

# Структура и оптические свойства тонких пленок $Al_2O_3$ , полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления на подложках GaAs(100)

© П.В. Середин<sup>†</sup>, Д.Л. Голощапов<sup>+</sup>, А.Н. Лукин<sup>+</sup>, А.С. Леньшин<sup>+</sup>, А.Д. Бондарев<sup>\*</sup>,  
И.Н. Арсентьев<sup>\*†</sup>, Л.С. Вавилова<sup>\*</sup>, И.С. Тарасов<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 марта 2014 г. Принята к печати 28 марта 2014 г.)

Методами структурного анализа и оптической спектроскопии исследованы свойства ультратонких пленок  $Al_2O_3$ , полученных на установке ионно-плазменного распыления. Удалось показать, что используемый технологический метод позволяет получать аморфные, гладкие, ультратонкие пленки, беспористые и практически однородные, с зарождающимися в них кристаллами  $\alpha$ -фазы оксида алюминия  $Al_2O_3$ . При этом пленки отлично пропускают оптическое излучение в инфракрасном, видимом, ультрафиолетовом диапазонах и потенциально значимы для создания на их основе просветляющих покрытий зеркал мощных полупроводниковых лазеров на основе  $A^{III}B^V$ .

## 1. Введение

Долгое время кремний был материалом, игравшим главную роль в развитии высокоэффективной микроэлектроники, что в значительной степени связано с характеристиками его естественного оксида, используемого в качестве изолятора. Тем не менее снижение размеров таких устройств повлекло и уменьшение изолирующих барьеров, что становилось причиной возникновения в приборах больших токов утечки. В результате в последнее время все чаще при создании элементов наноэлектронной компонентной базы на замену кремния выходят полупроводники группы  $A^{III}B^V$  [1–4]. Хорошо известно, что полупроводниковые материалы типа GaAs по своим электрическим характеристикам превосходят кремний, в том числе имеют более высокую подвижность электронов, большую энергию запрещенной зоны, которой можно управлять путем изменения состава полупроводника, имеют превосходные оптические характеристики, а также дают возможность получать сверхструктурные фазы с уникальными свойствами [5–7].

Применение всех этих качеств в электронике на сегодняшний день развития технологий выражается в создании на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  полевых транзисторов металл–полупроводник–полупроводник (MESFET) или транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT).

К сожалению, полупроводниковые материалы типа GaAs не имеют такого собственного оксида, который имеет кремний, что, несомненно, препятствует созданию высокоэффективных устройств на основе этих материалов. Альтернативой собственному оксиду в данном случае является создание искусственных диэлектрических

покрытий, лидирующее место среди которых занимает оксид алюминия  $Al_2O_3$ .

На данный момент хорошо известно, что одним из способов сокращения размеров полевых транзисторов и увеличения их производительности, а значит, создания высокоперспективных структур металл–диэлектрик–полупроводник структур (МДП, MIS) является использование полупроводников группы  $A^{III}B^V$  и формирование проводящих каналов, одновременно с формированием на них наноразмерных слоев  $Al_2O_3$  в качестве диэлектрического затвора [8,9].

Одновременно с этим высокая прозрачность в широком спектре и значительная стойкость к большим плотностям оптического излучения делает  $Al_2O_3$  очень перспективным для использования в качестве оптических зеркал полупроводниковых лазеров. Благодаря сочетанию уникальных электрофизических и оптических свойств, высокой твердости, термостойкости, химической инертности, а также теплозащитных характеристик наноразмерные слои оксида алюминия являются перспективным материалом для широкого спектра конструктивных применений. Для нас этот материал в первую очередь представляет интерес в качестве просветляющего покрытия переднего зеркала мощных полупроводниковых лазеров, поскольку благодаря своему показателю преломления обеспечивает просветление на уровне отражения менее 0.5%.

