

Н. О. Суховій¹, Н. М. Ляхова¹, І. В. Масол², В. І. Осінський¹

¹ДП «Науково-дослідний інститут мікроприладів»

НТК «Інститут монокристалів» НАН України

вул. Північно-Сирецька, 3, 04136 Київ, Україна

²ПрАТ «Компанія Росток»

бул. Вацлава Гавела, 4, 03067 Київ, Україна

Дослідження застосувань нанотекстурованого сапфіру як темплету при МOCVD-гетероепітаксії ІІІ-нітридів

Розглянуто придатність нанотемплетів текстурованого сапфіру в процесі МOCVD ІІІ-нітридів щодо застосування в GaN-фотодіодах ультрафіолетового (УФ) діапазону і для шарів акумулювання енергії. Визначено термодинамічні параметри (температура, тиск) і прекурсори в процесі МOCVD для утворення нанотемплетів текстурованого сапфіру з радіусом нанопор (<10 нм) для формування низькодефектних гетероепітаксійних шарів ІІІ-нітридів. Зокрема, для епітаксійних шарів р-GaN засвідчено низьку щільність проростаючих дислокацій ($\sim 5 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$) і продемонстровано, що УФ-GaN-фотодіоди Шоткі на таких нанотемплетах мали більш крутий довгохвильовий (375–475 нм) край нормованої фоточутливості порівняно з фотодіодами без них. Проаналізовано придатність таких нанотемплетів для шарів акумулювання енергії, зокрема, для формування шарів низькодефектного нітриду бору, в які інкапсулюється графен, для виготовлення суперконденсаторів, а також для формування нанокарбідів і консолідованих фаз AlCN або BCN в МOCVD-реакторі в потоці триметилу алюмінію або триетилу бору відповідно, на поверхні таких нанотемплетів.

Ключові слова: ІІІ-нітриди, темплет, текстурований сапфір, МOCVD, щільність дислокацій, малодфектність, фотодіод.

Вступ

ІІІ-нітриди, як відомо, мають високу термічну, хімічну та радіаційну стійкість завдяки сильному зв'язку між азотом і атомами ІІІ групи, через що є ідеально придатними для інтегральних схем космічного, біологічного та військового призначення, де традиційний кремній не підходить [1–3]. Для вирощування структур ІІІ-нітридів все ще недоступні за низькою ціною ІІІ-нітридні та SiC-підкладки великих розмірів, тому застосовуються підкладки сапфіру, що теж мають висо-

ку термічну, хімічну та радіаційну стійкість. Як відомо, гетероепітаксійні шари III-нітридів на підкладках сапфіру звичайно мають високу щільність дислокацій (10^9 – 10^{10} см⁻²) завдяки ґрунтовній розбіжності постійних кристалічних ґраток і коефіцієнтів термічного розширення сапфіру та III-нітридів, що призводить до істотних пружних деформацій у гетероепітаксійних структурах, сприяючи безвипромінювальній рекомбінації, розсіюванню носіїв, утворенню шляхів струмів витоку тощо, чим і викликана потреба у наявності оптимальних темплетно-буферних шарів узгодження кристалографічних решіток. Суцільні буферні шари дозволяють зменшити щільність дислокацій у 2–3 рази, що недостатньо для надійної роботи електронних приладів. Епітаксійне бокове зарощування (ELOG — epitaxial lateral overgrowth) знижує щільність дислокацій до 10^7 см⁻², але це тривалий високо затратний процес [4]. Задача ефективного зменшення щільності дислокацій гетероепітаксійних структур остаточно не вирішена, і пошук оптимальних темплетно-буферних шарів узгодження для суміщення сапфіру з гетероструктурами нітридів III групи щодо різних застосувань продовжується. Темплетом будемо називати шар, що не є суцільним, на поверхні епітаксійного росту, якщо він хімічно зв'язаний з цією поверхнею, сприяє зародкоутворенню під час росту нового епітаксійного шару в певних місцях вихідної поверхні, зумовлюючи зменшення числа дефектів [5–7]. У даній роботі буде розглянуто застосування нанотемплетів текстурованого сапфіру при MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition — газозфазне осадження з використанням металоорганічних сполук) гетероепітаксії III-нітридів для фотодіодів ультрафіолетового (УФ) діапазону та для шарів акумулювання енергії.

