

На правах рукописи



Дворецкая Лилия Николаевна

**Теоретическое и экспериментальное исследование микросферной  
фотолитографии на подложках кремния для селективной эпитаксии  
полупроводниковых структур**

Специальность: 1.3.2 (01.04.01)  
Приборы и методы экспериментальной физики

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук».

**Научный руководитель:**

Мухин Иван Сергеевич

Доктор физико-математических наук, профессор, и.о. директора Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского Политехнического университета Петра Великого (СПбПУ).

**Официальные оппоненты:**

1. д.ф.-м.н., директор, заведующий лабораторией молекулярно-пучковой эпитаксии полупроводниковых гетероструктур отдела физики полупроводников Института физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН).

Новиков Алексей Витальевич

2. к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории нанооптики и плазмоники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московского физико-технического института (национального исследовательского университета)» (МФТИ).

Целиков Глеб Игоревич

**Ведущая организация:**

Национальный исследовательский технологический университет НИТУ «МИСИС».

**Защита состоится 28 октября 2022 г. в 12:00 ч.** на заседании диссертационного совета 24.1.029.01 на базе ИАП РАН по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.31-33, лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН по тому же адресу и на сайте в сети Интернет:

Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по адресу: 190103, Санкт-Петербург, а/я 207, Институт аналитического приборостроения РАН.

Автореферат разослан

«\_\_»

2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д. ф.-м. н.

А.Л. Буляница

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Одной из проблем, стоящих на пути развития современной микроэлектроники и информационных технологий, является интеграция полупроводниковых соединений III-V группы и кремния, позволяющая объединить возможности кремниевой интегральной технологии и оптоэлектронных приборов на базе гетероструктур соединений III-V группы [1,2]. Прямое формирование эпитаксиальных гетероструктур соединений III-V группы на кремнии затруднено образованием структурных дефектов из-за рассогласования постоянных кристаллических решеток полупроводниковых слоев и подложки [3]. Одним из способов решения проблемы образования дислокаций и других структурных дефектов в синтезируемых полупроводниковых материалах является переход к селективному росту трёхмерных кристаллических структур, например массивов нитевидных нанокристаллов (ННК). В данном случае механические напряжения в синтезируемой полупроводниковой гетероструктуре, возникающие в результате рассогласования решёток, эффективно релаксируют на боковых гранях нанокристалла, что позволяет выращивать материал высокого кристаллического качества и добиваться хороших оптоэлектронных характеристик [4]. В связи с этим особый интерес вызывают методы селективной эпитаксии с использованием ростовой текстурированной маски (например, слоя SiO<sub>x</sub> на поверхности Si пластин) с упорядоченным массивом отверстий субмикронного диаметра для синтеза массивов ННК с заданной поверхностной морфологией. При создании оптоэлектронных приборов на основе упорядоченных массивов ННК, помимо проекционной и электронной литографии, альтернативным методом, обеспечивающим формирование подобных структур, является фотолитография по микросферическим линзам. Метод микросферной фотолитографии позволяет воспроизводимо формировать гексагональные массивы наноструктур на подложках большой площади [5]. При этом размеры наноструктур определяются длиной волны источника экспонирования (например, в области ультрафиолета (УФ) или глубокого УФ (ГУФ)) и могут быть менее 100 нм, что является достаточным для многих оптоэлектронных приложений, в том числе для создания текстурированных подложек для селективной эпитаксии.

В данной работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, направленных на оптимизацию процесса микросферной фотолитографии для

получения однородных массивов наноструктур с требуемыми размерами. Для демонстрации технологических возможностей развиваемого метода микросферной фотолитографии проведено текстурирование ростовых  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  подложек для последующего селективного синтеза наноструктур III-V группы. С помощью постростовых технологий созданы свето- и фотодиодные структуры на основе ННК  $p\text{-GaN}/i\text{-InGaN}/n\text{-GaN}$  и ННК InAs.

### **Цель и задачи**

Целью исследования являлось теоретическое описание и экспериментальное исследование процесса фотолитографии через плотноупакованный массив микросферических линз на подложках с высоким показателем преломления и развитие экспериментальных методов формирования текстурированной маски на кремниевых пластинах для эпитаксиального синтеза упорядоченных массивов наноструктур.

### **Задачи работы:**

1. Теоретическое описание процесса микросферной фотолитографии на подложках с высоким показателем преломления.
2. Развитие метода микросферной фотолитографии на кремнии, используя источники УФ и ГУФ излучения.
3. Формирование текстурированной маски на кремниевых пластинах для селективного эпитаксиального синтеза упорядоченных массивов наноструктур: GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs.
4. Исследование свето- и фотодиодных структур на базе систем материалов GaN/InGaN и InAs, синтезированных на подложке кремния с текстурированной маской из оксида кремния.

### **Научная новизна**

1. Впервые разработана модель для численного анализа процесса микросферной фотолитографии с учетом нелинейных особенностей фоторезиста, таких как обесцвечивание красителя резиста и диффузия активированных химических связей резиста при последующей термической обработке.
2. Впервые показано, что использование неионогенного поверхностно-активного вещества неонол в концентрации 1:300 на поверхности резиста при нанесении водного коллоидного раствора кварцевых микросфер позволило увеличить адгезию и сформировать

на поверхности резиста гексагональный массив микросфер без негативного влияния на дальнейший процесс фотолитографии.

3. На основании разработанной модели впервые определена зависимость диаметра сфокусированного пятна под микросферной от толщины фоторезиста (в диапазоне от 100 до 500 нм) и дозы экспонирования.

4. Используя источник излучения  $N_2$  плазмы, впервые достигнуто разрешение экспонированного пятна 110 нм ( $\pm 5$  нм) в слое метакрилатного резиста толщиной 170 нм ( $\pm 20$  нм) на Si.

5. Используя метод микросферной фотолитографии, плазмохимического и жидкостного травления и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), были синтезированы гексагонально-упорядоченные массивы наноструктур GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs на поверхности SiOx/Si(111) с контролируемой поверхностной плотностью и морфологией.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Определён минимальный диаметр микросфер для применения их в процессе фотолитографии при длине волны экспонирования 365 нм.

2. Проведено численное моделирование процессов микросферной фотолитографии с учетом интерференции сфокусированной и отраженной от кремниевой подложки волн и нелинейных особенностей фоторезиста, обеспечивающее предсказание технологических параметров процесса экспонирования. Результаты численного расчета согласуются с экспериментом.

3. На основании разработанной модели определена зависимость диаметра сфокусированного пятна под микросферой от толщины слоя фоторезиста (в диапазоне от 100 до 500 нм) и дозы экспонирования, что может быть использовано при фотолитографии, обеспечивающей создание наноструктур с заданной формой.