Создание ультратонких слоев оксида алюминия на подложках GaAs с рядом требуемых свойств является достаточно сложной задачей, в первую очередь связанной с получением качественных границ раздела (интерфейсов) между  $Al_2O_3$  и GaAs [10]. Эта проблема в первую очередь связана с типом технологии, применяемой для формирования диэлектрических пленок.

Среди наиболее отработанных способов получения пленок  $Al_2O_3$  известны газотермический и плазменно-

<sup>†</sup> E-mail: paul@phys.vsu.ru

<sup>\*†</sup> E-mail: arsentev@mail.ioffe.ru

детонационный методы напыления, а также варианты вакуумных технологий: химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и физическое осаждение из паровой фазы (PVD).

Ранее были проведены исследования структуры пленок оксида алюминия, полученных различными методами в вакууме [8,9,11–14]. Среди вакуумных технологий наиболее отработаны методы получения  $Al_2O_3$  с использованием электронно-лучевого испарения оксида алюминия и последующей конденсации парового потока на подложку в вакууме (EB PVD) [14], а также магнетронное распыление [9,15].

Нам не удалось обнаружить ссылок в литературе на получение тонких пленок оксида алюминия ионно-плазменным распылением.

Конденсация оксида алюминия сопровождается фазовыми превращениями, степень завершенности которых, а следовательно, и эксплуатационные свойства зависят от способа конденсации, температуры подложки, толщины сформированной пленки, чистоты оксида алюминия и ряда других факторов. Имеющиеся в литературе сведения о последовательности фазовых превращений  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  и количестве промежуточных модификаций порой довольно противоречивы [8,9,11,12].

Таким образом, целью нашей работы стала отработка технологии получения высококачественных ультратонких слоев  $Al_2O_3$  на подложках GaAs методом ионно-плазменного распыления, а также диагностика структурных и оптических свойств созданных образцов.

## 2. Объекты, технология и методы исследования

В данной работе пленки  $Al_2O_3$  получали на установке ионно-плазменного распыления УБ-15. Проводилась бомбардировка мишени из алюминия (чистота 99) ионами кислорода в плазме чистого кислорода без специального добавления аргона. Были подобраны оптимальное соотношение потенциалов катода, анода, мишени и образца, а также давление кислорода в рабочей камере установки, когда наблюдалось устойчивое горение плазмы. Рабочее давление варьировалось в диапазоне  $(1-3) \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст, при этом температура подложки составляла 150–200°C. Использовались сравнительно невысокие для подобных процессов потенциалы мишени 400–600 В, что позволяло добиваться практически 100%-го окисления атомов распыляемого алюминия в рабочем объеме камеры до подлета их к образцу. Скорость роста пленки  $Al_2O_3$  составляла 20–40 Å/мин.

Немаловажное значение для устойчивости горения кислородной плазмы в процессе напыления составляла предварительная подготовка оснастки рабочей камеры установки. Перед каждым процессом проводилось запыление всей оснастки камеры (включая держатель образца) алюминием посредством распыления алюминиевой мишени в плазме аргона. В противном случае

Характеристики исследованных образцов

Образец	Цвет пленки	Толщина, нм
69	Желтый	175
73	Синий	240
74	Фиолетовый	220
75	Темно-синий	115

происходило загрязнение напыляемой пленки  $Al_2O_3$  осколками от микровзрывов диэлектрической пленки окиси алюминия, осажденной на подложкодержателе в предыдущих процессах. Микровзрывы происходили вследствие накопления заряда на диэлектрике. Для повышения устойчивости процесса горения кислородной плазмы в рабочей камере была разработана специальная конструкция анодной пластины из нержавеющей стали.

Диагностику полученных на подложках GaAs(100) ультратонких слоев  $Al_2O_3$  проводили методами рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН 4-07 с кобальтовой трубкой. Исследование качества поверхности пленок  $Al_2O_3$  было выполнено на электронном микроскопе Libra 120 Carl Zeiss.

