатам значення напівширини рентгенівської лінії, що становила 400-600". На рис.4 представлено ПЕМ-зображення розрізу шару анодованого оксиду алюмінію з епітаксійними наноструктурами нітриду галію в оптимізованих порах Al_2O_3 .

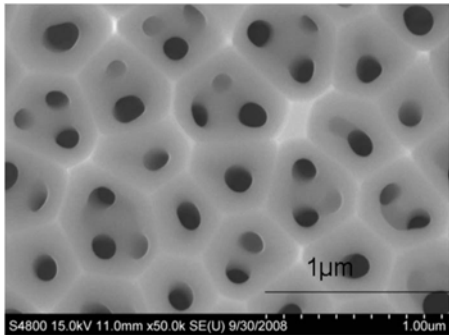


Рис. 4. Темплетний шар поруватого анодного оксиду алюмінію (ПЕМ-зображення)

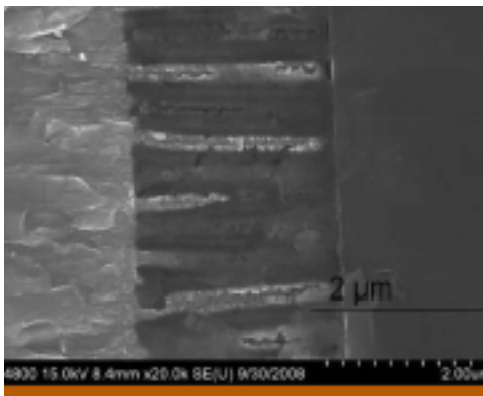


Рис.5. Зображення розрізу шару темплету анодованого оксиду алюмінію з епітаксійно вирощеними наноструктурами нітриду галію в оптимізованих порах.

Висока щільність дислокацій та структурних дефектів у шарах $\alpha-GaN$ на сьогодні є головною перешкодою для створення ефективних світлодіодів на таких структурах. Для того, щоб мі-

німізувати густину структурних дефектів пропонують різні технологічні підходи, наприклад, епітаксійний ріст на спеціально сформованих нітрид-галієвих темплетях або застосування проміжного буферного шару із супергратками типу $AlGaN/GaN$ [24]. В результаті значення напівширини двокристалічної рентгенівської лінії знижуються до 300-700", що майже співвимірно з нашими результатами. Слід зауважити, що типові значення напівширини рентгенівської лінії для суцільних шарів $\alpha-GaN$, вирощених по традиційній МОС-гідридній технології на сапфірі, складають близько 1° , що в кілька разів вище від випадку, коли дифракційна площина паралельна m -напрямку в порівнянні з $[0001]$ c -напрямком.

Висновки

Розглянута спрощена математична модель для вивчення зародкоутворення дислокацій в наноструктурах, в якій розглянуто лише крайові дислокації (усі інші типи відкидалися) і дислокаційні реакції також ігнорувалися. Представлений розрахунок щільності дислокацій для тривимірної геометрії. При критичних розмірах нанотемплетів бездислокаційні наноструктури III-нітридів можуть бути сформовані на підкладках при високому ступені неузгодження ґраток. Окреслено підхід до визначення оптимальних розмірів наноструктур для вирощування нітриду галію методом хлорид-гідридної газозазної епітаксії на $(100) Si$ – кремнієвих підкладках, маскованих темплетом поруватого оксиду алюмінію. З'ясована можливість вирощування бездефектного неполярного нітриду галію у таких структурах. Одержаний шар GaN виявився неполярним, з $(11\bar{2}0)$ а-орієнтацією. Відповідні режими селективного епітаксійного росту для ефективного заповнення пор Al_2O_3 нітридом галію дозволили отримати наноструктури GaN у порах анодованого оксиду алюмінію, що характеризуються монокристалічністю з низькою щільністю дислокацій на підкладках $n-Si(100)$.

Література

1. Osinsky V. Katsapov T.M., Tyavlovskaya E.A. Structural perfection of selective GaAs regions in Si-substrate windows //Phys. Stat. Sol. (a) – 1984 –v.82, №2, – p.174 -177.
2. Осинский В.И., Олексенко П.Ф., Палагин А.В., Вербицкий В.Г. и др. Проблемы интеграции структур гетерозлектроники с кремниевыми ИС.// Технология и конструирование в электронной аппаратуре.- 1999, №1,- С. 3 – 17.