4. Проведено исследование влияния неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) неонол на формирование монослойного упорядоченного массива микросфер на поверхности фоторезиста и влияние ПАВ на процесс фотолитографии, что позволило увеличить адгезию микросфер к гидрофобной поверхности резиста.

5. Проведено исследование влияния подложек с ростовой маской на синтез упорядоченных наноструктур III-V группы на кремнии.

6. Продемонстрированы светоизлучающие диоды на основе НК системы материалов GaN/InGaN, синтезированные на текстурированных подложках SiOx/Si(111). На базе НК

InAs созданы фотодиодные структуры, демонстрирующие низкое значение темнового тока, а также чувствительность в области ближнего инфракрасного (ИК) диапазона длин волн.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Численное моделирование системы, состоящей из гексагонально-упакованного монослойного массива микросфер, расположенного на слое фоторезиста на подложке кремния, с учетом нелинейного поглощения света фоторезистом, позволяет определить размер области экспонирования в зависимости от толщины фоторезиста, диаметра микросфер и дозы экспонирования.

2. Модификация поверхности фоторезистов неионогенным поверхностно-активным веществом (неонол в концентрации водного раствора 1:300) увеличивает адгезию кварцевых микросферических линз, позволяя осаждать из водного раствора плотноупакованные монослои микросфер, не оказывая влияния на дальнейшие технологические процессы фотолитографии.

3. Экспонирование метакрилатного резиста толщиной 170 нм ( $\pm 20$  нм) через монослойный массив микросфер диаметром 1,5 мкм ( $\pm 0,02$  мкм) излучением азотной плазмы, позволяет воспроизводимо создавать на поверхности Si пластин с оксидным слоем наноструктуры из резиста с минимальными латеральными размерами 110 нм ( $\pm 5$  нм).

4. Комбинация методов микросферной фотолитографии, плазмохимического и жидкостного травления позволяет текстурировать ростовую маску SiO<sub>x</sub> на поверхности подложек Si, обеспечивая возможность селективного эпитаксиального формирования гексагонально-упорядоченных массивов наноструктур III-V группы (GaP, InAs, GaN, GaN/InGaN) в отверстиях ростовой маски.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в разработке новой модели для численного анализа процесса микросферной фотолитографии с учетом нелинейных особенностей фоторезиста, таких как обесцвечивание красителя резиста и диффузия активированных химических связей резиста при последующей термической обработке; подготовке подложек к селективному синтезу массивов НК GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии, включая проведение микросферной фотолитографии, жидкостного и плазмохимического травления масочного слоя, а также исследование влияния температуры роста на морфологию синтезированных НК; создание экспериментальных образцов упорядоченных массивов НК и измерение вольт-амперных характеристик GaN/InGaN и

InAs структур. Все результаты, вошедшие в диссертационную работу, и интерпретация теоретических и экспериментальных данных проведена лично автором или при его непосредственном участии, совместно с соавторами.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность научных достижений обеспечивается использованием апробированных программных пакетов для проведения численного моделирования с выбором корректных с физической точки зрения граничных условий и размеров пространственных и временных сеток разбиения в методе конечных элементов, обеспечивающих сходимость численного решения систем уравнений. Расчетные данные согласуются с экспериментальными, воспроизводимыми для серии образцов. По полученным экспериментальным данным была проведена статистическая обработка.

Результаты диссертационной работы опубликованы в журналах, входящих в базы данных цитирования ВАК, РИНЦ, Scopus и WoS, в том числе в журналах первого квартиля, а также представлены на международных и всероссийских конференциях:

3rd/4th/5th/6th International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2017/2018/2019", март-апрель 2017-2019 гг. Санкт-Петербург, Россия.

26 International symposium "Nanostructures: Physics and Technology", июнь 2018г., Минск, Белоруссия.

XIV Российская конференция по физике полупроводников ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, сентябрь 2019 г., Новосибирск, Россия.

19 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, ноябрь 2017-2018 гг., Санкт-Петербург, Россия.

Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники, ФОТОНИКА 2021, ИФП СО РАН им. А.В.Ржанова, октябрь 2021 г., Новосибирск, Россия.

### **Публикации**

Основное содержание диссертации опубликовано в 9 научных работах в изданиях, индексируемых Web of Science или Scopus и соответствующих требованиям ВАК.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформированы цели и задачи диссертационной работы, дана оценка её научной и практической значимости.

**Первая глава работы** «Текстурирование поверхности ростовых подложек для селективной эпитаксии полупроводниковых структур» содержит обзор литературы по эпитаксиальному синтезу полупроводниковых наноструктур с использованием текстурированной подложки. Также описаны методы литографии для формирования фотомаски и подробно рассмотрены теоретические и экспериментальные аспекты метода микросферной фотолитографии.

**Во второй главе** «Теоретическое и экспериментальное исследование процесса фотолитографии по микросферическим линзам на подложках кремния» представлены собственные результаты по численному расчёту фокусирования падающей плоской электромагнитной (э/м) волны на одиночную сферу в вакууме с использованием теории рассеяния Ми, при длине волны экспонирования 365 нм. Также представлено моделирование распространения э/м волны через систему, состоящую из гексагонально-упакованного монослойного массива микросфер, расположенного на слое фоторезиста на подложке кремния, что позволяет предсказать оптимальные технологические параметры процесса экспонирования.

Для того чтобы теоретически определить оптимальный диапазон размеров сферических частиц, обеспечивающих высокое пространственное разрешение при фотолитографии, было проведено моделирование фокусировки падающей плоской волны одиночной сферой в вакууме с помощью теории рассеяния Ми. В расчёте использовалось значение падающей длины волны 365 нм. При анализе фокусировки падающего излучения диаметр кварцевой сферы варьировался в диапазоне от 10 нм до 200 мкм.

При формировании рисунка фотомаски важным параметром является контраст, т.е. соотношение максимального и минимального значения дозы экспонированного резиста. Для фенолформальдегидного резиста, свойства которого представлены на рисунке 1а, минимальный контраст, необходимый для создания микрорисунка в резисте, составляет порядка 11,4 [6]. С помощью моделирования в программе Scattlay была получена зависимость контраста от диаметра микросферы (красная пунктирная кривая на рисунке 1б). Контраст ( $C$ ) в данном случае является наиболее важной характеристикой в процессе микросферной литографии и определяется отношением максимальной  $I_{max}$  интенсивности к

минимальной  $I_{min}$ , вычисляемый в области под сферой:  $C = \frac{I_{max}}{I_{min}}$  (рисунок 1б). Таким образом,

сферы с диаметром более 300 нм характеризуются большим контрастом и могут быть применимы для процесса фотолитографии при длине волны 365 нм. Синей кривой на рисунке 1б показана зависимость усиления излучения ( $K$ ) от диаметра частицы, вычисленная



с помощью соотношения  $K = \frac{I_{max}}{I_{inp}}$ , где  $I_{inp}$  — интенсивность падающего излучения. Кривая усиления показывает, на сколько необходимо скорректировать дозу экспонирования в эксперименте для достижения оптимальных размеров структур из резиста при фотолитографии.

