

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет»

*На правах рукописи*



Амбарцумов Михаил Георгиевич

**Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения  
на микроструктуру, состав и свойства пленок нитрида алюминия**

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,  
материалов и приборов электронной техники

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
Тарала Виталий Алексеевич

Ставрополь – 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	14
1.1 Общая характеристика нитрида алюминия .....	14
1.1.1 Структура нитрида алюминия .....	14
1.1.2 Свойства и области применения тонких пленок нитрида алюминия .....	19
1.1.3 Подложки для выращивания пленок нитрида алюминия.....	21
1.2 Получение тонких пленок нитрида алюминия методами физического и химического осаждения.....	26
1.3 Метод атомно-слоевого осаждения .....	33
1.3.1 Основы метода атомно-слоевого осаждения .....	33
1.3.2 Исходные реагенты (прекурсоры) для синтеза пленок нитрида алюминия методом атомно-слоевого осаждения .....	36
1.3.3 Способы активации процесса атомно-слоевого осаждения пленок нитрида алюминия .....	37
1.3.4 Влияние температуры синтеза на процесс атомно-слоевого осаждения пленок нитрида алюминия.....	39
1.3.5 Сообщения об успехах выращивания кристаллических пленок нитрида алюминия методом атомно-слоевого осаждения .....	42
1.4 Выводы к первой главе .....	43
<b>ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ</b> .....	45
2.1 Описание оборудования, используемого для синтеза экспериментальных образцов .....	45
2.1.1 Установка атомно-слоевого осаждения TFS 200.....	45
2.1.2 Методика получения тонких пленок нитрида алюминия методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения .....	48
2.2 Описание оборудования, используемого для исследования экспериментальных образцов .....	52

2.2.1	Спектроскопический эллипсометр SE 800 .....	52
2.2.2	Методика измерения толщины и оптических характеристик пленок нитрида алюминия на спектроскопическом эллипсометре SE 800 .....	54
2.2.3	Инфракрасный Фурье-спектрометр ФСМ 1201 .....	55
2.2.4	Методика определения оптических спектров пленок нитрида алюминия на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201 .....	56
2.2.5	Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA.....	57
2.2.6	Методика исследования микроструктуры пленок нитрида алюминия на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.....	59
2.2.7	Атомно-силовой микроскоп Ntegra Maximus .....	62
2.2.8	Методика исследования морфологии поверхности пленок нитрида алюминия на атомно-силовом микроскопе Ntegra Maximus.....	64
2.2.9	Сканирующий электронный микроскоп MIRA LMH и методика исследования морфологии поверхности пленок нитрида алюминия.....	65
2.3	Выводы ко второй главе.....	68
<b>ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕТОДА ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННОГО АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ.....</b>		
3.1	Исследование влияния состава плазмообразующей смеси на скорость роста и состав пленок AlN .....	70
3.2	Влияние температуры реактора при длительности подачи TMA 300 мс на состав и свойства пленок AlN.....	73
3.3	Влияние длительности плазменной экспозиции при длительности подачи TMA 300 мс на скорость роста и свойства пленок AlN.....	77
3.4	Влияние длительности подачи TMA на скорость роста, состав и свойства пленок AlN .....	80
3.5	Влияние длительности плазменной экспозиции при длительности подачи TMA 50 мс на скорость роста, состав и свойства пленок AlN.....	85
3.6	Оценка оптимальных режимов гетероэпитаксиального осаждения пленок нитрида алюминия методом PEALD.....	97

3.7 Выводы к третьей главе.....	100
<b>ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕТОДА ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННОГО АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ .....</b>	<b>102</b>
4.1 Зависимость микроструктуры пленок AlN от температуры процесса	102
4.2 Зависимость морфологии тонких пленок нитрида алюминия от температуры процесса осаждения.....	112
4.3 Зависимость микроструктуры тонких пленок нитрида алюминия от количества циклов процесса осаждения.....	117
4.3.1 Эллипсометрия.....	117
4.3.2 Рентгеноструктурный анализ.....	119
4.3.3 Влияние количества циклов осаждения метода PEALD на степень кристалличности пленок AlN, выращенных на подложках сапфира .....	128
4.3.4 Влияние количества циклов осаждения на морфологию пленок AlN.....	130
4.3.5 Обсуждение механизмов зарождения и роста тонких пленок нитрида алюминия на подложках сапфира и кремния методом PEALD.....	134
4.4 Моделирование процессов зарождения пленок нитрида алюминия на подложках монокристаллического кремния .....	138
4.5 Выводы к четвертой главе.....	144
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>146</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>148</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>171</b>
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	171
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	172
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	173
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	174

