

06

Выращивание ориентированных пленок AlN на подложках сапфира методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения

© В.А. Тарала, А.С. Алтахов, М.Г. Амбарцумов, В.Я. Мартенс

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь
E-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2016 г.

Исследована возможность использования метода плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения для выращивания ориентированных пленок AlN на подложках Al₂O₃ при температурах менее 300°C. Проведены исследования образцов методами рентгенофазового анализа и эллипсометрии. Показано, что при длительностях плазменной экспозиции более 20 с осаждаются пленки, обладающие показателем преломления, равным 2.03 ± 0.03 . На рентгенограммах этих образцов присутствуют рефлексы (0002) и (0004) при углах 2θ , равных 35.7° и 75.9°, характерные для гексагонального политипа AlN. У наилучшего образца для рефлекса (0002) ширина кривой качания на полувысоте интенсивности (FWHM) составила порядка 162 ± 11 arcsec.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.01.44091.16401

Тонкие пленки нитрида алюминия (AlN) перспективны для изготовления холодных катодов [1], силовых приборов [2], газовых сенсоров [3], УФ-светодиодов, фотодетекторов [4], пьезоэлектрических RF-MEMS устройств [5], а также в качестве буферных слоев для роста пленок нитридов галлия [6]. Для этих применений важно получать кристаллические пленки, а также контролировать их кристаллографическую ориентацию.

Из-за отсутствия доступных монокристаллических подложек нитрида алюминия пленки AlN осаждают на инородные подложки (Si, SiC, Al₂O₃), отличающиеся коэффициентом термического расширения и периодом кристаллической решетки. По этой причине в синтезированных слоях возникают сильные внутренние механические напряжения, а также высокие плотности дефектов. Снизить величину внутренних

механических напряжений можно путем понижения температуры формирования пленок.

Как правило, высококачественные ориентированные кристаллические пленки AlN выращивают методами химического осаждения из газовой фазы (CVD — Chemical Vapor Deposition) [7–9] на подложках сапфира при температурах более 840°C. Эти пленки имеют ширину кривой качания на полувысоте интенсивности (FWHM) порядка 11 arcsec [9]. В то же время методом магнетронного распыления (MS — Magnetron Sputtering) [10] осаждаются пленки при температурах порядка 500°C, но у этих слоев величина FWHM > 2°. Методами плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) выращиваются аморфные или поликристаллические пленки нитрида алюминия [11–16]. При этом в литературе имеются противоречивые данные о температурах начала роста кристаллических пленок. Так, в [12] выдвинуто предположение, что кристаллические пленки можно вырастить только при температурах (T) более 300°C. В работе [14] кристаллические пленки выращены при $T = 250^\circ\text{C}$, а в работе [13] показана возможность роста при $T \geq 100^\circ\text{C}$. Во всех этих случаях осаждались покрытия без выраженной ориентации. Между тем об успехах синтеза ориентированных пленок на подложке сапфира с буферным слоем GaN сообщается в работе [16], однако этот результат был достигнут при температурах порядка 500°C. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований, свидетельствующие о возможности осаждения ориентированных пленок AlN при температурах подложки сапфира менее 300°C, и обсуждается влияние температуры подложки и длительности плазменной экспозиции на кристалличность этих пленок.

В настоящее время гетероэпитаксиальные пленки AlN с максимально высокой кристалличностью выращиваются на подложках сапфира (Al_2O_3), поэтому подложки данного материала были выбраны для нашего исследования. Синтез пленок осуществлялся при помощи установки PEALD TFS-200 производства компании Veneq (Финляндия). Во всех экспериментах рабочая частота ВЧ-генератора составляла 13.56 MHz, мощность — 200 W, расход азота через камеру реактора 200 sccm, а через реактор 300 sccm. После выхода на температурный режим (210–280°C) поверхность подложки в течение 60 s обрабатывали плазмой газовой смеси водорода (80 sccm) и азота (20 sccm). Плазма этой смеси использовалась в качестве источника азота в циклическом процессе осаждения пленки. Первой стадией цикла являлась

подача в реактор триметилалюминия (ТМА), являющегося источником алюминия. Испаритель с ТМА был термостатирован при температуре 18°C. Во всех экспериментах длительность импульса подачи ТМА составляла 0.05 s. Затем в течение времени $\tau_{PUR} = 30$ s проводилась вентиляция реактора с целью удаления избытков ТМА и продуктов его взаимодействия с подложкой. После этого поверхность подложки обрабатывали плазмой газовой смеси водорода и азота. Длительность плазменной экспозиции (τ_{PE}) изменяли от 3 до 30 s. Финальной стадией цикла была вентиляция реактора длительностью 10 s. Количество циклов осаждения подбирали таким образом, чтобы толщины пленок были в диапазоне 35–40 nm.