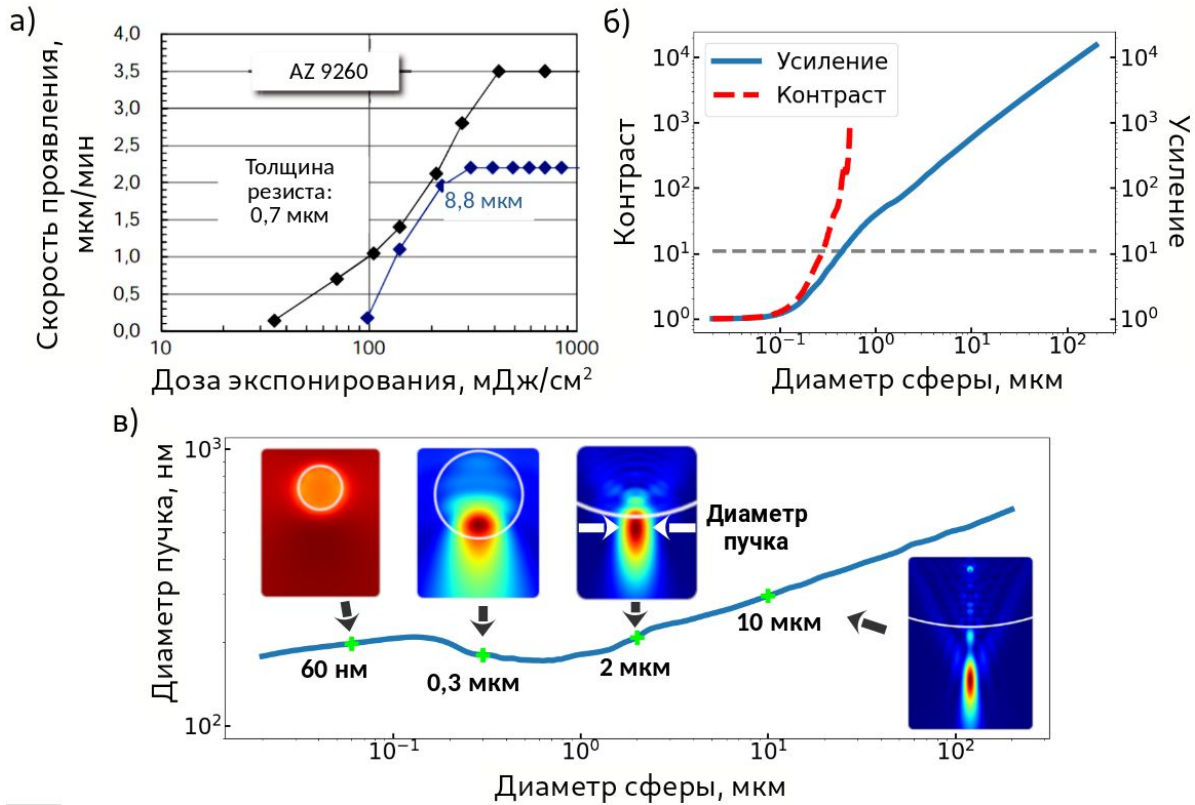


Рисунок 1 — Зависимости скорости проявления позитивного фоторезиста AZ 9260 толщиной 0,7 мкм и 8,8 мкм от дозы экспонирования [ ] (а), расчетные зависимости контраста и усиления от диаметра сферы (в вакууме) (б), расчетная зависимость диаметра сфокусированного пучка от диаметра сферы. Вставки показывают распределение электромагнитного поля для разных диаметров микросфер (в).

Другой важной характеристикой сфокусированного пучка является его размер и его пространственное положение относительно центра микросферы. Для определения размера сфокусированного пучка рассматривалось сечение интенсивности излучения в горизонтальной плоскости непосредственно под сферой, которое описывалось функцией Гаусса:  $I = I_{max} \cdot e^{-\frac{x^2}{x_0^2}}$ , где  $2 \cdot x_0$  — диаметр пучка.

Значение диаметра определялось на уровне 1/e от максимальной интенсивности сечения (показано на вставке к рисунку 1в). Таким образом, определена зависимость

диаметра сфокусированного пучка от размера одиночной сферой в вакууме в диапазоне диаметров сферы от 10 нм до 200 мкм, что даёт представление о размере и форме сфокусированного пучка. Показано, что с уменьшением диаметра сферы уменьшается размер сфокусированного пучка.

При переходе к моделированию реальной оптической системы было учтено влияние массива сфер на процесс распространения света, добавлены фоточувствительный слой – резист из группы фенолформальдегидов и подложка кремния, из-за наличия которой возникают интерференционные максимумы вследствие взаимодействия сфокусированной и отражённой волн. Расчёт был проведен с помощью программного пакета для численного моделирования Comsol Multiphysics. Была создана модель для численного анализа процесса микросферной фотолитографии с учётом нелинейных фотохимических особенностей фоторезиста, таких как: обесцвечивание и диффузия активированных химических связей резиста при термической обработке, позволяющая определять границы проявляемой области резиста, что является важным параметром при проведении фотолитографии [7,8]. Для диаметров сфер  $D_{sph}$  0,6 и 1,5 мкм и двух значений длин волн 365 (рисунок 2) и 405 нм были получены карты размера сфокусированного пучка (усредненные в поперечном сечении) от дозы экспонирования и толщины резиста в диапазоне от 100 до 500 нм.

