

Свойства нитрида алюминия, полученного методом реактивного ионно-плазменного распыления

© Н.А. Берт, А.Д. Бондарев, В.В. Золотарев, Д.А. Кириленко, Я.В. Лубянский, А.В. Лютецкий, С.О. Слипченко, А.Н. Петрунов, Н.А. Пихтин[†], К.Р. Аюшева, И.Н. Арсентьев, И.С. Тарасов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 апреля 2015 г. Принята к печати 9 апреля 2015 г.)

Исследованы свойства диэлектрических покрытий SiO_2 , Al_2O_3 и AlN , полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления. Методом оптической эллипсометрии определены показатели преломления диэлектрических покрытий SiO_2 , Al_2O_3 , AlN , и показано, что нитрид алюминия является наиболее оптимальным материалом для достижения максимального просветления выходного зеркала полупроводникового лазера. Методом просвечивающей электронной микроскопии в пленках нитрида алюминия зарегистрирована кристаллическая фаза, соответствующая гексагональной атомной решетке, и содержание кислорода до 10 ат%. Установлено, что снижение концентрации остаточного кислорода в рабочей камере установки реактивного ионно-плазменного распыления позволяет исключить возникновение вертикальных пор в толще пленки нитрида алюминия.

1. Введение

Технологии изготовления диэлектрических покрытий занимают значительное место в процессе создания полупроводниковых лазеров. Диэлектрические слои используются в качестве защитных, изолирующих, пассивирующих, просветляющих и высокоотражающих покрытий. Прогресс в развитии технологии мощных полупроводниковых лазеров выдвинул повышенные требования к качеству и особенно к оптической прочности диэлектрических просветляющих покрытий. Это требование стало основным в результате достижения высокой оптической плотности излучения (в десятки $\text{МВт}/\text{см}^2$) на выходном зеркале мощных полупроводниковых лазеров [1]. Проблема оптической катастрофической деградации зеркал мощных полупроводниковых лазеров [2] стала одной из важнейших при разработке полупроводниковых лазерных излучателей. Поэтому в последнее время уделяется огромное внимание исследованию и разработке технологических процессов осаждения диэлектрических просветляющих покрытий на зеркала резонатора Фабри–Перо мощных полупроводниковых лазеров. Существуют два основных варианта вакуумных технологий получения диэлектрических покрытий: химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и физическое осаждение из паровой фазы (PVD) [3–10]. Наиболее распространенными методами получения диэлектрических покрытий является метод электронно-лучевого испарения с последующей конденсацией из парового потока на подложку в вакууме (EB PVD) [8] и магнетронное распыление [6,9–10].

Настоящая работа посвящена исследованию свойств диэлектрических покрытий, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления. Данный метод, по литературным сведениям, не имеет широкого распространения. Однако, по нашему мнению, он обладает ря-

дом достоинств и преимуществ, таких как доступность, простота смены наносимого диэлектрического покрытия (SiO_2 , Al_2O_3 и AlN) и, главное, широкие возможности управления параметрами наносимого диэлектрического покрытия.

2. Метод реактивного ионно-плазменного распыления

В методе реактивного ионно-плазменного распыления для нанесения диэлектрического покрытия используются мишень из высокочистого кремния (чистота кремния 99.999) для нанесения окиси кремния (SiO_2) и мишень из алюминия марки А-999 для нанесения оксида алюминия (Al_2O_3) или нитрида алюминия (AlN). Мишень бомбардируется ионами кислорода или азота в плазме особо чистого (99.999) кислорода или азота без добавления аргона. Для осаждения диэлектрической пленки на образец подбираются оптимальное соотношение потенциалов катода, анода, мишени и подложки образца, а также давление кислорода или азота в рабочей камере установки для устойчивого горения плазмы. Рабочее давление варьируется в диапазоне $(3-5) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. для оксида или нитрида алюминия и $(7-8) \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. для оксида кремния. Подложка образца за время процесса напыления разогревается до $200-250^\circ\text{C}$.