Скорость роста (GR) оценивали как отношение толщины пленки к количеству циклов осаждения. Толщину пленки измеряли при помощи спектрального эллисометра SE-800 (Sentech, Германия). Было установлено, что в диапазоне температур 210–250°C и при $\tau_{PE} \leq 6$ s GR составила 0.100 ± 0.005 nm/cycle. При уменьшении τ_{PE} до 3 s величина GR снижалась до 0.085 ± 0.005 nm/cycle, а при повышении температуры до 280°C она увеличивалась до 0.108 ± 0.005 nm/cycle. Так как отсутствие зависимости GR от T указывает на самоограниченность процесса роста, было сделано предположение, что при температурах менее 250°C образцы осаждаются в режимах атомно-слоевого осаждения, а при более высоких температурах синтезируются в условиях, похожих на химическое осаждение из газовой фазы.

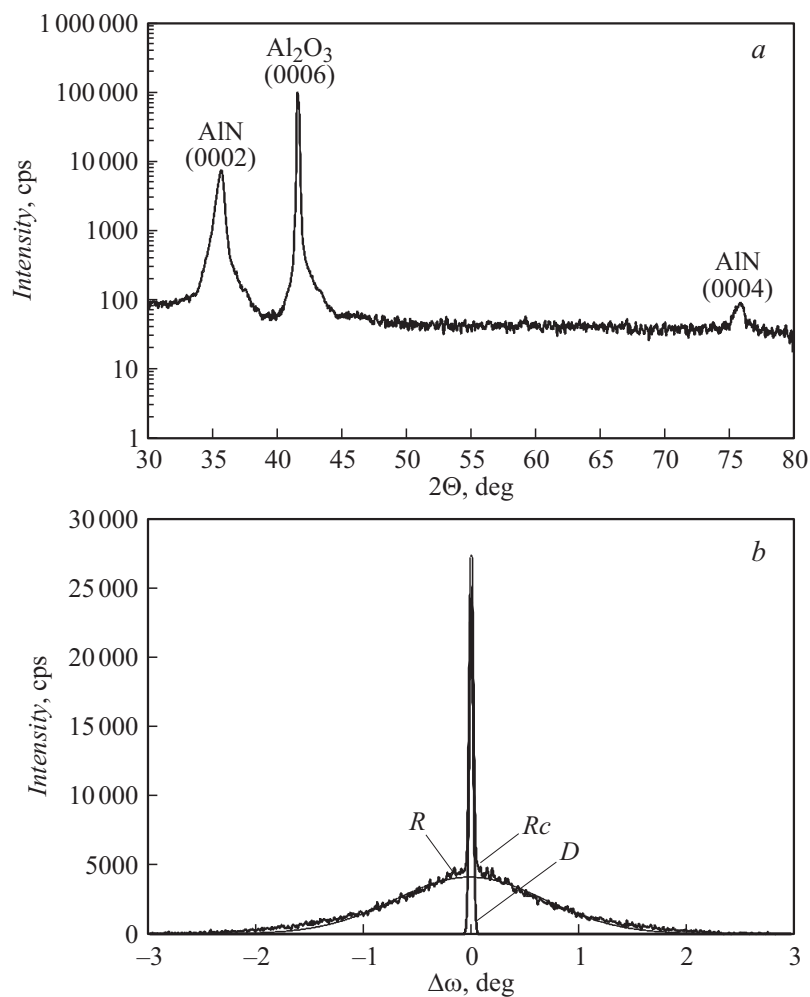
Исследования зависимости величины показателя преломления (n) от условий осаждения позволили обнаружить, что для образцов, выращенных при τ_{PE} более 6 s, значение n на длине волны 633 nm достигает величины 2.01 ± 0.05 . При этом показатель преломления практически не зависел от выбора температуры осаждения. Незначительное уменьшение n до 1.95 ± 0.05 происходило при снижении τ_{PE} до 3 s. Принимая во внимание, что у пленок AlN показатель преломления снижается с уменьшением кристалличности, вероятно, что 3 s плазменной экспозиции недостаточно для полного превращения хемосорбированных частиц в слой кристаллического нитрида алюминия.