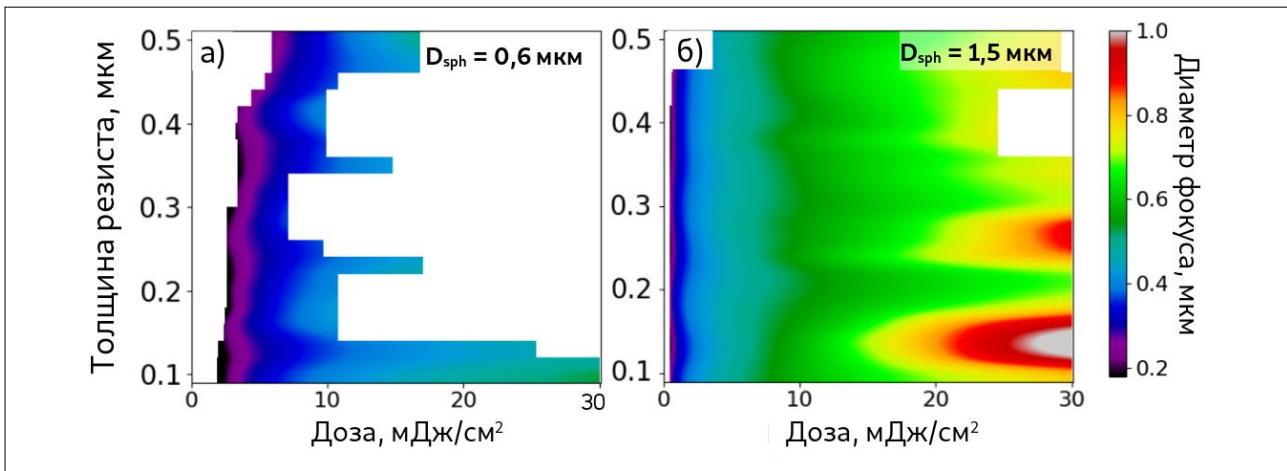


Рисунок 2 — Зависимость дозы экспозиции от толщины фоторезиста, цветом показан размер сфокусированного пятна, при длине волны 365 нм, для массивов микросфер с диаметром:  $D_{sph} = 1,5$  мкм (а),  $D_{sph} = 0,6$  мкм (б).

На рисунке 2 видно, что сферы с диаметром 0,6 мкм имеют узкий диапазон доз, при которых может формироваться рисунок фотомаски в результате экспонирования фоторезиста, по сравнению со случаем использования сфер с  $D_{sph} = 1,5$  мкм, вследствие

низкого контраста, что соответствует результатам расчёта резонансов Ми от одиночной сферы в вакууме.

Проведенный численный расчёт экспериментальной системы позволяет предсказать оптимальные технологические параметры процесса экспонирования, обеспечивающие создание наноструктур с требуемой формой.

**В третьей главе** «Развитие метода микросферной фотолитографии на кремнии» представлены технологические аспекты проведения микросферной фотолитографии, соответствие экспериментальных и теоретических данных, используя длину волны источника экспонирования 365 нм. Также продемонстрированы экспериментальные результаты проведения микросферной фотолитография с использованием длин волн менее 365 нм.

Осаждение кварцевых микросфер на поверхность фоторезиста производилось методом центрифугирования, при этом гидрофобные свойства резиста и полярные свойства микросфер препятствует формированию плотноупакованного массива сфер на поверхности резиста. Для минимизации указанного эффекта поверхность фоторезиста гидрофилизировалась за счет использования тонкого слоя неионогенного ПАВ неонол АФ 9-12 в концентрации 1:300, нанесенного на поверхность резиста перед осаждением микросфер. Такой подход обеспечивал формирование плотноупакованных массивов сфер без негативного влияния на резист. При этом, для получения упорядоченного монослойного массива микросфер на поверхности фоторезиста, покрытого ПАВ, подбиралось оптимальное соотношение значений времени и скорости центрифугирования водной суспензии микросфер.

Также были приведены экспериментальные исследования по выявлению влияния размера микросфер и дозы экспонирования на размер получаемых литографических структур и стабильность процесса литографии. На рисунке 3 синей и розовой кривыми показаны расчетные зависимости диаметра формируемых структур от дозы экспонирования для сфер диаметром  $D_{sph} = 1,5$  мкм и 0,6 мкм, соответственно. Символами показаны экспериментальные данные, а именно средний размер отверстий в резисте, усредненный по профилю в поперечном сечении. Отрезки соответствуют стандартному отклонению размеров отверстий от среднего размера. Было показано, что результаты моделирования подтверждаются экспериментальными данными экспонирования фоторезиста AZMIR701 толщиной  $H_{res} = 340$  нм ( $\pm 20$  нм) на длине волны 365 нм по маске из кварцевых микросфер диаметром 0,6 и 1,5 мкм.

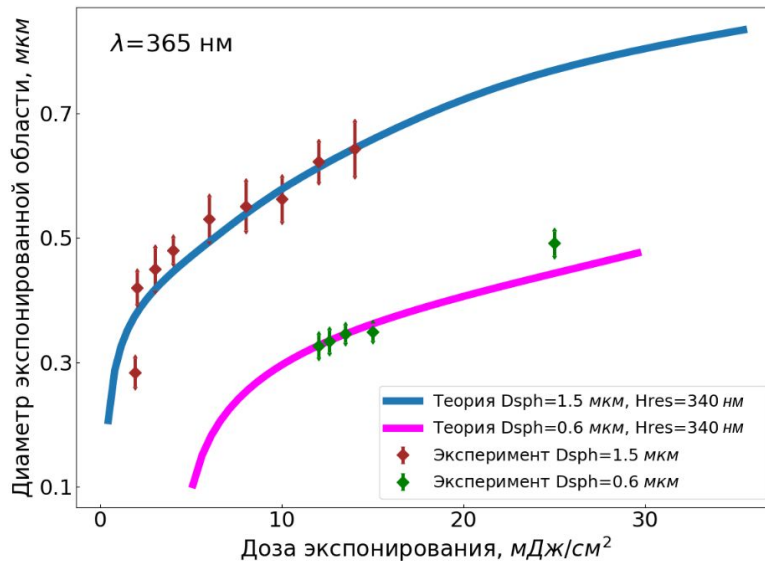


Рисунок 3 — Зависимости размера отверстий в фоторезисте от дозы экспонирования, рассчитанные для  $H_{res} = 340$  нм,  $\lambda = 365$  нм и  $D_{sph} = 1,5$  и  $0,6$  мкм (синяя и розовая кривые, соответственно), символами показаны экспериментальные данные.

При экспонировании сфер с диаметром 1,5 мкм, при толщине фоторезиста 340 нм ( $\pm 20$  нм), можно воспроизводимо формировать структуры в форме отверстий размером от 350 до 600 нм. При этом диапазон размеров формируемых структур из резиста для сфер с диаметром  $D_{sph} = 0,6$  мкм уже, чем при использовании сфер с большим диаметром, т. к. появление боковых максимумов, возникающих из-за переотражения сфокусированной и отраженной от подложки волн, приводит к разрушению рисунка после проявления резиста.