Нанотемплети текстурованого сапфіру для УФ фотодіодів

Для формування оптимальних нанотемплетів, що зумовлюють малодфектність наступних гетероепітаксійних шарів, як було встановлено в ході досліджень спрощеної моделі процесу зародження дефектів [6, 7], при радіусах нанопір, менших за критичний, R_c , бездислокаційність може бути досягнута за будь-якої їхньої глибини (на відміну від тонкоплівкового варіанту, коли критична товщина, що забезпечує напруженість і бездислокаційність шару, строго обмежена, згідно критерію Мес'юс-Блекеслі).

У процесі досліджень і відпрацювання режимів MOCVD-епітаксії III-нітридів на підкладках сапфіру нами було виявлено, що при обробці поверхні сапфіру в потоці аміаку при певних режимах (установка MOCVD EQUIP, горизонтальний реактор, температура 1050 °С, тиск 20 мбар, протягом 20 хвилин [8]) утворюються нанопори радіусом $R_c < 10$ нм. На одержаних таким чином нанотемплетях текстурованого сапфіру було сформовано структури УФ-фотоприймачів (рис. 1). Щільність дислокацій, що є центрами безвипромінювальної рекомбінації для шарів p-GaN, визначалася на базі дифузійної довжини нерівноважних носіїв, дефініція якої проводилася на растровому електронному мікроскопі (JSM-IC845 фірма «JEOL», Японія) методом струмів, індукованих електронним променем. На рис. 1,а представлено блок-схему для вимірювання наведеного струму в технологічній структурі GaN p-i-n-фотодіода (рис. 1,б), по торцю якої проводилося сканування електронним променем і фіксувалося значення наведеного струму I .

У результаті, на базі отриманої залежності наведеного струму I , від координати на поверхні торця технологічної структури здійснювався розрахунок дифузійної довжини нерівноважних носіїв за формулою

$$I = I_0 e^{-\frac{x}{L_d}},$$

де I_0 — максимальний струм на досліджуваному відрізку поверхні; x — відстань по торцю; L_d — дифузійна довжина нерівноважних носіїв.