Инфракрасные (ИК) спектры отражения в области фонованого резонанса GaAs для анализа тонких структурных свойств пленок  $Al_2O_3$  были получены с использованием ИК фурье-спектрометра Vertex-70 Bruker, оснащенного приставкой на отражение с изменяемым углом падения излучения в широком диапазоне. Оптические свойства пленок оксида алюминия изучались в диапазоне 190–900 нм с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80°, при этом рабочая схема приставки позволяет получать абсолютное отражение. Спектры отражения нами были получены при двух углах падения — 8 и 45°. Толщины пленок были определены с привлечением метода лазерной эллипсометрии и составляли в исследуемых образцах 115–240 нм.

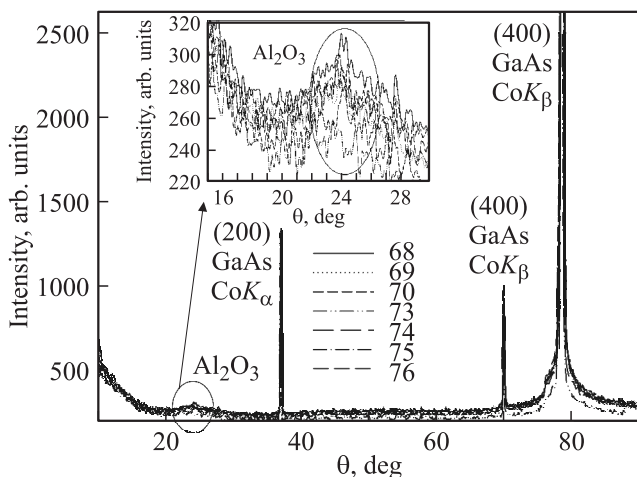
Перечень изученных образцов представлен в таблице.

## 3. Экспериментальные результаты

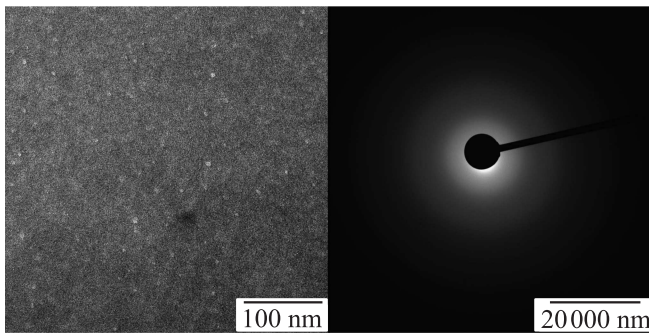
### 3.1. Фазовый анализ

Как уже было отмечено ранее, исследования фазового состава и структурного качества полученных на подложках GaAs ультратонких пленок  $Al_2O_3$  выполнялись методом рентгеновской дифрактометрии с использованием характеристического излучения кобальта.

На рис. 1 представлены обзорные дифрактограммы всех изученных образцов. Хорошо видно, что на дифрактограммах присутствуют интенсивные линии, соотносимые с дифракцией от плоскостей (200) и (400) от монокристаллической подложки GaAs(100). Исходя



**Рис. 1.** Результаты рентгеноструктурного анализа ультратонких пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(100)$ . На вставке — область малых углов, с дифракцией от зарождающихся кристаллитов фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Номера образцов указаны.



**Рис. 2.** Экспериментальные результаты просвечивающей электронной микроскопии: поверхность пленки образца 74 в отраженных электронах (слева), микродифракция от пленки (справа).

из данных рентгеноструктурного анализа можно заключить, что пленка находится в аморфном состоянии, о чем свидетельствует галообразный фон на малых углах. Кроме того, в области малых углов ( $\sim 24.35^\circ$ ) присутствует широкая дифракционная линия, соотносимая с зарождением в пленке кристаллитов фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  centrosymmetric symmetry (карточка ICDD 00-031-0026).