## Список сокращений и условных обозначений

- AlN** – нитрида алюминия;
- ALD (Atomic layer deposition)** – атомно-слоевое осаждение;
- PEALD (Plasma Enhanced Atomic layer deposition)** – плазмоактивированное атомно-слоевое осаждение;
- TALD (Thermo Atomic layer deposition)** – термическое атомно-слоевое осаждение;
- SAW (Surface acoustic waves)** – поверхностные акустические волны;
- BAW (Bulk acoustic waves)** – объемные акустические волны;
- ICP (inductive-coupled plasma)** – индуктивно-связанная плазма;
- CCP (capacitive-coupled plasma)** – ёмкостно-связанная плазма;
- Self-limited growth** – режим самоограниченного роста;
- TMA** – триметилалюминия  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ;
- Edge** – прорастающие дислокации краевого типа;
- Screw** – прорастающие дислокации винтового типа;
- Mixed TDs** – прорастающие дислокации смешанного типа;
- $\text{FWHM}_{\text{hkl}}$  (Full width at half maximum)** – ширина на половине максимума интенсивности кристаллографического рефлекса (hkl);
- (hkl)** – индексы Миллера;
- $\sigma$  (Residual biaxial stress)** – двухосные внутренние механические напряжения;
- $\sigma_{\text{compressive}}$  (Compressive stress)** – механическое напряжение сжатия;
- $\sigma_{\text{tensile}}$  (Tensile stress)** – механическое напряжение растяжения;
- КТР** – коэффициент линейного термического расширения;
- CVD (Chemical vapor deposition)** – химическое осаждение из газовой фазы;
- MOCVD (Metal-organic Chemical vapor deposition)** – металлоорганическое химическое осаждение/эпитаксия из газовой фазы;
- PVD (Physical vapor deposition)** – методы сублимации-конденсации;
- PLD (Pulsed laser deposition)** – импульсно-лазерное осаждение;
- MS (Magnetron sputtering)** – магнетронное распыление;
- RF-MS** – ВЧ-магнетронное распыление;

**DC-MS** – магнетронное распыление постоянного тока;

**MBE (Molecular beam epitaxy)** – молекулярно-лучевая эпитаксия;

**PEMBE (Plasma Enhanced Molecular beam epitaxy)** – плазмоактивированная молекулярно-лучевая эпитаксия;

**XRD (X-ray diffraction)** – рентгеновская дифракция;

**Bragg-Brentano** – геометрия рентгеноструктурного анализа Брэгга-Брентано;

**GIXRD** – геометрия рентгеноструктурного анализа скользящего малоуглового падения пучка;

**РЭМ** – растровая электронная микроскопия;

**ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия;

**АСМ** – атомно-силовая микроскопия;

**RMS (Root mean square)** – средняя квадратичная шероховатость.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Нитрид алюминия (AlN) – это широкозонный полупроводниковый материал, обладающий высокой теплопроводностью, хорошими диэлектрическими свойствами, механической прочностью и химической инертностью. Он находит широкое применение в изделиях электронной техники, в том числе при изготовлении холодных катодов, буферных, диэлектрических, пассивирующих и пьезоэлектрических слоев, при создании газовых сенсоров, УФ-светодиодов, фотодетекторов и тонкопленочных акустических резонаторов.

Развитие технологий нанoeлектроники предъявляет все более возрастающие требования к точности контроля толщины и структуры выращиваемых слоев в наногетероструктурах. Среди методов синтеза пленок AlN, таких как химическое и плазмохимическое осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление, а также молекулярно-лучевая эпитаксия, особого внимания заслуживают методы атомно-слоевого осаждения с термической (TALD) или плазменной активацией (PEALD). В этих методах химическая сборка вещества осуществляется в результате многостадийного процесса путем многократного чередования двух или более химических реакций, которые в заданной последовательности протекают на поверхности подложки. При этом, толщина синтезируемого слоя определяется количеством циклов таких реакций, что позволяет с высокой точностью контролировать толщины слоев в наногетероструктурах. Отличительным признаком атомно-слоевого осаждения является самоограничение роста пленки (self-limited growth), режимы которого зависят от выбора газообразных исходных веществ и способов активации химических превращений. Режим самоограничения заключается в том, что на каждой стадии процесса ALD осаждение каждого последующего слоя материала лимитировано количеством функциональных групп предыдущего слоя. Определение условий реализации самоограничения роста является важной научной и технологической задачей.