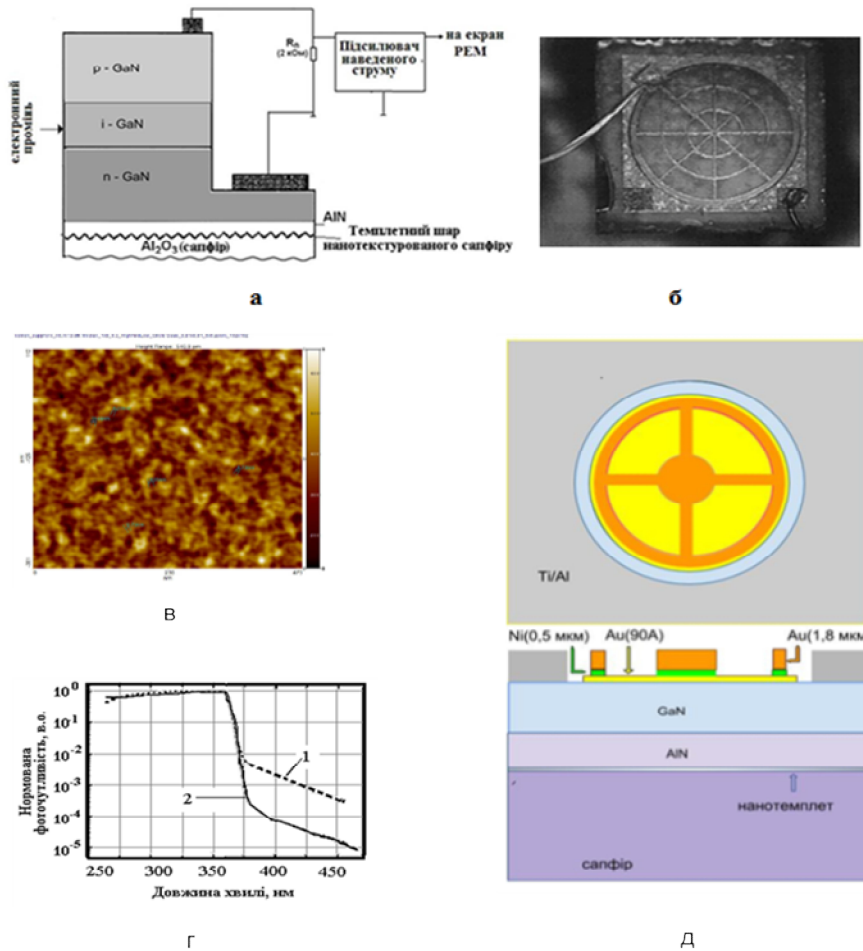


Рис. 1. Результати досліджень GaN фотодіодів з використанням темплетних шарів нанотекстурованого сапфіру: а) блок-схема вимірювання наведеного струму в технологічній структурі p-i-n-GaN-фотодіода з темплетним шаром нанотекстурованого сапфіру; б) фото p-i-n-GaN-фотодіода з електричними виводами; в) АСМ-зображення нанотемплету текстурованого сапфіру (пори $R_c < 10$ нм); г) нормована фоточутливість GaN-фотодіодів з бар'єром Шоткі (1 — без нанотемплету текстурованого сапфіру, 2 — з нанотемплетом текстурованого сапфіру); д) схематичне зображення GaN-фотодіода з бар'єром Шоткі з нанотемплетом текстурованого сапфіру

Розрахована ефективна дифузійна довжина нерівноважних носіїв епітаксійного шару p-GaN становить $L_d \approx 3,0$ мкм, що в межах модифікованої моделі [9, 10] відповідає щільності дислокацій проростання $\sim 5 \times 10^6$ см⁻² (рис. 2,а) і внутрішньому квантовому виходу ~ 70 % (рис. 2,б).