Процесс образования диэлектрической пленки складывается из нескольких составляющих: а) выбивание ионами газа (кислорода или азота) молекул окиси или нитрида с поверхности мишени с последующим осаждением на подложку образца, б) выбивание ионами газа атомов мишени с последующим их соединением с атомами газа в межэлектродном пространстве, в) осаждение атомов мишени на подложку образца с последующим их взаимодействием на поверхности подложки с молекулами газа, г) осаждение атомов мишени в виде металлического алюминия или кремния. Варьируя

[†] E-mail: nike@hplid.ioffe.ru

параметры процесса — ток катода, потенциалы анода, мишени и подложки образца, температуру подложки, давление рабочего газа в камере, степень очистки и состав рабочего газа — можно изменять соотношением вкладов а), б), в) и г) в результирующий процесс, меняя тем самым состав и свойства напыляемой диэлектрической пленки. Главным различием рассматриваемых технологических процессов является уровень концентрации остаточного кислорода в начальный момент нанесения диэлектрической пленки на подложку образца. В случае нанесения нитрида алюминия камера установки откачивается до давления $(2-3) \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. В случае нанесения оксида кремния и оксида алюминия рабочим газом является кислород, концентрация в рабочей камере определяется условиями устойчивого горения плазмы и составляет, как уже отмечалось, $(3-5) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. в случае оксида алюминия и $(7-8) \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. в случае оксида кремния. Поэтому нитрид алюминия, наносимый методом реактивного ионно-плазменного распыления в качестве просветляющего покрытия на выходное зеркало резонатора Фабри–Перо полупроводникового лазера, представляется достаточно перспективным и исследование его свойств является актуальной задачей.

3. Экспериментальные исследования свойств диэлектрических покрытий (SiO₂, Al₂O₃ и AlN)

Основным параметром при выборе диэлектрического покрытия, используемого в качестве просветляющего выходного зеркала полупроводникового лазера, является показатель преломления. Показатель преломления диэлектрического покрытия определяет предельные значения величины обратной связи и внешних оптических потерь резонатора Фабри–Перо полупроводникового лазера. В наших экспериментах исследовались пленки диэлектрических покрытий SiO₂, Al₂O₃ и AlN, нанесенные методом реактивного ионно-плазменного распыления на подложку арсенида галлия. Методом оптической эллипсометрии в диэлектрических пленках определялся показатель преломления. В таблице приведены результаты этих исследований.

Максимальное просветление выходного зеркала резонатора полупроводникового лазера для длины волны λ достигается при значении толщины пленки $h = \lambda/4n$, где n — показатель преломления пленки [11]. Величина просветления (коэффициент отражения) определяется соот-

Параметры диэлектрических слоев на подложке GaAs

Диэлектрическое покрытие	SiO ₂	Al ₂ O ₃	AlN
Показатель преломления	1.47	1.62	1.82
Толщина $\lambda/4n$, нм	255	232	206
Минимальный коэффициент отражения ($\lambda = 1500$ нм)	4.25%	1.25%	0.02%

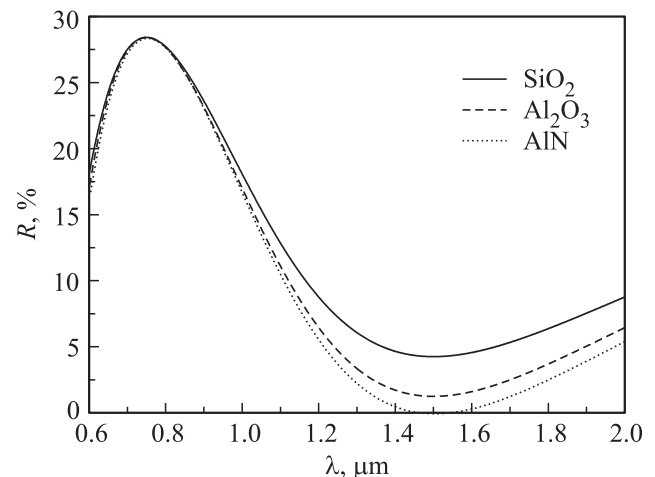


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения пленок SiO₂, Al₂O₃ и AlN от длины волны падающего излучения. Толщина пленок $h = \lambda/4n$.