С целью анализа микроструктуры пленок были проведены рентгенофазовые исследования в диапазоне углов 2Θ от 30° до 80° при помощи дифрактометра ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific), оснащенного параболическим зеркалом Гёбеля и тонкопленочным коллиматором. Эти исследования показали, что у образцов AlN/Al₂O₃,

выращенных при $\tau_{PE} = 3$ s, на рентгенограммах, измеренных в геометрии Брегга–Брентано (XRD), имеются только связанные с подложкой сапфира рефлексы (0006) при углах 2Θ порядка 41.7° . Отсутствие рефлексов нитрида алюминия свидетельствовало об аморфной структуре пленок. У образцов, синтезированных при $\tau_{PE} = 6$ s, на рентгенограммах появлялись дополнительно интенсивные рефлексы с максимумами при углах 2Θ , равных $35.7 \pm 0.1^\circ$ (см. рисунок, *a*), за которые ответственны отражения от плоскостей (0002) гексагонального политипа нитрида алюминия [7]. При температурах $250\text{--}280^\circ\text{C}$ и при $\tau_{PE} \geq 20$ s на рентгенограммах появлялись отражения от плоскостей более высокого порядка (0004), что свидетельствовало о повышении кристалличности пленок с увеличением длительности плазменной экспозиции.

Следует отметить, что у образцов, осажденных при температуре 210°C даже при $\tau_{PE} = 30$ s, рефлексов (0004) не наблюдалось. Данное обстоятельство свидетельствовало о необходимости более значительного увеличения длительности плазменной экспозиции для повышения кристалличности пленок при снижении температуры процесса их синтеза. Однако, по нашему мнению, процессы с $\tau_{PE} > 30$ s с точки зрения практического использования метода PEALD экономически не эффективны.

Далее были проведены исследования пленок методом кривых качания (R_c — rocking curve). На рисунке *b*, для одного из образцов, выращенных при $T \geq 250^\circ\text{C}$ и $\tau_{PE} \geq 10$ s, представлена кривая качания, измеренная для угла $2\Theta = 35.7^\circ$. Так же, как в работах [7,17], формы R_c описывались суммой двух кривых Гаусса. Отметим, что природа узкой и интенсивной составляющей R_c (D -кривая) связана с дифракцией от плоскостей (0002) (см. рисунок, *c*). Что касается широкой составляющей (R -кривая), то она обусловлена диффузным рассеянием, возникающим в тонких пленках из-за шероховатости границ раздела, малого диаметра кристаллитов, а также высокой плотности дислокаций. Проведенные исследования этих образцов показали, что ширина R -кривой на полувысоте интенсивности (FWHM_R) составляет порядка $1.6^\circ \pm 0.4^\circ$, а у D -кривой (FWHM_D) не превышает $0.045^\circ \pm 0.005^\circ$. Отношение интенсивностей D -кривой к R -кривой (I_D/I_R) достигает величин 4.5 ± 1.5 . Из-за более высокой интенсивности D -кривой, по сравнению с интенсивностью R -кривой, ширина R_c на полувысоте интенсивности (FWHM_{R_c}) и величина FWHM_D были сопоставимы (см. рисунок, *c*).



Результаты рентгеновских исследований: *a* — типичная кривая рентгенофазового анализа; *b* — кривая качания; *c* — центральная часть кривой качания в увеличенном масштабе.

При снижении температуры до 210°C происходило уменьшение величины I_D/I_R до 0.75 ± 0.30 на фоне снижения интенсивности

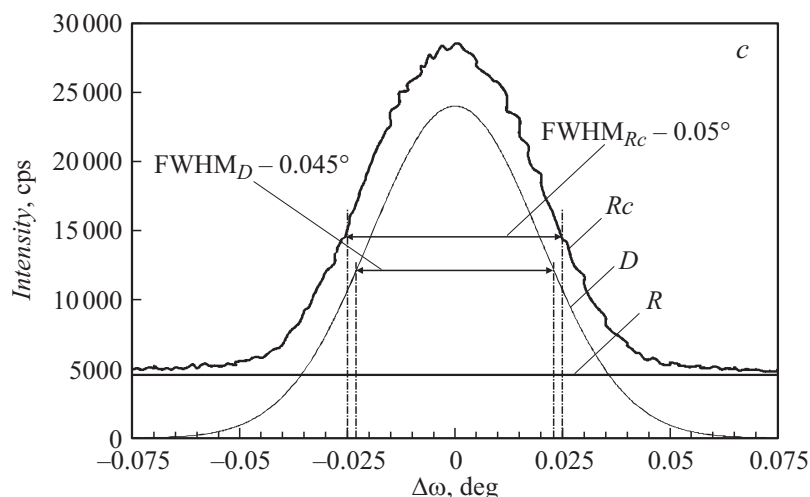


Рисунок (продолжение).