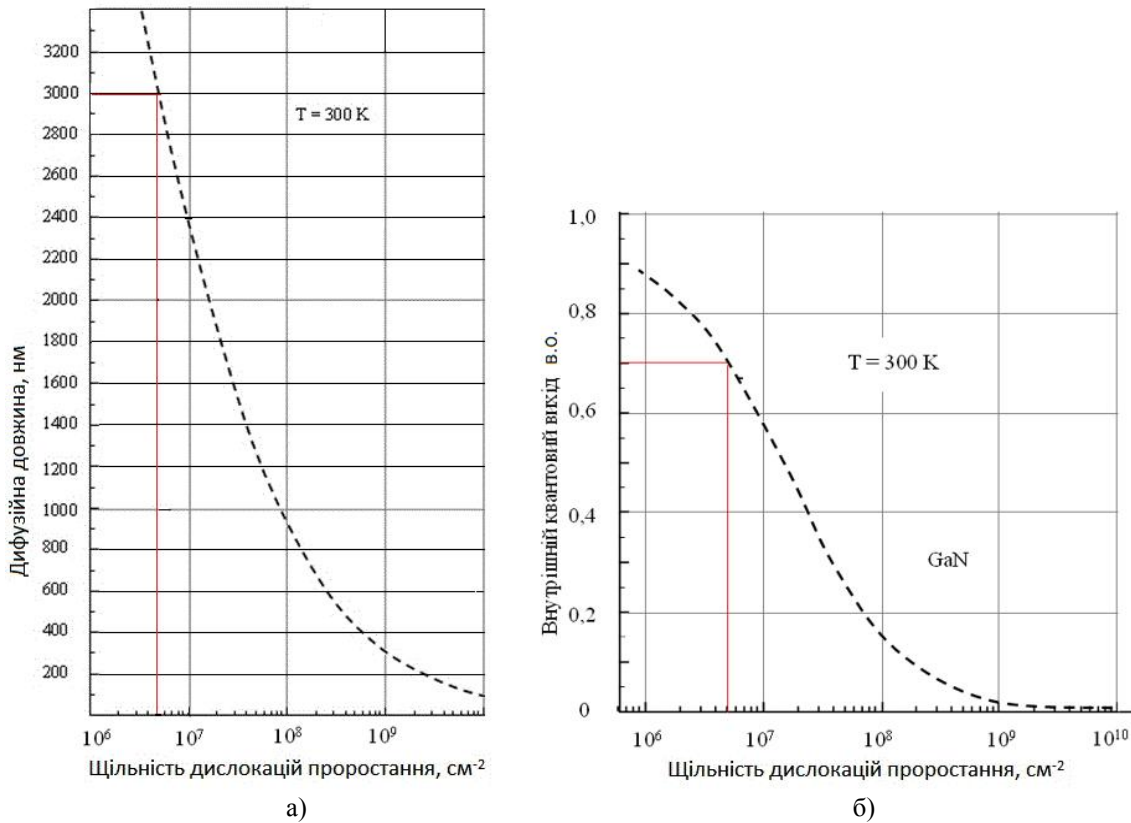


Рис. 2. Результати розрахунків ефективною дифузійною довжини (а) нерівноважних носіїв епітаксійного шару р-GaN і внутрішнього квантового виходу (б) від щільності дислокацій пространня на основі вимірювань наведеного струму

У процесі дослідження вимірювалася нормована фоточутливість (рис. 1,з) GaN-фотодіодів з бар'єром Шоткі, з темплетним шаром нанотекстурованого сапфіру (рис. 1,д) і без нього. Як джерело монохроматичного випромінювання використовували спектрофотометр СФ-26 з дейтерієвою лампою ДДС-30 (в області спектра 200–450 нм) і лампу розжарювання (340–1100 нм). Фотострум вимірювали за допомогою високочутливого цифрового електрометра без подачі зміщення на фотодіод.

Результати досліджень показали, що для GaN-діодів з бар'єром Шоткі з використанням темплетних шарів нанотекстурованого сапфіру довгохвильовий край (375–475 нм) нормованої фоточутливості (рис. 1,з) 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.

Застосування нанотемплетів текстурованого сапфіру при МOCVD- гетероепітаксії для шарів акумулювання енергії

Як перспективні елементи накопичення енергії від сонячних елементів для енесторів можуть розглядатися суперконденсатори [11, 12]. Порівняно з батарея-

ми 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 та ідентифікації нових систем графеноподібних 2D-матеріалів з високою діелектричною проникністю (і, отже, ємністю). Експерименти та розрахунки показали, що в багатьох тонких плівках матеріалів з високою діелектричною проникністю (наприклад, SrTiO_3) значення ємності зменшуються зі зменшенням товщини [13, 14]. У той же час експериментально та теоретично показано, що відносна діелектрична проникність тонких плівок гексагонального нітриду бору (h-BN) може бути майже в 2 рази вище порівняно з об'ємним нітридом бору [15]. Експериментально також було продемонстровано збільшення діелектричної проникності плівок h-BN у різних структурних поєднаннях з графеном. Було виявлено значне (більш ніж 100 %) збільшення ємності при товщині ~ 5 нм порівняно з класичною формулою.

Завдяки своїм дивовижним властивостям графен як і раніше представляє великий інтерес уже більш ніж десять років після його експериментального відкриття [16]. На жаль, взаємодія графену з підкладкою, значно погіршує його транспортні властивості. Поверхнєве розсіювання від заряджених домішок зменшує рухливість [17, 18]. Найбільш успішним підходом, що згладжує ці ефекти, було використання тонкого буферного шару Ван дер Вальса, такого як h-BN [19, 20], що зберігає рухливість графену до значень, близьких до теоретичних. З доступних матеріалів Ван дер Вальса h-BN є одним з найбільш підходящих ізолюючих матеріалів і завдяки своїм діелектричними властивостям (які можна порівняти з SiO_2 [21]), високій енергії поверхневих оптичних фононів (169 eV) [22] і атомарно гладкій поверхні, він є найбільш успішним і широко використовуваним матеріалом для збереження та захисту власних властивостей графену [23–25]. Плівки h-BN, вирощені безпосередньо на ізоляційних підкладках, не вимагають перенесення для формування приладу. Зростання h-BN на сапфірі дає збільшення в 2 рази польової рухливості графену порівняно з графеном на SiO_2/Si [26]. Таким чином, поворотним кроком для матеріалізації таких можливостей при виготовленні суперконденсаторів стає інкапсуляція графену в гексагональний нітрид бору (h-BN) (рис. 3), що сформований на нанотемплетатах текстурованого сапфіру, які спроможні забезпечити низьку щільність дефектів.