На вставке к рис. 1 приведена область малых углов, где хорошо видно изменение интенсивности и полуширины дифракционной линии (200) кристаллической фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

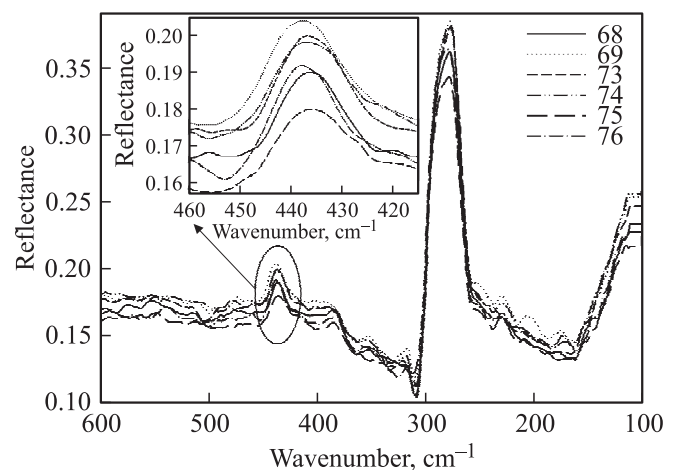
Экспериментальные результаты исследования поверхности ультратонких пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом просвечивающей электронной микроскопии приведены на рис. 2. Хорошо видно, что при используемом методе роста пленок визуализируется гладкая, блестящая, прозрачная стеклоподобная поверхность (см. рис. 2, слева). Структура поверхности таких пленок беспористая, практически однородная и слабо разрешается в электронном мик-

роскопе. На электронограммах образцов хорошо видны широкие галообразные кольца (рис. 2, справа), что согласуется с результатом, полученным методом рентгеноструктурного анализа, свидетельствует об аморфном состоянии пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