3. *Осінський В.І.,* Лабунів В.А., Горох Г.Г., Ляхова Н.М., Ляхова Н.О., Соловей Д.В. Темплетні шари для наноструктур Si/A3B5 // *Електроніка і зв'язь, тематический випуск «Проблеми електроніки»*. - 2008.- №1- 2.- С. 76-90.
4. *Chichibu, T.* Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura. Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures// *Appl. Phys. Lett.* – 1996. - v. 69, №6, - P. 4188.
5. *Nakamura, Y.* Kawakami, M. Funato, S. Fujita, and S. Nakamura. Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm // *Appl. Phys. Lett.* – 1997 –v.70,- P.981.
6. *T. Detchprohm,* M. Zhu, Y. Li, Y. Xia, C. Wetzel, E. A. Preble, L. Liu, T. Paskova, and D. Hanser. Green light emitting diodes on a-plane GaN bulk substrates// *Appl. Phys. Lett.*- 2008 – v.92 - №24 – P.1109.
7. *S.-M. Hwang,* Y. G. Seo, K. H. Baik, I.-S. Cho, J. H. Baek, S. Jung, T. G. Kim, and M. Cho. Demonstration of nonpolar a-plane InGaN/GaN light emitting diode on r-plane sapphire substrate// *Appl. Phys. Lett.* – 2009 – v.95 -№7 – P.1101.
8. *P. Waltereit,* O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes// *Nature.* – 2000 – v.406, P.865–868.
9. *A. Chakraborty,* B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. Denbaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra. Demonstration of Nonpolar m-Plane InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Free-Standing m-Plane GaN Substrates// *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2005 – v.44 -№5 – P. L173–L175.
10. *M. Funato,* M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi, and T. Mukai. Blue, Green, and Amber InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar {11-22} GaN Bulk Substrates// *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2006 – v.45 - №26 – P.L659–L662.
11. *B. Neubert,* T. Wunderer, P. Bruckner, F. Scholz, M. Feneberg, F. Lipski, M. Schirra, and K. Thonke. Semipolar GaN/GaN LEDs with more than 1 mW optical output power// *J. Cryst. Growth.* – 2007 –v.298 – P.706–709.
12. *M. Schmidt,* K.-C. Kim, H. Sato, N. Fellows, H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. High Power and High External Efficiency m-Plane InGaN Light Emitting Diodes// *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2007 - V.46 - №7 - P.L126–L128.
13. *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. Improved electroluminescence on nonpolar m-plane InGaN/GaN quantum wells LEDs// *Phys. Status Solidi.* - 2007 – №1. - P.125–127.
14. *H. Masui,* S. Nakamura, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra. Nonpolar and Semipolar III-Nitride Light-Emitting Diodes: Achievements and Challenges// *IEEE Trans. Electron. Dev.* -2010- v.57 - №1 - P.88–100.
15. *S.-M. Hwang,* Y. G. Seo, K. H. Baik, I.-S. Cho, J. H. Baek, S. Jung, T. G. Kim, and M. Cho. Demonstration of nonpolar a-plane InGaN/GaN light emitting diode on r-plane sapphire substrate// *Appl. Phys. Lett.* – 2009 –v.95 -№7 – P.071101.
16. *L. B. Freund.* Formation of misfit dislocations// *MRS Bull.* -1992 - №17 – P.52.
17. *I. A. Ovid'ko.* Interfaces and misfit defects in nanostructured and polycrystalline films// *Rev. Adv. Mater. Sci.*- 2000 - №1 –P.6.
18. *A.D. Andreev,* J. R. Downes, D. A. Faux, and E. P. O'Reilly. Strain distributions in quantum dots of arbitrary shape//*J. Appl. Phys.* – 1999 – v.86 – P.297.
19. *A. Atkinson,* K. Pinardi, and S. C. Jain. STABILITY OF DISLOCATIONS IN EPITAXIALLY STRAINED SEMICONDUCTOR STRIPE FILMS// *Semicond. Sci. Technol.*- 1996 – v.11 – P.1271.
20. *A. Atkinson,* et al. Strain, dislocations, and critical dimensions of laterally small lattice mismatched semiconductor layers // *J. Appl. Phys.* – 1995. - vol.77. - №5. – P.1907.
21. *A. Alizadeh.* et al. Template wide band-gap nanostructures // *J. Appl. Phys.* – 2004 –v.95. - №12. – P.297.
22. *A. Atkinson* and S. C. Jain. The energy of finite systems of misfit dislocations in epitaxial strained layers//*J. Appl. Phys.* – 1992 - V.72 – P.2242;
23. *Polyakov A. Y.,* Markov A. V. , Mezheny M. V. , Govorkov A. V., Pavlov V. F., Yugova T. G., Osinsky V. I., Gorokh G. G., Lyahova N. N., Mityukhlyayev V. B., and Pearton S. J. Nonpolar GaN grown on Si by hydride vapor phase epitaxy using anodized // // *Applied physics letters.* – 2009. – № 94. – C. 022114–022114-3.
24. *J.S. Cho,* Q. Sun, I.-H. Lee, T.-S. Ko, C. D. Jerino, J. Han, B. H. Hong, H.K. Cho, and S. Wang. Nonpolar a-plane structures// *Appl. Phys. Lett.*- 2008. – v.93 – №11 - P.1904.