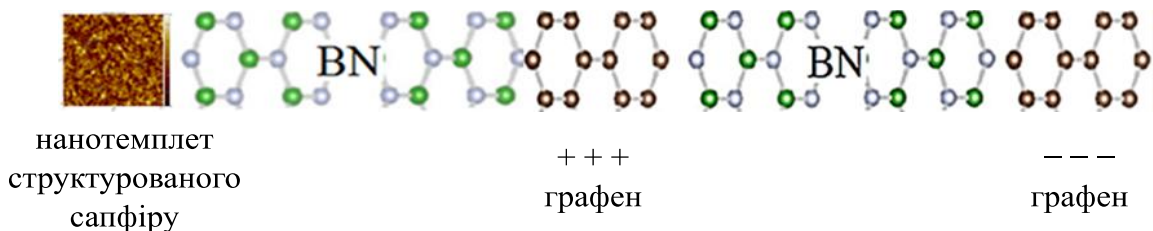


Рис. 3. Шари акумуляції енергії на нанотемплетатах текстурованого сапфіру з графеном, інкапсульованим у гексагональний нітрид бору (h-BN) для суперконденсатора

У плані досліджень нанотемплетів текстурованого сапфіру в процесі MOCVD-гетероепітаксії III-нітридів (AlN , BN) [8, 11] експериментально визначені термодинамічні параметри (температура, тиск) і прекурсори, при яких утворюються нанопори з радіусом $R_c < 10$ нм (потрапляння в область кривої умовно бездис-

локаційного рельєфу спрощеної моделі процесу зародження дефектів при ступенях невідповідності кристалічних ґраток $>5\%$), що дає можливість формуванню малодислокаційних гетероепітаксійних шарів, зокрема, h-BN, з наступним формуванням шару графену, а також утворенню консолідованих нанокарбідів, інкапсульованих в атомну структуру карбонітриду алюмінію або бору для шарів акумулюючої енергії (рис. 4).

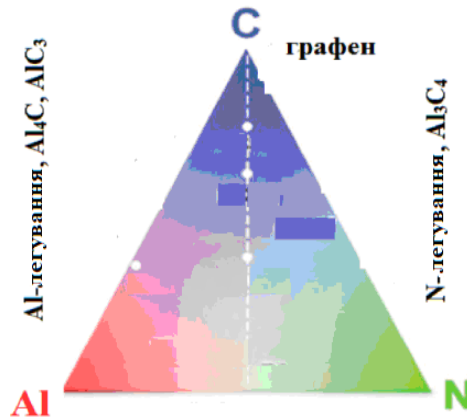


Рис. 4. Ілюстрація можливості формування консолідованих шарів графену і фаз AlCN (BCN) у реакторі MOCVD-епітаксії у потоці TMA (TEB) на поверхні нанотекстурованого сапфіру

Нанокарбонітриди також мають потенційні можливості застосування в енергетичних пристроях, таких як суперконденсатори, паливні елементи та батареї. Бор, вуглець і азот теж можуть бути атомарно змішані з утворенням різних напівпровідникових гексагональних шарів з різною стехіометрією [27]. До цих пір нам відомо тільки одну спробу експериментального синтезу графеноподібних AlN шарів із використанням (111) Ag-підкладки [28]. Очевидно, що діелектричні або напівпровідникові підкладки, більш перспективні для застосування в інтегральній електроніці, ніж метали. Авторами за різних умов гетероепітаксійного росту AlN досліджувалися нанотемплети текстурованого сапфіру, на якому вперше отримано аномально високу електропровідність з напівпровідниковим характером температурної залежності [8]. Це може бути викликано самоформуванням шестигранників графену, утворенням шестигранників гексагональної решітки нітриду алюмінію або карбонітриду.