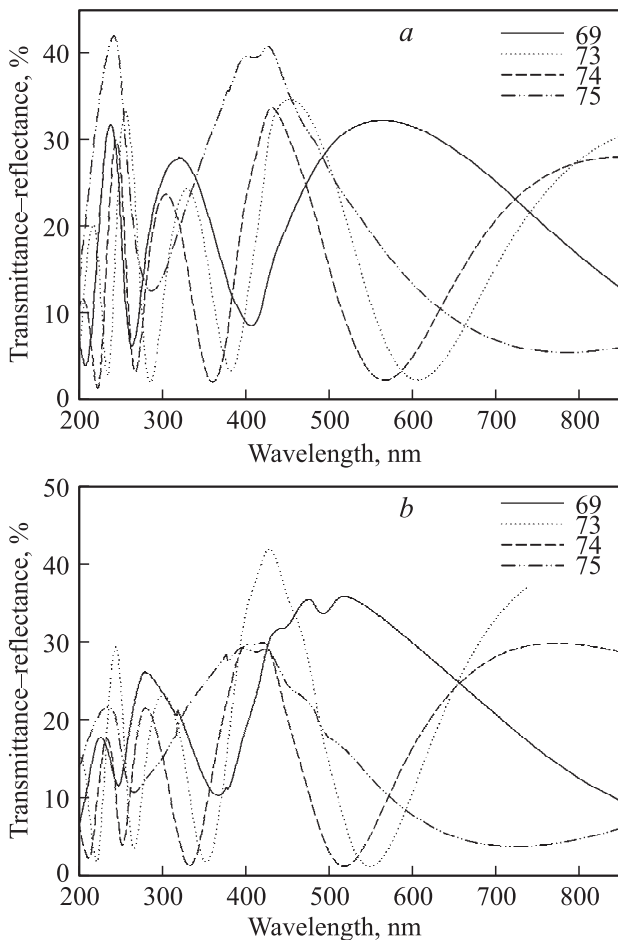
### 3.2. Оптические исследования

Одним из наиболее удобных методов изучения тонких решеточных свойств и оценки структурного качества конденсированных сред является инфракрасная спектроскопия, позволяющая судить не только о составе вещества, но и о внутренних напряжениях в решетке, к которым данный метод является очень чувствительным [16,17]. Так как колебательные спектры решетки различных слоев наблюдаются как совмещение спектров каждого слоя, используя этот инструмент, мы имеем возможность изучить отдельные слои, не повреждая структуру. Вместе с тем, ввиду того что колебания решетки очень чувствительны к ближайшим атомам, мы можем исследовать кристаллическую структуру и ее качество в чрезвычайно мелком масштабе — порядка параметра решетки. В эксперименте мы использовали спектроскопию на отражение под большими углами падения ( $\sim 80^\circ$ ) на образец, что позволило получить отклик от наноразмерной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рис. 3 приведены ИК спектры отражения от исследуемых структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(100)$ . Как видно из эксперимента, во всех спектрах присутствует интенсивная колебательная мода, расположенная в области  $260\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ , являющаяся фоновой модой колебаний атомов подложки Ga–As. В то же время во всех спектрах присутствует слабоинтенсивная колебательная мода — поперечный оптический фонон (ТО), с максимумом, расположенным вблизи  $430\text{ cm}^{-1}$ . В соответствии с литературными данными [18] появление этого колебания в ИК спектре отражения свидетельствует об образовании колебаний растяжения связей O–Al–O с



**Рис. 3.** ИК спектры отражения структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(100)$ . Номера образцов указаны.



**Рис. 4.** Оптические спектры пропускания–отражения в диапазоне 200–800 нм исследуемых структур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs(100) при углах падения луча 8 (а) и 45° (b). Номера образцов указаны.

симметрией ( $E_u$ , TO), характерных для  $\alpha$ -фазы кристаллического оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Анализ формы и интенсивности связей O–Al–O позволяет сделать вывод о корреляции данных, полученных методами рентгеновской дифрактометрии и ИК спектроскопии, относительно зарождения кристаллической фазы в пенках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 4 приведены спектры отражения–пропускания для ряда пленок при углах падения 8 и 45° (рис. 4, а, b). Как видно из полученных результатов (величина коэффициента отражения–пропускания, форма и характер кривых, наличие интерференции), в области 200–900 нм пленки имеют высокий коэффициент пропускания электромагнитное излучение. Кроме того, следует отметить, что для всех образцов в области 190–900 нм не наблюдается края поглощения, что свидетельствует о большей, чем 6.5 эВ, ширине запрещенной зоны пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Необходимость получения спектров отражения от поверхности образцов при двух углах падения излучения на пленку заключалась в применении для расчетов разработанной нами методики определения дисперсии показателя преломления по интерференционной картине. Применяемые методы расчета величины показателя

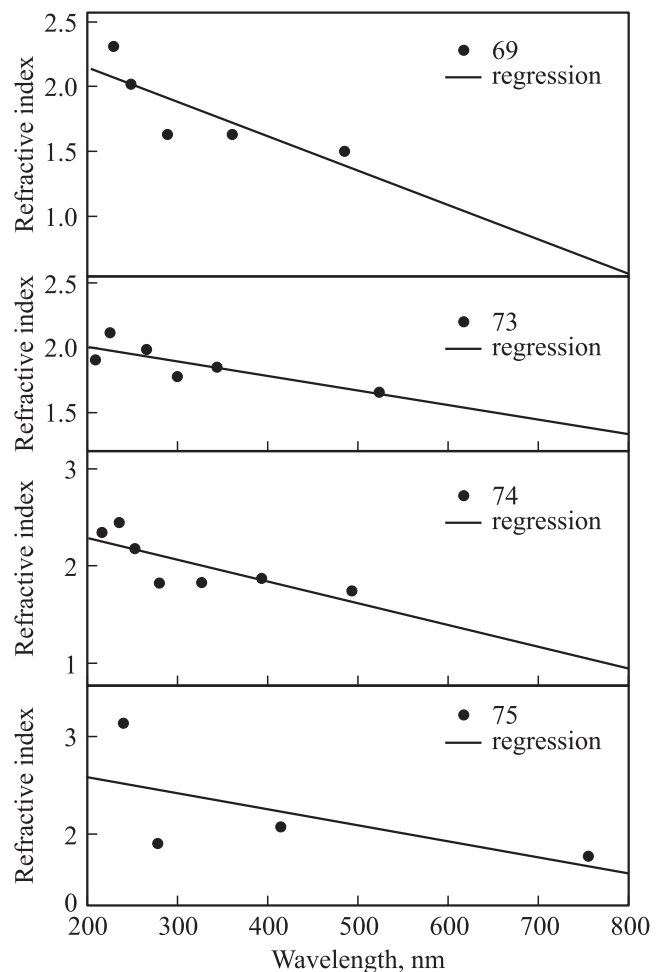
преломления по интерференционной картине [19] подразумевают заведомо знание толщины слоя (пленки), или порядка ( $N$ ) интерференционного максимума (минимума). При такой методике регистрация спектров отражения осуществляется под одним углом падения (обычно минимальном, падение луча близко к нормальному).