Использование эксимерных лазеров и других оптических источников, работающих в ГУФ диапазоне длин волн, позволяет уменьшить размеры формируемых фоторезистных структур. Было проведено экспонирование серии образцов с помощью импульсного KrF лазера  $\lambda = 248$  нм с энергией 20 мДж/см². В результате литографии в слое метакрилатного резиста (PMMA) на поверхности кремниевой пластины были сформированы упорядоченные массивы отверстий. Диаметр отверстий составлял 200 нм (см. изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рисунке 4а).

Также, для проведения экспонирования на длинах волн менее 248 нм использовался источник  $N_2$  плазмы. Селективность излучения  $N_2$  плазмы была достигнута с помощью резиста PMMA (фоточувствительность которого находится на длин волн меньше 240 нм). Можно отметить, что диаметр структур, сформированных в PMMA, уменьшился до 110 нм (рисунок 4б), что является рекордным значением размера элемента из резиста на подложке кремния без применения антиотражающих покрытий.

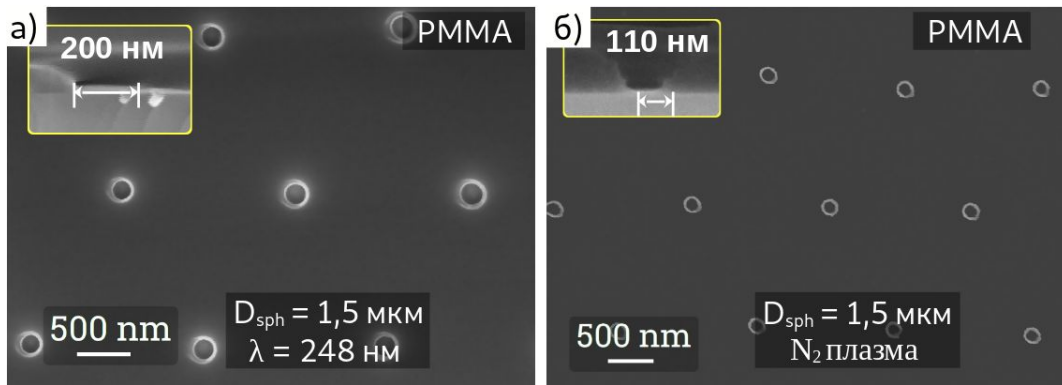


Рисунок 4 — СЭМ изображения экспонированных резиста PMMA через массив микросфер диаметром  $D_{sph} = 1,5$  мкм: при  $\lambda = 248$  нм (а), при экспонировании азотной плазмой (б). На вставках приведено сечение отверстия в резисте.

Таким образом было показано, что экспонирование резиста PMMA толщиной 200 нм ( $\pm 20$  нм) через массив микросфер диаметром 1,5 мкм с использованием источника  $N_2$  плазмы позволяет воспроизводимо создавать на поверхности кремниевых пластин наноструктуры из резиста с минимальными латеральными размерами порядка 110 нм ( $\pm 5$  нм).

**Четвёртая глава** «Создание ростовой маски для селективного синтеза наноструктур материалов III-V группы» посвящена созданию текстурированной маски  $SiO_x/Si$  для последующего эпитаксиального синтеза гексагонально-упорядоченных массивов нанокристаллов GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs методом МПЭ. Продемонстрированы свето- и фотодиодные структуры на основе НК системы материалов GaN/InGaN и InAs.

Для селективного синтеза полупроводниковых материалов III-V группы использовались кремниевые пластины с ориентацией (111). Для получения слоя оксида кремния ( $SiO_x$ ), выступающего в качестве маски на поверхности Si, использовался метод плазмохимического газофазного осаждения (ПХГФО). Помимо этого был использован метод термического прокисления кремния в кислородсодержащей атмосфере ( $O_2/N_2$ ). С помощью данных методов были созданы масочные слои толщиной 50 нм.

Текстурирование слоя оксида кремния проводилось с помощью метода микросферной фотолитографии. Экспонирование фоторезиста проводилось источником излучения  $\lambda = 365$  нм при использовании микросфер диаметром 1,5 мкм. Сформированная маска из фоторезиста обеспечивала плазмо-химическое травление слоя оксида кремния для получения массива упорядоченных отверстий в слое  $SiO_x$  (рисунок 5а). Наличие точек на Фурье образе СЭМ изображения (вставка на рисунке 5а), отражает упорядоченность сформированной

структуры. Для химической полировки Si в отверстиях ростовой маски дополнительно проводился процесс травления кремния в 20 % растворе щёлочи КОН в течении 5 минут при комнатной температуре (см. вставку на рисунке 5б).

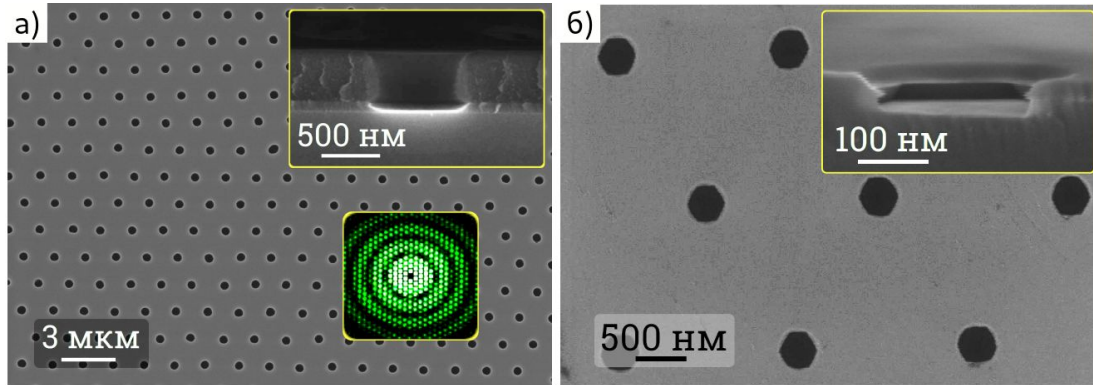


Рисунок 5 — СЭМ изображения гексагонального массива отверстий: в слое  $\text{SiO}_x$ , на вставке снизу показан Фурье образ от СЭМ изображения упорядоченной структуры (а), в слое  $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$  (б). На вставках показано сечение отверстия в  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ .

Таким образом, были сформированы гексагонально-упакованные отверстия фиксированного субмикронного размера в ростовой маске. Разработанная технология создания ростовой маски была использована для дальнейшей селективной эпитаксии полупроводниковых наноструктур.