Наиболее актуальными являются исследования процессов PEALD, интерес к которым обусловлен возможностью значительного снижения температуры синтеза AlN, по сравнению с TALD, благодаря увеличению реакционной способности аммиака или азота посредством плазменной активации. Понижение температуры процесса, в свою очередь, минимизирует риски возникновения внутренних механических напряжений, образующихся вследствие рассогласования параметров кристаллических решеток и несоответствия коэффициентов термического расширения материалов в гетероструктурах.

До недавнего времени, при помощи PEALD преимущественно выращивали аморфные или поликристаллические пленки. Для большинства практических применений пленок AlN, крайне важно четко контролировать наноструктуру осаждаемых слоев, а также получать их с высокой степенью кристалличности. Однако, противоречивые экспериментальные данные о зависимости структуры и состава пленок от условий PEALD, не позволяют сформулировать четкие представления о кинетике и механизмах плазмоактивированных химических реакций, протекающих на каждой из стадии цикла PEALD, а также о путях повышения кристалличности пленок. Таким образом, изучение процессов выращивания пленок AlN методом PEALD является актуальным.

В связи с этим, целью диссертационной работы являлось: исследование влияния условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на химический состав, структуру и свойства пленок нитрида алюминия.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Исследование влияния соотношения газов (азот и водород) в плазмообразующей смеси на скорость роста и химический состав пленок нитрида алюминия, осаждаемых методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения.

2. Исследование влияния длительностей стадий подачи триметилалюминия ( $\text{TMA} - \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ), продувки после подачи ТМА, плазменной экспозиции на скорость роста, химический состав и свойства пленок нитрида алюминия, осаждаемых методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения, и определение условий реализации режима самоограничения роста.

3. Исследование влияния температуры процесса плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на структуру и свойства пленок нитрида алюминия, осаждаемых на подложках кремния и сапфира в режиме самоограничения роста.

4. Исследование механизмов формирования тонких пленок  $\text{AlN}$  на подложках кремния и сапфира при их осаждении методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения.

#### **Научная новизна**

1. Впервые на подложках кремния и сапфира при использовании источника емкостно-связанной плазмы методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения при температурах менее  $300\text{ }^\circ\text{C}$  получены кристаллические пленки нитрида алюминия.

2. Установлено, что в режиме самоограничения роста микроструктура пленок нитрида алюминия, получаемых методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на подложках кремния и сапфира, зависит от длительности стадии плазменной экспозиции.

3. Установлено, что критическим условием получения кристаллических пленок нитрида алюминия методом PEALD является полное химическое превращение исходных реагентов в слои  $\text{AlN}$  в пределах каждого цикла процесса осаждения.

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

1. Показана возможность осаждения тонких пленок нитрида алюминия стехиометрического состава на подложках кремния и сапфира методом

PEALD с использованием триметилалюминия и плазмообразующей смеси азота/водорода.

2. Установлено, что нижний температурный предел реализации процессов PEALD выращивания кристаллических пленок нитрида алюминия на подложках кремния и сапфира с использованием в качестве исходных реагентов  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и плазмообразующей смеси  $\text{N}_2/\text{H}_2$  в режиме самоограничения составляет  $210^\circ\text{C}$ .

3. Определены условия осаждения методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения «с-ориентированных» пленок нитрида алюминия на подложках сапфира, для которых ширина кривой качания на половине интенсивности рентгеновского рефлекса (0002) составляет  $162 \pm 7$  арксек.

4. Определено, что увеличение толщины покрытия  $\text{AlN}$  независимо от выбора подложки ( $\text{Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) приводит к повышению степени кристалличности, размеров кристаллитов, средней квадратичной шероховатости и оптической плотности материала, а для  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  к снижению внутренних механических напряжений и плотности дислокаций.

5. Оптимизированные режимы выращивания пленок нитрида алюминия методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения были использованы для пассивации покрытий p-i-n фаски силовых диодов, разрабатываемых в АО «Оптрон-Ставрополь».

6. Оптимизированные режимы выращивания пленок нитрида алюминия методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения были использованы в изготовлении просветляющих покрытий сапфировых окон, разрабатываемых в ООО НПФ «Экситон».

7. Результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, использованы в учебном процессе физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» в курсах «Основы технологии материалов» и «Пленочные технологии».