ношением показателя преломления материала подложки и самой пленки. При выполнении условия $n^2 = n_{\text{sub}}$ (где n_{sub} — показатель преломления подложки или волновода полупроводникового лазера) теоретически достижимо полное просветление: коэффициент отражения $R = 0$. Показатель преломления волноводной структуры полупроводникового лазера, излучающего на длине волны 1.5 мкм, составляет $n_{\text{sub}} \approx 3.3$. Из представленных материалов диэлектрических пленок (SiO₂, Al₂O₃, AlN) параметры пленки AlN наиболее близко соответствуют вышеупомянутым требованиям. В таблице приведены расчетные значения оптимальной толщины диэлектрической пленки и минимально достижимое значение коэффициента отражения.

На рис. 1 приведены расчетные зависимости коэффициента отражения (R) диэлектрических покрытий SiO₂, Al₂O₃ и AlN от длины волны при толщине диэлектрического покрытия оптимальной толщины для полупроводникового лазера, излучающего на длине волны 1500 нм. Расчет проводился в соответствии с выражением [11]

$$R = |r|^2, \quad (1)$$

$$r = \frac{\cos \beta n(n_{\text{sub}} - 1) + i \sin \beta (n^2 - n_{\text{sub}})}{\cos \beta n(n_{\text{sub}} + 1) - i \sin \beta (n^2 + n_{\text{sub}})}, \quad \beta = \frac{2\pi}{\lambda} n h,$$

где λ — длина волны, h — толщина диэлектрического покрытия, n — его показатель преломления, n_{sub} — показатель преломления волновода полупроводникового лазера.

Показатель преломления нитрида алюминия, наносимого методом реактивного ионно-плазменного распыления, позволяет достичь минимальной величины коэффициента отражения $\sim 0.02\%$. В результате неконтролируемых колебаний параметров технологического процесса наблюдается разброс на уровне 5% от толщины наносимой пленки. В результате величина экспериментально

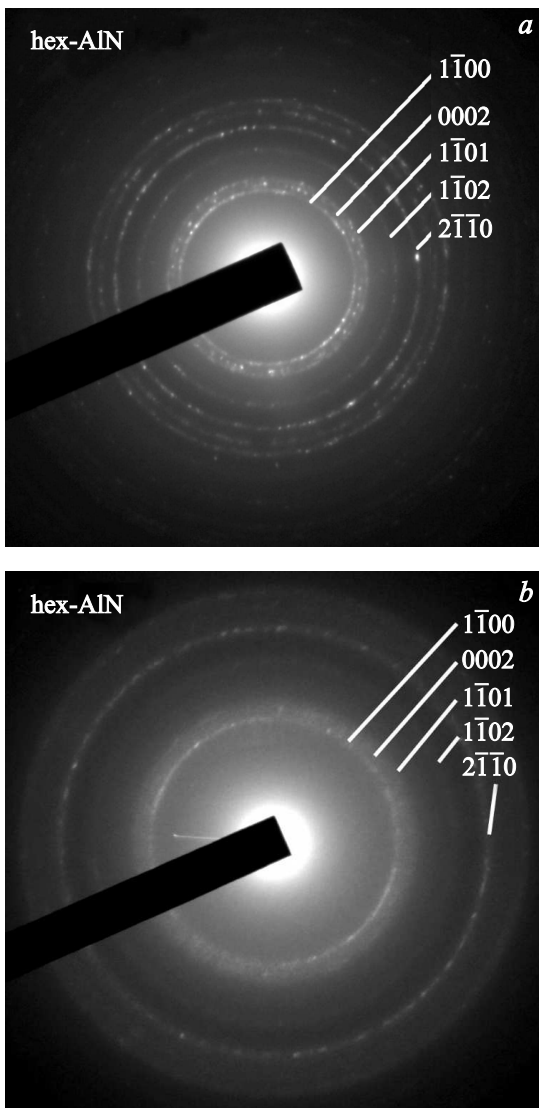


Рис. 2. Картина электронной дифракции от пленок нитрида алюминия, полученных в атмосфере с высоким (*a*) и низким (*b*) содержанием кислорода.

достижимого просветления выходного зеркала находится в пределах коэффициента отражения 0.02–0.25%, что открывает широчайшие возможности (по сравнению с SiO_2 и Al_2O_3) при создании просветляющих покрытий на зеркалах резонатора полупроводниковых лазеров. Поэтому основное внимание в нашей работе было уделено исследованию свойств нитрида алюминия, наносимого методом реактивного ионно-плазменного распыления.