всей кривой качания. Кроме этого, наблюдалось возрастание $FWHM_{R_c}$ до $0.25 \pm 0.05^\circ$, что указывает на повышение плотности дефектов в пленках и на ухудшение их кристалличности. При снижении τ_{PE} до 6 s происходило повышение величины $FWHM_R$ до $6.0^\circ \pm 1.5^\circ$. При этом из-за уменьшения I_D/I_R до нуля величины $FWHM_{R_c}$ и $FWHM_R$ сравнивались. Дальнейшее уменьшение длительности τ_{PE} до 3 s приводило к синтезу аморфных образцов, у которых на рентгенограммах отсутствовали рефлексы, связанные с AlN.

В заключение следует отметить, что наилучшим результатом проведенного исследования являлись образцы, выращенные при длительностях плазменной экспозиции 20 s и при температурах в диапазоне $250\text{--}280^\circ\text{C}$. У этих пленок $I_D/I_R \approx 6$, а $FWHM_{R_c} \approx 0.045^\circ \pm 0.003^\circ$ (162 ± 11 arcsec). Для сравнения, величина $FWHM_{R_c}$ у синтезированных нами образцов меньше в четыре раза, чем у ориентированной пленки AlN ($FWHM_{R_c} = 670$ arcsec), выращенной методом PEALD [16] на подложке сапфира с подслоем нитрида галлия при температуре 500°C .

Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено, что методом плазмоактивированного атомно-слоевого осажде-

ния с использованием источника емкостно-связанной плазмы можно выращивать ориентированные кристаллические пленки нитрида алюминия при температурах от 210°C. С увеличением длительности плазменной экспозиции и при повышении температуры подложки кристалличность пленок возрастает. По нашему мнению, повышение кристалличности пленок с увеличением τ_{PE} происходит из-за увеличения временного промежутка, в течение которого хемосорбированные частицы могут участвовать в диффузионных процессах, приводящих к образованию более крупных зародышей. При этом энергию для осуществления актов диффузии эти частицы получают при взаимодействии с плазмой. Следовательно, в случае использования метода PEALD негативные эффекты, связанные с уменьшением температуры, в частности понижение кристалличности пленок, можно компенсировать путем увеличения длительности плазменной экспозиции.

Список литературы

- [1] *Sowers A.T.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. N 16. P. 2289–2291.
- [2] *Sahyoun W.* et al. // *IEEE TUFFC.* 2011. V. 58. N 10. P. 2162–2170.
- [3] *Ivaldi P.* et al. // *Frequency Control Symposium (FCS).* 2010. P. 81–84.
- [4] *Tsai D.-S.* et al. // *Sci. Rep.* 2013. N 4. P. 2628.
- [5] *Clement M.* et al. // *Ultrasonics.* 2004. N 42. P. 403–407.
- [6] *Ратников В.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 8. С. 61–69.
- [7] *Bläsing J.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 033 504 (1–9).
- [8] *Kakanakova-Georgieva A.* et al. // *J. Crystal Growth.* 2012. V. 338. N 1. P. 52–56.
- [9] *Xi Y.A.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V 89. P. 103 106.
- [10] *Matsunami N.* et al. // *Adv. Mater. Phys. Chem.* 2013. N 3. P. 101–107.
- [11] *Lee Y.J.* et al. // *Thin Solid Films.* 2004. V. 446. N 2. P. 227–231.
- [12] *Bosund M.* et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. N 257. P. 7827–7830.
- [13] *Alevli M.* et al. // *Phys. Status Solidi A.* 2012. V. 209. N 2. P. 266–271.
- [14] *Motamedi P.* et al. // *J. Crystal Growth.* 2015. N 421. P. 45–52.
- [15] *Alevli M.* et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2012. V. 30. N 2. P. 021 506 (1–6).
- [16] *Nepal N.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 082 110.
- [17] *Bouille A.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 7. P. 073 503.