**Методология и методы исследования.** В диссертационной работе экспериментальные исследования проводились с использованием

современного оборудования и методов: ИК-спектрометрии, эллипсометрии, электронной Оже-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Теоретические исследования и анализ полученных результатов основывается на современных представлениях о механизмах образования тонких пленок и их микроструктуре.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты изучения влияния длительностей стадий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на скорость роста, коэффициент преломления и состав пленок нитрида алюминия с применением методов эллипсометрии, ИК-спектрометрии и электронной Оже-спектрометрии.

2. Результаты исследования влияния температуры процесса и длительности стадии плазменной экспозиции плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру пленок нитрида алюминия с применением методов рентгеноструктурного анализа в геометриях Брэгга-Брентано и скользящего малоуглового падения пучка, а также метода построения кривых качания.

3. Результаты исследования морфологии поверхности пленок нитрида алюминия полученных на подложках кремния и сапфира в режимах самоограниченного роста с использованием методов атомно-силовой и растровой электронной микроскопии.

4. Результаты исследования зависимостей плотностей дислокаций, величин внутренних механических напряжений, размеров кристаллитов и параметра кристаллической решётки нитрида алюминия от толщины пленок, выращенных на подложках кремния и сапфира методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения.

**Достоверность результатов** проведенных исследований подтверждается сопоставлением экспериментальных данных, полученных при

использовании независимых методов исследования, и соответствием современных теоретических представлений экспериментальным результатам.

**Апробация работы.** По результатам диссертационного исследования опубликовано 10 научных работ, в которых изложены основные результаты и положения диссертации. Среди опубликованных работ 3 статьи в журналах, входящих в базы данных Scopus/Web of Science; 4 тезиса докладов конференций. Получен патент на изобретение.

Результаты диссертационной работы были представлены на конференциях: Международная конференция «International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects», Томск, Россия, 2-7 октября (2016); 14-ая Международная конференция «Baltic conference on atomic layer deposition», Санкт-Петербург, Россия, 2-4 октября (2016); Региональная конференция: IV ежегодная научно-практическая конференция Северо-Кавказского Федерального Университета «Университетская наука – региону», Ставрополь, Россия (2016); III Международная конференция молодых ученых по современным проблемам материалов и конструкций, Республика Бурятия, Россия, 24-28 августа (2019); XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2020», КБГУ, г. Нальчик, Россия (2020).

#### **Личный вклад автора.**

Совместно с научным руководителем выбрано направление и сформулирована цель научных исследований; подобраны методики для изучения структуры и свойств синтезированных образцов. Автором лично сформулированы задачи, а также основные выводы по результатам диссертационной работы; выполнены исследования, связанные с оптимизацией условий получения кристаллических пленок нитрида алюминия на подложках сапфира и кремния методом PEALD. Рассматриваемые в диссертационной работе экспериментальные образцы получены и исследованы при непосредственном участии автора, совместно с сотрудниками научно-лабораторного комплекса чистых зон физико-

технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет». Публикации по результатам исследований подготовлены совместно с соавторами.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав с выводами, заключения, списка литературы, включающего 243 наименований, и четырех приложений. Основная часть работы изложена на 174 страницах машинописного текста. Работа содержит 58 рисунков и 19 таблиц.

# ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Общая характеристика нитрида алюминия

### 1.1.1 Структура нитрида алюминия

Нитрид алюминия (AlN) – широкозонный полупроводник, который в совокупности с нитридами галлия (GaN) и индия (InN) относится к группе A<sup>III</sup>-нитридов периодической таблицы химических элементов Д. И. Менделеева. Нитрид алюминия кристаллизуется в гексагональную структуру типа вюртцит ( $\alpha$ -AlN 2H) и кубические структуры сфалерита или галита ( $\beta$ -AlN 3C). Согласно обозначениям Германа-Могена данные типы кристаллических решеток относятся к пространственным группам симметрии (P6<sub>3</sub>mc), (F4̄3m) и (Fm3̄m) соответственно. Изображения моделей этих структур представлены на рисунке 1.1, а основные характеристики приведены в таблице 1.1.

Кубическая кристаллическая решетка может быть описана тремя векторами базисной плоскости (001)  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$ , причем  $a = |a_1| = |a_2| = |a_3|$ , а углы между ними  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . В случае нитрида алюминия с модификацией 3C-галит атомы алюминия и азота располагаются в октаэдрических позициях (рисунок 1.1б). Стоит отметить, что каждый атом алюминия связан с шестью атомами азота и, таким образом, образуют AlN<sub>6</sub> структуру. С другой стороны, на каждый атом азота приходится шесть атомов алюминия и в этом случае наблюдается образование октаэдрической NAl<sub>6</sub> структуры. Причем постоянная решетки составляет  $a = 4,12 \text{ \AA}$  [№ 000-25-1495 JCPDS PDF2], а длина связи l(Al-N) в обоих случаях и во всех направлениях равна 2,06 Å. Однако, как известно, модификация галита при нормальных условиях находится в метастабильном состоянии, и ее получение возможно только при проведении процесса выращивания в условии избыточно высоких давлений [1,2]. Согласно [3] переход из стабильной фазы вюртцита в галит

осуществляется при  $P > 12,5$  ГПа, а в работе [2] утверждается, что равновесное давление фазового перехода находится в диапазоне  $P = 0 - 14$  ГПа.