На серию подложек GaAs(100) наносились диэлектрические покрытия нитрида алюминия толщиной 1000–1500 нм при различных параметрах технологического процесса реактивного ионно-плазменного распыления.

Образцы диэлектрических покрытий подготавливались специальным образом для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии. Одним из

центральных вопросов исследований диэлектрических покрытий нитрида алюминия является его уровень кристалличности. На рис. 2 представлены характерные для исследуемых образцов нитрида алюминия картины электронной дифракции. Наблюдаемая картина от обоих образцов соответствует гексагональному типу кристаллической решетки нитрида алюминия (hex-AlN). Дифракционная картина указывает на высокий уровень содержания поликристаллической фазы в диэлектрических покрытиях нитрида алюминия, полученных при всех значениях варьируемых технологических параметров процесса реактивного ионно-плазменного распыления. Тем не менее на дифракционной картине от образца, полученного в атмосфере с минимальным содержанием остаточного кислорода (рис. 2, *b*), наблюдается размытие

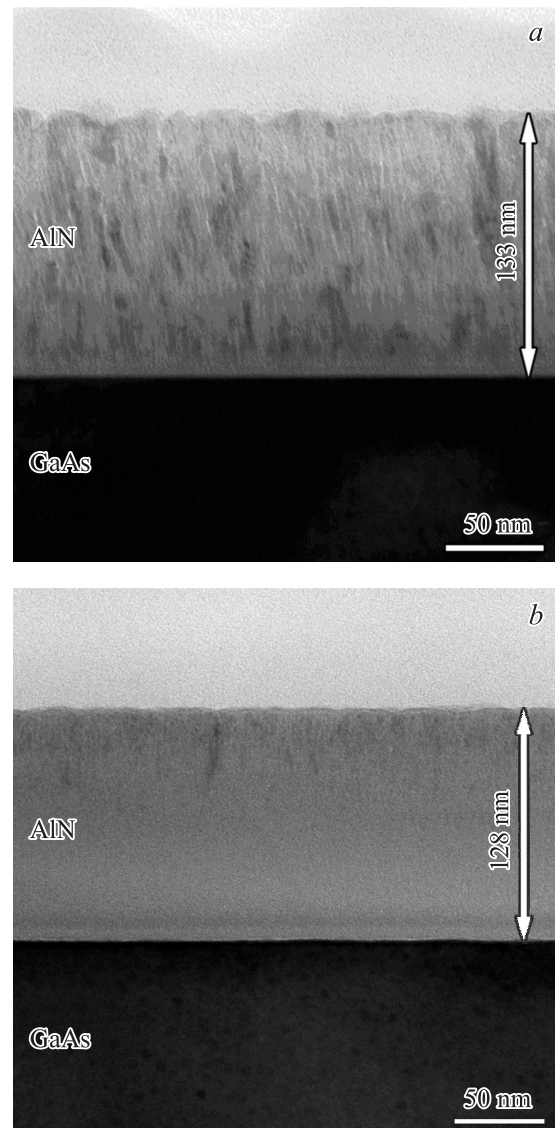


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения пленок нитрида алюминия, полученных при максимальной (*a*) и минимальной (*b*) концентрациях остаточного кислорода в рабочей камере установки.