У процесі дослідження встановлено активуючий вплив температурної обробки поверхні сапфіру в потоці аміаку при подальшому формуванні на нанотекстурованому сапфірі нанокарбідних структур у потоці триметилу алюмінію, TMA (або триетилу бору, TEB). У діапазоні температур $T = 250\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ піроліз TMA (TEB) спричиняє нанокарбідизацію сапфіру й утворення різних варіантів нанокарбідів у нанопорах текстурованого сапфіру та на поверхні, про що свідчить поява аномальної електропровідності з напівпровідниковим характером температурної залежності поверхневої плівки. Для експериментів з вимірювання температурних залежностей опорів отриманої нами плівки нанокарбідизованого сапфіру використовувалася тестова структура та камера тепла-холоду МІНІ САБЗІРО МС-71 Табай (Японія).

Отриманий нанокарбідизований сапфір може бути сукупністю консолідованих утворень графену і фаз подібних Al_4C_3 (B_4C_3) та AlCN (BCN) (рис. 4). Таким чином, експериментально визначено термодинамічні параметри MOCVD-епітаксії (температура, тиск), при яких реалізується самоформування консолідованих нанокарбідів, інкапсульованих в атомну структуру карбонітриду алюмінію (або бору).

Висновки

Для нанотемплетів текстурованого сапфіру в процесі MOCVD-гетероепітаксії III-нітридів (AlN, BN) на основі експериментально визначених термодинамічних параметрів отримано нанопори радіусом $R_c < 10$ нм, на яких показано можливість формування малодислокаційних гетероепітаксійних шарів (щільності дислокацій проростання $\sim 5 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$) і запропоновано наступні можливі застосування:

— виготовлення GaN-фотодіодів Шоткі ультрафіолетового діапазону з крутішим довгохвильовим (375–475 нм) краєм нормованої фоточутливості в цьому діапазоні порівняно з фотодіодами без нанотемплетів, що дозволяє фіксувати УФ-випромінювання без спеціальних оптичних фільтрів;

— отримання суперконденсаторів на основі сформованого на нанотемплетях текстурованого сапфіру шарів малodefектного гексагонального нітриду бору (h-BN), в який інкапсулюється графен;

— формування нанокарбідів і консолідованих фаз AlCN і BCN в MOCVD-реакторі в потоці TMA і TEB відповідно на поверхні нанотемплетів текстурованого сапфіру для шарів акумуляції енергії.

1. Yoon S.F., Li X.B., Kong M.Y. Some properties of gallium nitride films grown on (0 0 0 1) oriented sapphire substrates by gas source molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 1997. Vol. 180. P. 27–33.

2. Extreme Environments Technologies for Future Space Science Missions/In Kolawa E. editor. National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, 2007.

3. Miller R.A., Cruden B.A., Martinez R., Senesky D.G. In situ ultraviolet shock radiance measurements using GaN-on-sapphire photodetectors. *Review of Scientific Instruments*. 2017. Vol. 11(88). P. 115004.

4. Beaumont B., Vennéguès P., Gibart P. Epitaxial lateral overgrowth of GaN. *Physica status solidi (b)*. 2001. Vol. 227. N 1. P. 1–43.

5. Осинский В.И., Лабунов П.В., Горох Г.Г., Ляхова Н.О., Соловей Д.В. Темплетні шари для наногетероструктур Si/A3B5. *Електроніка і зв'язь. Тематический выпуск «Проблеми електроніки»*. 2008. № 1–2. (Ч. 1). С. 70–75.

6. Ляхова Н.О. Моделювання впливу темплетних розмірів на дислокаційність наноструктур при селективній епітаксії III-нітридів. *Електроніка і зв'язь*. 2011. № 3. С. 39–43.

7. Lyahova N.O. Simulation of porous Al anodic oxide template for GaN Selective Epitaxy. International scientific conference Electronics and Electronics and Nanotechnology. Kyiv. 2011. С. 93.

8. Осинский В.И., Ляхова Н.Н., Масол И.В., Суховий Н.О. Нанокарбидные процессы при MOC-эпитаксии III-нитридных структур. *Опτικο-електронні інформаційно-енергетичні технології*. 2012. № 1. С. 62–72.

9. Karpov S., Yu N. et al., Dislocation effect on light emission efficiency in gallium nitride. *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81. N 81. P. 4721–4723.

10. Chernyak L., Osinsky A., Temkin H., Yang J.W., Chen Q., Asif Khan M. Electron beam induced current measurements of minority carrier diffusion length in gallium nitride. *Applied physics letters*. 1996. Vol. 69. N 17. P. 2531–2533.