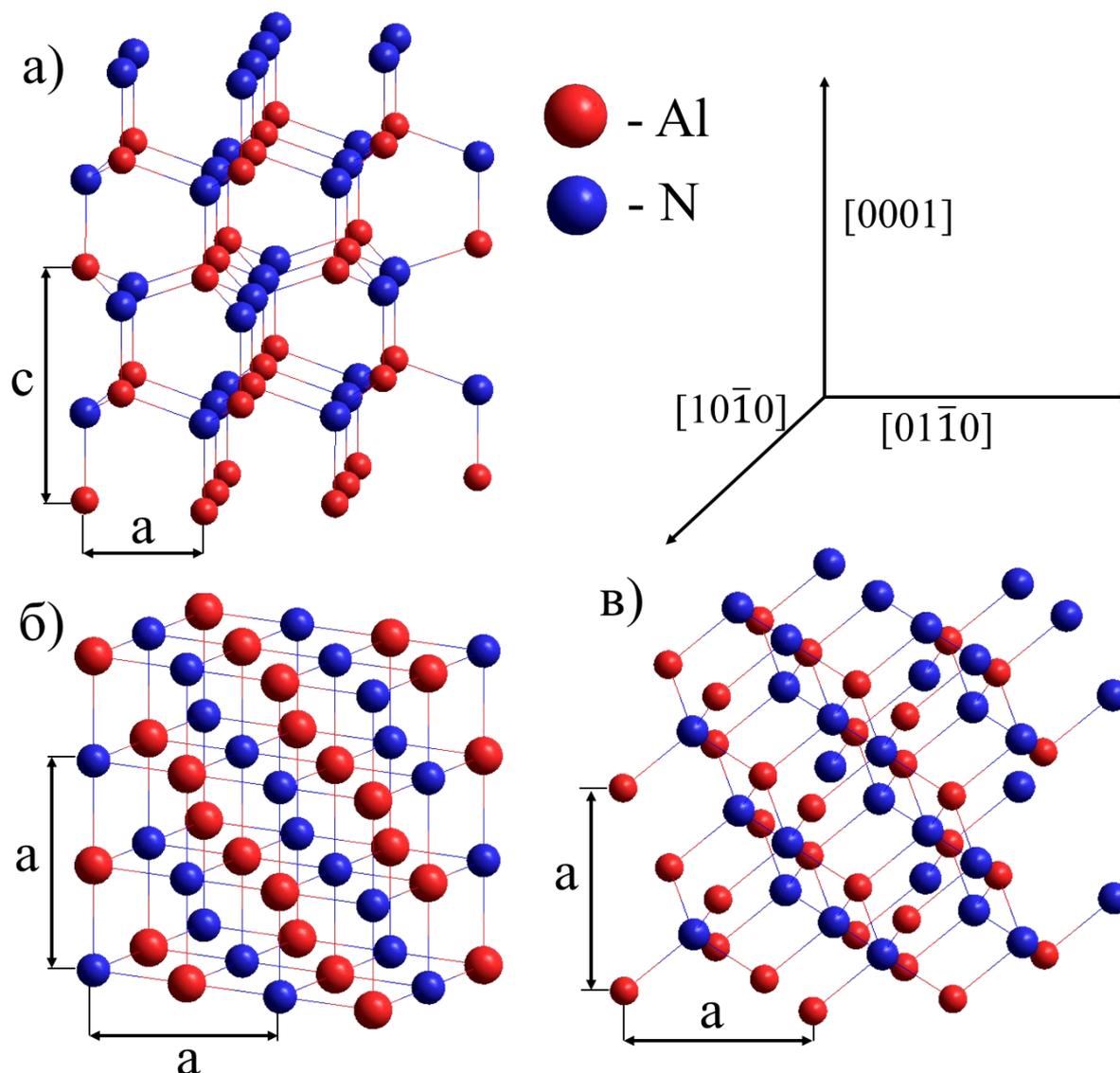


Рисунок 1.1 – Изображение моделей структуры:

а) вюртцит –  $P6_3mc$ ; б) галит –  $Fm\bar{3}m$ ; в) сфалерит –  $F\bar{4}3m$

По сравнению с галитом в сфалерите атомы Al и N располагаются в тетраэдрических позициях (рисунок 1.1в). Каждый атом алюминия связан с четырьмя атомами азота, и наоборот, на каждый атом азота приходится четыре атома алюминия. Таким образом, в этих случаях наблюдается образование структур  $AlN_4$  и  $NaN_4$  соответственно. Постоянная кристаллической решетки

составляет  $a = 4,342 \text{ \AA}$  [№ 010-88-2363 JCPDS PDF2], а длина связи  $l(\text{Al-N}) = 1,8901 \text{ \AA}$ .

Таблица 1.1. Основные характеристики кубического и гексагонального типов кристаллических решеток нитрида алюминия

Вид структуры	Параметры кристаллической решетки	Ссылка на источник	Координаты атомов (первая позиция)	Ссылка на источник
Р <sub>6</sub> 3mс гексагональный вюртцит	$a = 3,114 \text{ \AA};$ $c = 4,9792 \text{ \AA};$ $c/a = 1,598;$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ.$	[№000-25-1133 JCPDS PDF2]	Al (1/3; 2/3; 0) N (1/3; 2/3; 0,381)	[4]
	$u = 0,38 \text{ \AA}$	[5]		
	$B_1(\text{Al-N}_x) = 1,885 \text{ \AA},$ где $x = 1, 2, 3;$ $B_2(\text{Al-N}_0) = 1,97 \text{ \AA}$	[6]		
F $\bar{4}$ 3m кубический сфалерит	$a = 4,342 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[№ 010-88-2363 JCPDS PDF2]	Al (0; 0; 0) N (0,25; 0,25; 0,25)	[7]
	$l(\text{Al-N}) = 1,8901 \text{ \AA}$	[модель HyperChem]		
Fm $\bar{3}$ m кубический галит	$a = 4,12 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[№ 000-25-1495 JCPDS PDF2]	Al (0; 0; 0) N (0.5; 0.5; 0.5)	[8]
	$l(\text{Al-N}) = 2,06 \text{ \AA}$	[модель HyperChem]		

Гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка вюртцита может быть описана векторами базисной плоскости (0001)  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$ , для которых  $a = |a_1| = |a_2|$  и  $c = |a_3|$ , а углы между ними  $\alpha = \beta = 90^\circ$  и  $\gamma = 120^\circ$ . При давлении синтеза  $P = 0 \text{ ГПа}$  [3], а также отсутствии внутренних механических напряжений и возникающих в следствие этого деформаций, параметры решетки нитрида алюминия со структурой вюртцит (рисунок 1.1a) принимают значения  $a = 3,114$  и  $c = 4,9792$  (соотношение  $c/a = 1,598$ ) [№000-25-1133 JCPDS PDF2]. Помимо этого, выделяют внутренний параметр  $u = 0,38 \text{ \AA}$  [5], который определяется как длина связи анион-катионного взаимодействия в направлении с-оси кристалла ([0001]) [9]. В случае вюртцита каждый атом алюминия окружен четырьмя атомами азота, а на каждый атом азота приходится четыре атома алюминия. При этом происходит образование

тетрагональных структур  $AlN_4$  и  $NaAl_4$  соответственно. Такая ситуация аналогична нитриду алюминия в сфалерите. Однако существенное отличие сфалерита и вюртцита заключается в последовательности расположения атомов Al и N, координаты которых приведены в таблице 1.1. Согласно [3], при давлении процесса выращивания P менее 20 ГПа эти структуры могут сосуществовать вместе. При этом стоит отметить, что фаза вюртцита является наиболее термодинамически стабильной.

Как показано в [6,10], нитрид алюминия со структурой вюртцит обладает двумя типами связи Al-N: к первому типу относятся три эквивалентные  $B_1(Al-N_x) = 1,885 \text{ \AA}$ , где  $x = 1, 2, 3$ ; ко второму –  $B_2(Al-N_0) = 1,97 \text{ \AA}$ , направленная вдоль с-оси кристалла (рисунок 1.2).