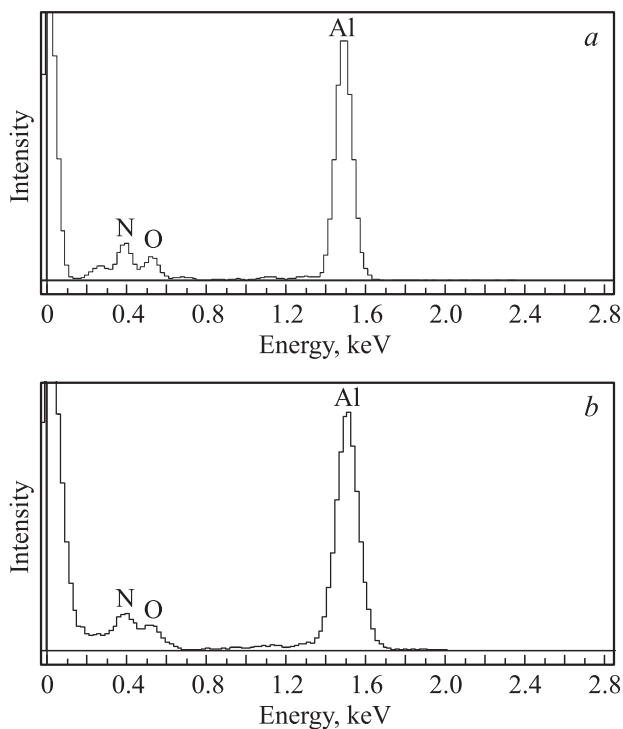


Рис. 4. Спектры характеристического рентгеновского излучения (energy dispersive analysis by X-rays, EDAX) элементов, составляющих пленку нитрида алюминия: *a* — максимальная, *b* — минимальная концентрация остаточного кислорода в рабочей камере установки.

и пониженная интенсивность дифракционных колец, что указывает на меньшую долю кристаллической фазы и меньшие размеры кристаллитов по сравнению с образцом, полученным в условиях высокого содержания кислорода.

Исследование пленок нитрида алюминия с помощью просвечивающей электронной микроскопии в режиме изображения выявляет значительные различия, зависящие от технологических параметров процесса осаждения диэлектрического покрытия. На рис. 3 приведены изображения поперечного сечения исследуемых образцов диэлектрических покрытий. Рис. 3, *a* иллюстрирует структуру пленки нитрида алюминия, полученного при максимальном, а рис. 3, *b* — при минимальном уровне концентрации остаточного кислорода в рабочей камере установки. Для обоих образцов в пленке нитрида алюминия вблизи границы с подложкой арсенида галлия наблюдается переходный слой, отличающийся аморфной структурой и отсутствием кристаллитов. Толщина переходного слоя находится в пределах 7–15 нм, при этом максимальная толщина переходного слоя в 15 нм зарегистрирована в слоях нитрида алюминия, полученных в условиях минимального уровня остаточного кислорода в рабочей камере установки.

Основная толщина пленки нитрида алюминия сильно различается по структуре. В образцах, полученных ме-

тодом реактивного ионно-плазменного распыления в условиях максимального уровня остаточного кислорода (рис. 3, *a*), всю толщу пленки пронизывают поры, несколько разрастающиеся к поверхности пленки. По всей толщине пленки также наблюдается пятнистый контраст, обусловленный, по всей видимости, кристаллитами, размеры которых оцениваются в 5–20 нм. В образцах нитрида алюминия, полученных осаждением в условиях минимальной концентрации остаточного кислорода, изображение имеет однородный контраст в толще пленки, свидетельствующий об отсутствии микроструктуры. Только у самой поверхности пленки (~15–20 нм) обнаруживается пятнистый контраст, обусловленный наличием кристаллитов и вертикальных пор (рис. 3, *b*). Поверхность образцов, полученных осаждением в условиях минимальной концентрации кислорода, более гладкая, ее шероховатость составляет величину 2–3 нм, в то время как для образцов, полученных при высоком содержании кислорода в рабочей атмосфере, шероховатость поверхности достигает 5–7 нм.

Исследование диэлектрических покрытий нитрида алюминия методом рентгеноспектрального микроанализа в просвечивающем электронном микроскопе позволяет провести оценку содержания основных элементов, образующих пленку. На рис. 4 представлены спектры характеристического рентгеновского излучения элементов, составляющих пленку нитрида алюминия, полученные непосредственно от массива пленки. Спектры для сопоставимости нормированы таким образом, чтобы интенсивность линии Al была одинаковой для обоих образцов. Во всех образцах зарегистрировано наличие кислорода. Необходимо отметить, что в образцах нитрида алюминия, полученных в условиях как максимальной, так и минимальной концентрации остаточного кислорода в рабочей камере установки, содержание кислорода в объеме пленки AlN примерно одинаково и оценивается в 10 ат %.