Условия селективной нуклеации самокаталитических ННК GaP выполнялись при ростовой температуре  $T_{(\text{подложки})} = 620 \text{ }^\circ\text{C}$  и соотношении эквивалентных давлений молекулярных потоков  $V/\text{III} = 12$ . Селективность зарождения ННК GaP в отверстиях маски показана на рисунке 6а. Видно, что кроме вертикальных ННК в отверстиях также растут островки GaP или наклоненные ННК. Стоит отметить, что для  $\text{SiO}_x$  маски, полученной методом ПХГФО, и выбранных ростовых условий не удалось достичь однородного формирования ННК, и полностью подавить латеральное разрастание ННК или островков (рисунок 6а), что связано с нестехиометричностью материала маски, оказывающей негативное влияние на селективность зародышеобразования и увеличивающей вклад поверхностной диффузии.

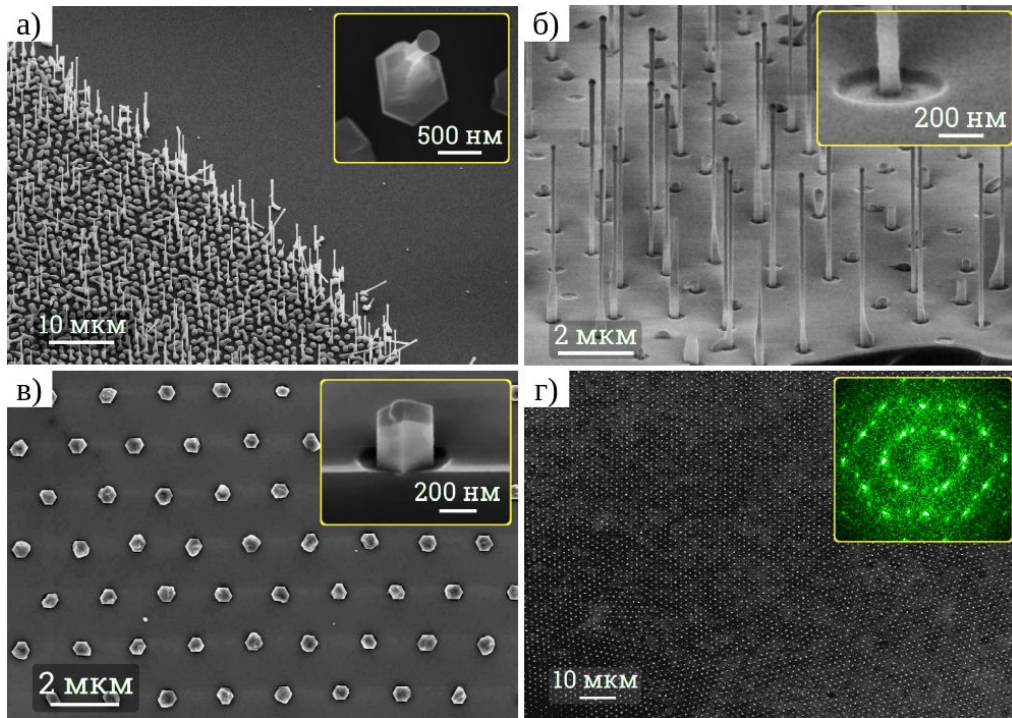


Рисунок 6 — СЭМ изображения эпитаксиальных структур GaP/SiO<sub>x</sub>/Si(111), выращенных на текстурированных подложках с маской SiO<sub>x</sub>, полученной методами: ПХГФО (а), термического прокисления б-г). На вставках а-в) показано основание одиночного нанокристалла GaP. На вставке г) – Фурье образ от СЭМ изображения.

Использование маски SiO<sub>x</sub>, полученной методом термического прокисления, позволило добиться селективности роста ННК без разрастания оснований наноструктур, как показано на рисунке 6б. Выращенные на структурированной подложке ННК, демонстрируют более низкое аспектное соотношение в сравнении с самоорганизованными ННК, выращенными при аналогичных соотношениях потоков V/III группы и температуре подложки. Дисперсия длин ННК составила менее 5 %, что существенно меньше, чем результат, полученный при самоорганизованном росте ( $\Delta L/L=7..8\%$ ). точки расположены парами — это поворот массивов, а шестигранная структура означает, что грани ннк направлены в одну сторону

Также был проведён синтез наноструктур GaP в форме трехмерных островков, т.е. гексагональных наноколонн GaP формирующихся без каталитических галлиевых капель (рисунок 6в,г). Ось наноколонн совпадает с направлением роста ННК -  $\langle 111 \rangle$ , а кристаллографическая ориентация наноколонн в массиве однородна. На вставке рисунка 6г приведён Фурье образ СЭМ изображения массива наноколонн GaP, где точки (максимумы) Фурье образа демонстрируют небольшой поворот двух массивов относительно друг друга, а

шестигранная структура соответствует однонаправленности граней наноколонн. Поскольку механизмы формирования нанокколонок и ННК отличаются, их латеральное разрастание оказывается более выраженным, тем не менее нанокolonки не разрастаются за пределы ростовой маски.

В рамках проведения исследований по созданию функциональных приборов на кремниевой подложке с использованием масочного покрытия из  $\text{SiO}_x$  были синтезированы ННК GaN и продемонстрировано создание светодиодов на базе фотоактивного материала InGaN. Был проведён селективный синтез светодиодной структуры на текстурированной подложке n-Si/SiO<sub>x</sub>/n-GaN/i-InGaN/p-GaN ННК. Представленное на рисунке 7а СЭМ изображение показывает, что масочное покрытие обеспечило локальное упорядоченное зарождение и формирование гетероструктурированных ННК. Для контроля состава синтезированной активной области InGaN проводилось исследование спектров фотolumинесценции (ФЛ) образцов (рисунок 7б). Как можно видеть из графика, люминесценция активной области InGaN наблюдается в широком спектральном диапазоне, с пиком интенсивности вблизи 500 нм.