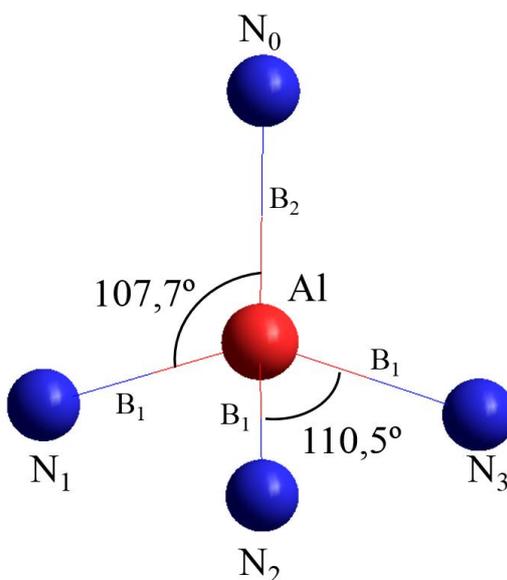


Рисунок 1.2 – Тетрагональная структура вюртцита  $AlN_4$

Связи Al-N с  $sp^3$  типом гибридизации обладают двойственной природой. Это проявляется в их частичной ковалентности [11] и частичной ионности. При этом именно для  $B_2$  характерно большее ионное взаимодействие (процент ионности – 47%) [12,13]. Причиной этого является сильное кулоновское притяжение электронных пар наиболее электроотрицательным атомным ядром азота [14] и, как следствие, образование пустых орбиталей у алюминия и заполнение внешних орбиталей у азота [10].

Согласно [№000-25-1133 JCPDS PDF2], преимущественными направлениями роста пленок нитрида алюминия с вюртцитной структурой являются плоскости  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$  и  $(10\bar{1}1)$ . Как указывается в работах [10] и [12] плоскость  $(10\bar{1}0)$  состоит из эквивалентных  $V_1$  связей, в то время как образование кристаллографических плоскостей  $(0002)$  и  $(10\bar{1}1)$  сопряжено с наличием смешанных  $V_1$  и  $V_2$  связей. Стоит отметить, что тип  $V_2$  обладает относительно меньшей энергией связи по сравнению с  $V_1$ . Таким образом, для осаждения покрытия в направлении  $[0001]$  требуется сообщить системе большего количества энергии, чем в других направлениях роста. Это обстоятельство хорошо согласуется с работами [6,15–19], в которых показано, что увеличение температуры осаждения, давления в реакционной камере или мощности ВЧ-генератора приводило к переходу роста пленок AlN в плоскости  $(10\bar{1}0)$  к плоскости  $(0002)$ .

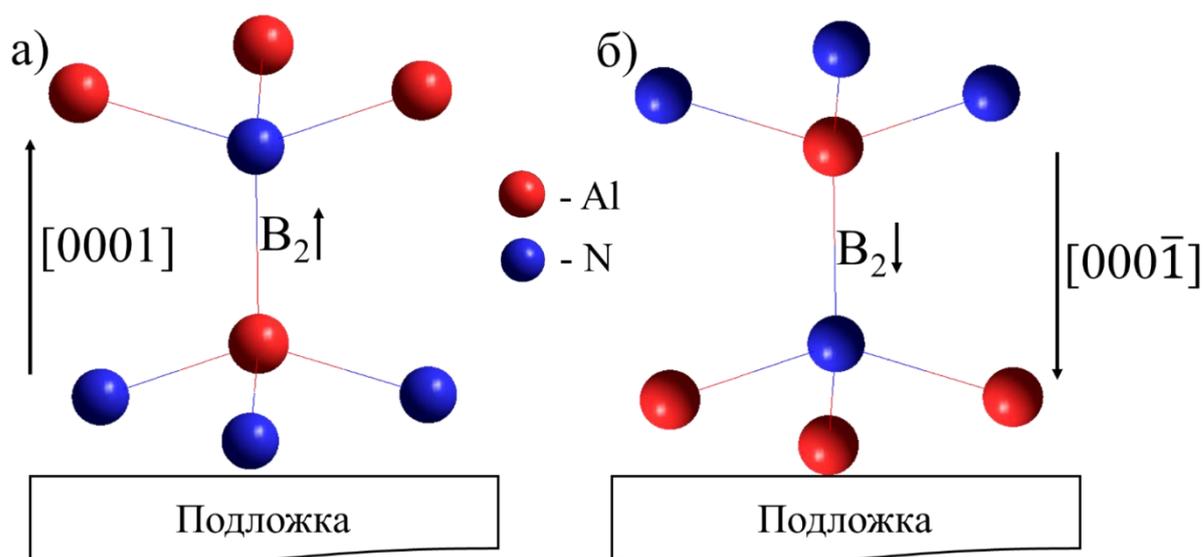


Рисунок 1.3 – Модели: а) Al-границы пленки AlN; б) N-границы пленки AlN

Существенным критерием, влияющим на свойства тонких пленок нитрида алюминия и области их применения, является полярность граней [9,14,20]. В наиболее предпочтительном направлении роста  $[0001]$  вюртцита плоскость  $(0001)$  может быть ограничена атомами алюминия или азота,