4. Обсуждение результатов и заключение

Таким образом, диэлектрические покрытия нитрида алюминия, полученные методом реактивного ионно-плазменного распыления, представляются нам чрезвычайно перспективными по следующим причинам. Во-первых, показатель преломления диэлектрического покрытия, получаемого с помощью упомянутой технологии, составляет величину $n = 1.8–1.9$, что позволяет варьировать в широких пределах внешние оптические потери и обратную связь резонатора Фабри–Перо полупроводникового лазера. Во-вторых, пленки нитрида алюминия наносятся на подложку образца в атмосфере особо чистого азота с предварительной нитридизацией мишени, что позволяет практически подавить образование вертикальных пор в толще пленки нитрида алюминия в отличие от SiO_2 и Al_2O_3 . В-третьих, метод реактив-

ного ионно-плазменного распыления открывает широкие возможности по варьированию технологических условий процесса нанесения диэлектрических покрытий. Дальнейшие наши исследования диэлектрических покрытий нитрида алюминия, используемого для просветления выходных зеркал резонатора полупроводникового лазера, будут направлены на увеличение выходной оптической мощности и определение оптической прочности просветляющего покрытия нитрида алюминия в полупроводниковых лазерах, работающих как в непрерывном, так и в импульсном режиме генерации.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“, прикладные научные исследования по теме „Разработка МОС-гидридной технологии наногетероструктур и мощных непрерывных и импульсных полупроводниковых лазеров на их основе, излучающих в диапазоне длин волн 1400–1600 нм“, шифр 2014-14-579-0066-003; соглашение № 14.607.21.0048, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0048.

Список литературы

- [1] Д.А. Лившиц, А.Ю. Егоров, И.В. Кочнев, В.А. Капитонов, В.М. Лантратов, Н.Н. Леденцов, Т.А. Налет, И.С. Тарасов. *ФТП*, **35** (3), 380 (2001).
- [2] M. Ettenberg, H. Kressel. *IEEE J. Quant. Electron.*, **16** (2), 186 (1980).
- [3] K. Siddhartha Dradhan et al. *Surf. Coat. Technol.*, **76** (3), 382 (2004).
- [4] T.C. Chou, T.G. Nieh, S.D. McAdams, G.M. Pharr. *Scripta Met.*, **25** (10), 2203 (1991).
- [5] G. Hoetzsche, O. Zywitzki, H. Sahm. *40th Annual Techn. Conf. of Society of Vacuum Coaters* (New Orleans, USA, 1997).
- [6] И.В. Лунев, В.Г. Падалка. *Металлофиз. новейшие технол.*, **22** (2), 36 (2000).
- [7] А.Л. Борисова, Д.И. Адеева, В.Н. Сладкова. *Автом. сварка*, № 9 (534), 26 (1997).
- [8] Л.А. Крушинская, Я.А. Стельмах. *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* (19), № 6, 92 (2011).
- [9] В.В. Тесленко-Пономаренко. *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* (13), № 5, 175 (2003).
- [10] П.В. Середин, Д.Л. Голощапов, А.Н. Лукин, А.С. Леньшин, А.Д. Бондарев, И.Н. Арсентьев, Д.С. Вавилова, И.С. Тарасов. *ФТП*, **48** (11), 1564 (2014).
- [11] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1973).

Редактор Л.В. Шаронова

Properties of AlN films obtained by reactive ion-plasma sputtering

N.A. Bert, A.D. Bondarev, V.V. Zolotarev, D.A. Kirilenko, Ya.V. Lubyanskiy, A.V. Lyutetskiy, S.O. Slipchenko, A.N. Petrunov, N.A. Pikhtin, K.R. Ayusheva, I.N. Arsenyev, I.S. Tarasov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Properties of SiO₂, Al₂O₃ and AlN dielectric coatings obtained by reactive ion-plasma sputtering have been investigated. Refractive indices of SiO₂, Al₂O₃ and AlN dielectric coatings have been defined by optical ellipsometry method. It has been shown, that aluminum nitride is an optimal material for achieving the minimal reflectance coefficient of the semiconductor laser output mirror. Crystalline phase corresponding to a hexagonal atomic lattice and oxygen content up to 10 at% have been registered by transmission electron microscopy method in aluminum nitride films. It has been found that a decrease in the concentration of residual oxygen in the chamber of reactive ion-plasma sputtering installation allows eliminating the appearance of vertical pores inside the aluminum nitride film.