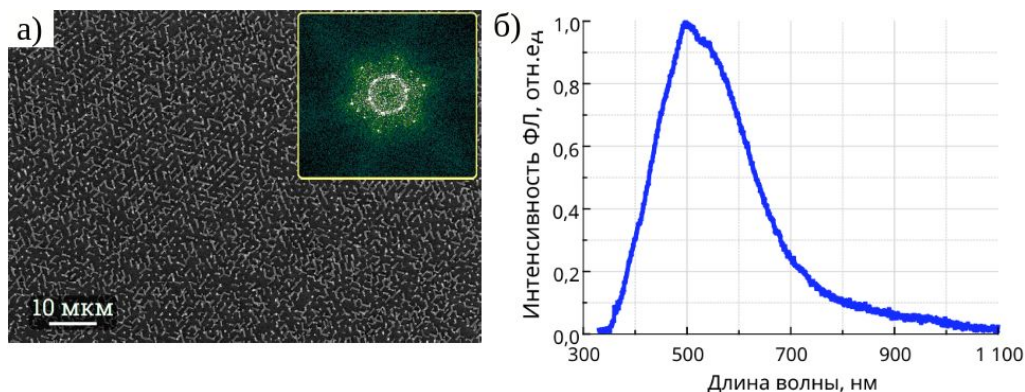


Рисунок 7 — СЭМ изображение ННК n-Si/n-GaN/i-InGaN/p-GaN, синтезированных на структурированных подложках  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , на вставке показан Фурье образ (а), спектр ФЛ (б).

С целью формирования функциональных приборов синтезированные структуры были подвержены постростовой обработке. На рисунке 8а продемонстрирована типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) светоизлучающей структуры. Характерное напряжение открытия созданной диодной структуры составило 5,8 В при плотности тока порядка единиц  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Продемонстрированы спектры электролюминесценции (ЭЛ) с пиком в районе 500 - 520 нм (рисунок 8б), который дает доминирующий вклад в цвет люминесценции образца (соответствует зелено-голубому цвету на вставке рисунка 8б), и широким длинноволновым плечом в ближней ИК области спектра.



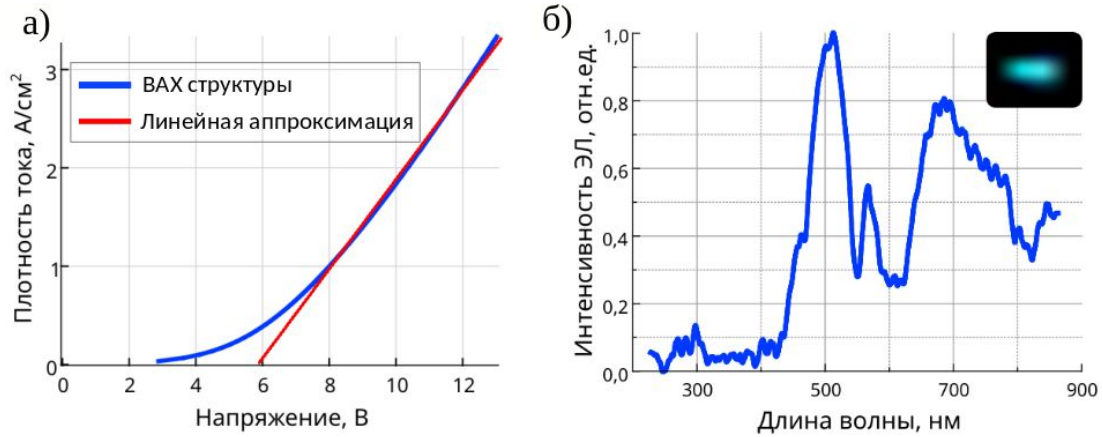


Рисунок 8 — ВАХ (а), спектр ЭЛ, на вставке показано свечение диодной структуры (г).

Также с помощью МПЭ были сформированы массивы упорядоченных ННК InAs с использованием SiO<sub>x</sub> маски (рисунок 9а). Теоретическая зонная диаграмма сформированной структуры представлена на вставке к рисунку 9б. На основании зонной диаграммы можно сделать вывод, что в исследуемой конфигурации p-Si/n-InAs ожидается появление выпрямляющих свойств на гетероинтерфейсе. Для изучения электрофизических характеристик полученных ННК InAs методами постростовых технологий были сформированы контакты к массивам ННК. Обратная ветка вольтамперной характеристики на рисунке 9б демонстрирует низкий уровень утечек, что свидетельствует о высоком качестве интерфейса и низком уровне дефектов на нем.

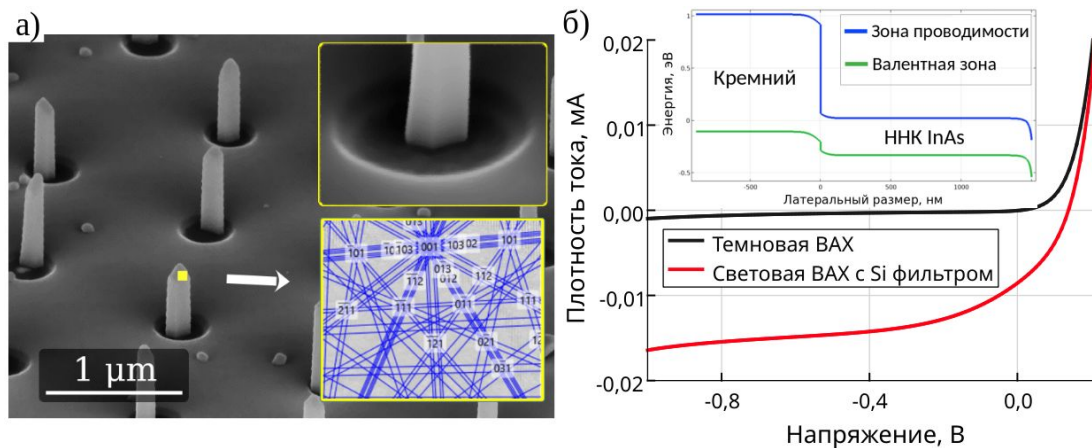


Рисунок 9 — СЭМ изображение синтезированных упорядоченных эпитаксиальных массивов ННК InAs на структурированных подложках SiO<sub>x</sub>/Si, на вставке сверху — крупный план, на вставке снизу — дифракция электронов от InAs вблизи верхушки ННК

(а), ВАХ и зонная диаграмма фотодиода на основе ННК InAs (б).

Также было проведено измерение вольтамперных характеристик при подсветке структуры галогенной лампой через кремниевый фильтр. При этом структура на базе массива ННК InAs продемонстрировала фотоотклик в области длин волн ближнего ИК диапазона, что подтверждает возможность ее использования для создания фотодиодов, работающих вне диапазона кремниевых детекторов (длины волн более 1100 нм).

**В заключении диссертации** делаются обобщающие выводы:

В ходе работы было проведено теоретическое и экспериментальное исследование процесса микросферной фотолитографии и продемонстрировано применение данного метода для селективного синтеза полупроводниковых наноструктур III-V группы на текстурированных подложках SiO<sub>x</sub>/Si с последующим проведением исследований по созданию функциональных приборов на их основе.