11. Osinsky V.I., Masol I.V., Lyahova N.N., Suhoviy N.O., Onachenko M.S., Osinsky A.V. Some technology aspects for quantum enestor through AIII₂BV multicomponent nanoepitaxy. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2017. Vol. 20. N 2. P. 254–258.
12. Osinsky V.I., Masol I.V., Feldman I.Kh., Diagilev, A.V., Sukhovii N.O. Integration of LED/SC chips (matrix) in reverse mode with solar energy storage. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2016. Vol. 19. N 2. P. 215–219.
13. Stengel M., Spaldin N.A. Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors. *Nature*. 2006. Vol. 443. N 7112. P. 679–682.
14. Saad M.M., Baxter P., Bowman R.M., Gregg J.M., Morrison F.D., Scott J.F. Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Vol. 16. N 41. P. L451.
15. Shi G., HanlumuYang Y., Liu Z., Gong Y., Gao W., Li B., Kono J., Lou J., Vajtai R., Sharma P., Ajayan P.M. Boron nitride-graphene nanocapacitor and the origins of anomalous size-dependent increase of capacitance. *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. N 4. P. 1739–1744.
16. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005. N 438. P. 197–200.
17. Chen J.H., Jang C., Xiao S., Ishigami M., Fuhrer M. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*. 2008. N 3. P. 206–209.
18. Fratini S., Guinea F. Substrate-limited electron dynamics in graphene. *Phys. Rev. B*. 2008. N 77. P. 195415.
19. Dean C.R., Young A.F., Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S., Watanabe K., Taniguchi T., Kim P., Shepard K.L, Hone J. Boron nitride substrates for high quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*. 2010. Vol. 5. P. 722–726.
20. Mayorov A.S., Gorbachev R.V., Morozov S.V., Britnell L., Jalil R., Ponomarenko L.A., Blake P., Novoselov K.S., Watanabe K., Taniguchi T., Geim A.K. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett.* 2011. N 11. P. 2396–2399.
21. Lee G.H., Yu Y.J., Lee C., Dean C., Shepard K.L., Kim P., Hone J. Electron tunneling through atomically flat and ultrathin hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*. 2011. N 99. P. 243114.
22. Serrano J., Bosak A., Arenal R., Krisch M., Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H., Rubio A., Wirtz L. Vibrational Properties of Hexagonal Boron Nitride: Inelastic X-Ray Scattering and Ab Initio Calculations. *Phys. Rev. Lett.* 2007. N 98. P. 095503.
23. Geim A.K. & Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures. *Nature*. 2013. N 499. P. 419–425.
24. Wang H., Taychatanapat T., Hsu A., Watanabe K., Taniguchi T., Jarillo-Herrero P., Palacios T. BN/Graphene/BN Transistors for RF Applications. *IEEE Electron Device Lett.* 2011. N 32. P. 1209–1211.
25. Zomer P.J., Dash S.P., Tombros N. & Van Wees B.J. A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*. 2011. N 99. P. 232104.
26. Jang A.R., Hong S., Hyun C., Yoon S.I., Kim G., Jeong H.Y., Shin T.J., Park S.O., Wong K., Kwak S.K., Park N., Yu K., Choi E., Mishchenko A., Withers F., Novoselov K.S., Lim H., Shin H.S. Wafer-Scale and Wrinkle-Free Epitaxial Growth of Single-Oriented Multilayer Hexagonal Boron Nitride on Sapphire. *Nano Lett.* 2016. N 16. P. 3360–3366.
27. Wend-Sieh Z., Nasreen G. Chopra, Cherrey K., Gronskey R. Synthesis of B_xC_yN_z nanotubes. *Phys. Rev. B*. 1995. N 51. P. 11229–11232.
28. Tsipas P., Kassavetis S., Tsoutsou D., Xenogiannopoulou E., Golias E., Giamini S.A., Grazianetti C. Chiappe D, Molle A., Fanciulli M., Dimoulas A. Evidence for graphite-like hexagonal AlN nanosheets epitaxially grown on single crystal Ag(111). *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 103. N. 25. P. 251605.

Надійшла до редакції 31.08.2018