Используя соотношение, связывающее толщину пленки  $d$  и показатель преломления  $n$ ,

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}}, \quad (1)$$

и данные, полученные из анализа максимумов и минимумов в спектрах отражения–пропускания для двух углов падения, мы рассчитали дисперсию показателя преломления для всех образцов. Здесь  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — длины волн максимумов/минимумов интерференции в спектре,  $N$  — порядок интерференции,  $n$  — показатель преломления пленки,  $\alpha$  — угол падения излучения на пленку.

При проведении расчета мы считали, что в пределах изменения длины волны показатель преломления изме-



**Рис. 5.** Расчет дисперсии показателя преломления пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Номера образцов указаны.

няется незначительно. На этом основании с использованием формулы (1) мы рассчитывали толщину образца. Полученное значение толщины пленки хорошо совпадало с результатами измерений, проведенных методом лазерной эллипсомерии, после чего проводился расчет показателя преломления.

Дисперсионную зависимость для каждого образца мы построили по данным, соответствующим количеству максимумов и минимумов в спектрах, полученных экспериментально (рис. 4). На рис. 5 приведены расчетные значения (точки) показателя преломления для каждого исследованного образца, а также аппроксимирующие линейные зависимости. Хорошо видно, что линейная аппроксимация удовлетворительно описывает поведение дисперсии коэффициента преломления для ряда образцов (например, 73 и 74), и имеет большое отклонение от линейной интерполяции в области малых длин волн для образца 69 и в особенности для образца 75, для которого при длинах волн  $\sim 200$  нм наблюдается резкий скачок показателя преломления. Этот факт может свидетельствовать о близости края фундаментального поглощения в этих пленках.

#### 4. Заключение

На основании экспериментальных и расчетных данных, полученных в данной работе, мы можем сделать следующие выводы. Методом ионно-плазменного распыления могут быть получены гладкие, беспористые и практически однородные ультратонкие пленки оксида алюминия в аморфном состоянии с зарождающимися в них кристаллами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Эксперимент показывает, что полученные образцы пропускают оптическое излучение в ИК, видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Определенные кривые дисперсии коэффициента преломления дают основания полагать, что изготовленные таким образом пленки потенциально значимы для создания на их основе просветляющих покрытий зеркал мощных полупроводниковых лазеров на основе A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, а также могут служить в качестве диэлектрического затвора при конструировании высокоперспективных МДП структур на основе полупроводников группы A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, используемых при формировании проводящих каналов.

Работа в части разработки технологии получения диэлектрических пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выполнена в соответствии с государственным заданием ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Работа в части диагностики и исследования фундаментальных свойств выполнена в соответствии с государственным заданием высшим учебным заведениям РФ (проект № 740, задание № 3.130.2014/К).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Воронежского государственного университета за предоставленное аналитическое оборудование.