Теоретический анализ системы, состоящей из гексагонального массива микросфер, расположенных на слое позитивного фоторезиста на подложке кремния, позволил получить распределение размеров пятен сфокусированных массивом микросфер в зависимости от толщины фоторезиста и дозы экспонирования при длине волны 365 нм. Результаты моделирования соответствуют экспериментальными данными экспонирования фоторезиста AZMIR701 по маске из микросфер диаметром 0,6, 1,5 мкм при различных дозах. Теоретические данные позволяют определять оптимальные технологические параметры процесса фотолитографии.

Использование неионогенного поверхностно-активного вещества неонол в концентрации 1:300 на поверхности резиста при нанесении водного коллоидного раствора кварцевых микросфер позволило увеличить адгезию резиста и сформировать на его поверхности гексагональный массив микросфер, без негативного влияния на последующий процесс фотолитографии.

Использование источника излучения N<sub>2</sub> плазмы приводит к уменьшению размеров экспонированной области в слое метакрилатного резиста до 110 нм (± 5 нм).

Методами микросферной фотолитографии, плазмохимического и жидкостного травления подготовлены подложки кремния с текстурированной ростовой маской и синтезированы гексагонально-упорядоченные эпитаксиальные массивы ННК GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs на поверхности SiO<sub>x</sub>/Si(111). Проведено исследование влияния подложек с ростовой маской на синтез упорядоченных наноструктур III-V группы на кремнии.

В рамках данной работы было проведено создание светоизлучающих диодов на основе нитевидных нанокристаллов системы материалов GaN/InGaN, синтезированных на кремниевой подложке с ростовой маской. На базе массивов ННК InAs были созданы

фотодиодные структуры, демонстрирующие низкое значение темнового тока, а также чувствительность в области длин волн ближнего ИК диапазона.

### Список литературы

1. Cornet C., Léger Y., Robert C. Integrated lasers on silicon. – Elsevier, 2016.
2. Болховитянов Ю. Б., Пчеляков О. П. Эпитаксия GaAs на кремниевых подложках: современное состояние исследований и разработок //Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178. – №. 5. – С. 459-480.
3. Зи С. Физика полупроводниковых приборов //2-е изд-во Мир. – 1984. – С. 456.
4. Duan X. et al. Single-nanowire electrically driven lasers //Nature. – 2003. – Т. 421. – №. 6920. – С. 241-245.
5. Zhang Z. et al. Recent advancement on micro-/nano-spherical lens photolithography based on monolayer colloidal crystals //Advances in colloid and interface science. – 2016. – Т. 228. – С. 105-122.
6. DEVELOPMENT. Basics of Microstructuring [Электронный ресурс] // MicroChemicals GmbH.- Электрон. дан. и прогр. - Ulm, Германия. : MicroChemicals GmbH., 2022. - Режим доступа: [https://www.microchemicals.com/technical\\_information/development\\_photoresist.pdf](https://www.microchemicals.com/technical_information/development_photoresist.pdf). - (06.07.2022:)
7. Hwang G.H., Kim D.H., Yu C.B., Kang B.S., Hur I.B., Shin C., Jung S.M., Choi S.S. Effects of photo resist erosion in development on critical dimension performance for 45nm node and below //Photomask Technology 2008. – SPIE, 2008. – Т. 7122. – С. 1079-1088.
8. Houle F.A., Hinsberg W.D., Sanchez M.I., Hoffnagle J.A. Influence of resist components on image blur in a patterned positive-tone chemically amplified photoresist //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2002. – Т. 20. – №. 3. – С. 924-931.

### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS:

1. **Dvoretckaia L.N.** и др. Optimization of microsphere optical lithography for nano-patterning / Dvoretckaia L.N., Mozharov A.M., Berdnikov Y., Mukhin I.S. //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Т. 55. – №. 9. – С. 09LT01.

2. **Dvoretckaia L.N.** и др. Light-Emitting Diodes Based on InGaN/GaN Nanowires on Microsphere-Lithography-Patterned Si Substrates / Dvoretckaia L.N., Gridchin V.O., Mozharov A.M., Maksimova A.A., Dragunova A.S., Melnichenko I.A., Mitin D.M., Vinogradov A.V., Mukhin I.S., Cirlin G.E. //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 12. – С. 1993.
3. Fedorov V.V. и др. Formation of wurtzite sections in self-catalyzed GaP nanowires by droplet consumption / Fedorov V.V., **Dvoretckaia L.N.**, Kirilenko D.A., Mukhin I.S., Dubrovskii V.G. //Nanotechnology. – 2021. – Т. 32. – №. 49. – С. 495601.
4. **Dvoretckaia L.N.** и др. Electrically driven metal and all-dielectric nanoantennas for plasmon polariton excitation / Dvoretckaia L.N., Ladutenko K.S., Mozharov A.M., Zograf G.P., Bogdanov A.A., Mukhin I.S. //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2020. – Т. 244. – С. 106825.
5. Bolshakov A.D. и др. Microlens-enhanced substrate patterning and MBE growth of GaP nanowires / Bolshakov A.D., **Dvoretckaia L.N.**, Fedorov V.V., Sapunov G.A., Mozharov A.M., Shugurov K.Y., Shkoldin V.A., Mukhin M.S., Cirlin G.E., Mukhin I.S. //Semiconductors. – 2018. – Т. 52. – №. 16. – С. 2088-2091.
6. **Dvoretckaia L.N.** и др. Theoretical optimization of the photolithography through array of 1.2  $\mu\text{m}$  silica microspheres / Dvoretckaia L.N., Mozharov A.M., Bolshakov A.D., Fedorov V.V., Vasiliev A.A., Mukhin I.S. //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1410. – №. 1. – С. 012129.
7. Gridchin V.O. и др. Selective-area growth and optical properties of GaN nanowires on patterned SiO<sub>x</sub>/Si substrates / Gridchin V.O., Reznik R.R., Kotlyar K.P., Dragunova A.S., **Dvoretckaia L.N.**, Parfeneva A.V., Shevchuk D.S., Kryzhanovskaya N.V., Mukhin I.S., Cirlin G.E. //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1851. – №. 1. – С. 012006.
8. **Dvoretckaia L.N.** и др. Fabrication method of the patterned mask for controllable growth of low-dimensional semiconductor nanostructures / Dvoretckaia L.N., Mozharov A.M., Fedorov V.V., Bolshakov A.D., Mukhin I.S. //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1124. – №. 2. – С. 022042.
9. **Dvoretckaia L.N.**, Mozharov A.M., Mukhin I.S. High resolution photolithography using arrays of polystyrene and SiO<sub>2</sub> micro-and nano-sized spherical lenses //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – Т. 917. – №. 6. – С. 062062.