#### Список литературы

- [1] K. Uchida, S. Bhunia, N. Sugiyama, M. Furiya, M. Katoh, S. Katoh, S. Nozaki, H. Morisaki. *J. Cryst. Growth*, **248**, 124 (2003).
- [2] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Appl. Surf. Sci.*, **267**, 181 (2013).
- [3] Э.П. Домашевская, Н.Н. Гордиенко, Н.А. Румянцев, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Л.А. Битюцкая, И.Н. Арсентьев, Л.С. Вавилова, И.С. Тарасов. *ФТП*, **42** (9), 1086 (2008) [*Semiconductors*, **42** (9), 1069 (2008)].
- [4] П.В. Середин, А.В. Глотов, В.Е. Терновая, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Л.С. Вавилова, И.С. Тарасов. *ФТП*, **45** (11), 1489 (2011) [*Semiconductors*, **45** (11), 1433 (2011)].
- [5] П.В. Середин, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, Т. Prutskij. *ФТП*, **47** (1), 3 (2013) [*Semiconductors*, **47** (1) (2013)].
- [6] П.В. Середин, А.В. Глотов, В.Е. Терновая, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов. *ФТП*, **45** (4), 488 (2011) [*Semiconductors*, **43** (4), 1610 (2009)].
- [7] П.В. Середин, А.В. Глотов, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, И.С. Тарасов, И.А. Журбина. *ФТП*, **44** (2), 194 (2010) [*Semiconductors*, **4**, 184 (2010)].
- [8] H.C. Lin, P.D. Ye, G.D. Wilk. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182 904 (2005).
- [9] Y. Xuan, Y.Q. Wu, H.C. Lin, T. Shen, Peide D. Ye. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **28**, 935 (2007).
- [10] C.-W. Cheng, E.A. Fitzgerald. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 202 101 (2010).
- [11] K. Siddhartha Dradhan. *Surf. Coat. Technol.*, **76**, 382 (2004).
- [12] T.C. Chou, T.G. Nieh, S.D. McAdams, G.M. Pharr. *Scripta Met.*, **25**, 2203 (1991).
- [13] А.Л. Борисова, Д.И. Адеева, В.Н. Сладкова. *Автомат. сварка*, **9**, 26 (1997).
- [14] Л.А. Крушинская, Я.А. Стельмах. *Вопр. атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, № 19, 92 (2011).
- [15] В.В. Тесленко-Пономаренко. *Вопр. атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, № 13, 175 (2003).
- [16] П.В. Середин, А.В. Глотов, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов. *ФТП*, **43** (12), 1654 (2009) [*Semiconductors*, **43**, 1610 (2009)].
- [17] П.В. Середин, Э.П. Домашевская, А.Н. Лукин, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, И.С. Тарасов. *ФТП*, **42** (9), 1072 (2008) [*Semiconductors*, **42** (9), 1055 (2008)].
- [18] František Pechar. *Cryst. Res. Technol.*, **20**, 239 (1985).
- [19] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Л.В. Шаронова

**Structure and optical properties  
of thin films  $Al_2O_3$  obtained on GaAs(100)  
substrates by the reactive ion–plasma  
sputtering technique**

*P.V. Seredin<sup>+</sup>, D.L. Goloschapov<sup>+</sup>, A.N. Lukin<sup>+</sup>,  
A.S. Len'shin<sup>+</sup>, A.D. Bondarev<sup>\*</sup>, I.N. Arsent'ev<sup>\*</sup>,  
L.S. Vavilova<sup>\*</sup>, I.S. Tarasov<sup>\*</sup>*

<sup>+</sup> Voronezh State University,  
344006 Voronezh, Russia

<sup>\*</sup> Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** With using of XRD, TEM and optical spectroscopy properties of  $Al_2O_2$  ultrathin films obtained by ion–plasma sputtering were investigated. It was shown that the technological allows to produce amorphous, smooth, ultrathin films and virtually nonporous homogeneous films with formation inside them  $\alpha$ -phase crystals of aluminum oxide  $Al_2O_3$ . Moreover,  $Al_2O_3$  films transmit optical radiation in the infrared, visible, ultraviolet ranges excellently and are significant potentially for the creation of antireflection coatings of mirror for power semiconductor lasers based on  $A^{III}B^V$ .