которые образуют двойную структуру, состоящую из двух близкорасположенных гексагональных слоев Al и N. Если верхний слой подобной структуры состоит из атомов алюминия, пленка AlN обладает Al-гранью и соответствует направлению роста  $[0001]$  (рисунок 1.3а). Напротив, в случае расположения на верхних позициях атомов азота образуется N-грань (рисунок 1.3б), которая характеризуется направлением  $[000\bar{1}]$ . Важно отметить, что для Al-границ атомы алюминия и азота составляют  $AlN_4$  тетраэдр, направление  $B_2$  связи для которого совпадает с  $[0001]$ . В случае N-границ атомы Al и N располагаются в позициях  $NAl_4$  тетраэдра, а направление  $B_2$  связи соответствует  $[000\bar{1}]$ . При этом скорости роста пленок со структурой вюртцита в направлениях  $[0001]$  и  $[0\bar{1}10]$  наибольшие [21].

Таким образом, показано, что соединения алюминия и азота могут образовывать три вида кристаллических решеток, из которых гексагональная структура является наиболее стабильной.

### 1.1.2 Свойства и области применения тонких пленок нитрида алюминия

Тонкие пленки нитрида алюминия обладают уникальными физическими и химическими свойствами, что обеспечивает широкий спектр возможных областей применения. Основные свойства AlN приведены в таблице 1.2. Нитрид алюминия характеризуется наибольшей шириной запрещенной зоны среди всех III-нитридов, величина которой составляет  $E_g = 5,8 - 6,2$  эВ [22–24]. Высокие значения диэлектрической проницаемости для вюртцита низкочастотной  $\epsilon(0) = 8,87$  [25,26] и высокочастотной  $\epsilon_{\perp}(\infty) = 4,38$  и  $\epsilon_{\parallel}(\infty) = 4,61$  [27], а также для сфалерита  $\epsilon(\infty) = 4,54$  [28], обеспечивают высокую пробивную диэлектрическую прочность, химическую стабильность [29], высокое значение напряжения поля пробоя. Помимо этого, нитрид алюминия обладает достаточно хорошей теплопроводностью (3,2 Вт/см·К) [30], большим внутренним сопротивлением ( $10^8 - 10^{13}$ , Ом·см) [25,31,32]. Эти свойства позволяют использовать покрытия AlN при изготовлении

светодиодов синего- и УФ-областей свечения спектра [33–38], лазерных диодов [36,39,40], УФ-фотодетекторов [41], холодных катодов [42,43], газовых сенсоров [44–46] и пьезоэлектрических детекторов [47].

Таблица 1.2. Основные физико-химические свойства нитрида алюминия

Характеристика		Величина	Ссылка на литературный источник
Ширина запрещенной зоны, $E_g$ , эВ		5,8 – 6,2	[22–24]
Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	$\epsilon(0)$ 2Н	8,87	[25,26]
	$\epsilon_{\perp}(\infty)$ 2Н	4,38	[27]
	$\epsilon_{\parallel}(\infty)$ 2Н	4,61	
	$\epsilon(\infty)$ 3С	4,54	[28]
$\Theta_D$ (температура Дебая), К		950	[48]
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>		3,255	[30]
Теплопроводность, Вт/см·К		3,2	
Внутреннее сопротивление, Ом·см		$10^8 - 10^{13}$	[25,31,32]
Температура плавления, $T_m$ , К		3487	[9]
Температура разложения, $T_p$ , К		1313	
Твердость	2Н AlN	$1,8 \cdot 10^3$ кгс/мм <sup>2</sup> (17,7 ГПа)	[49]
	3С AlN	$4 \cdot 10^3$ кгс/мм <sup>2</sup> (42 ГПа)	[50]
Коэффициент термического расширения	$\alpha_a \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	4,15	[51]
	$\alpha_c \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	5,27	
Скорость поверхностных акустических волн (SAW), км/с		6,2	[52]
Скорость объемных акустических волн (BAW), км/с		10,7	

Значения скоростей поверхностных и объемных акустических волн открывают возможности применения AlN для механических резонаторов [53], пьезоэлектрических преобразователей и фильтров [54,55], ВЧ-фильтров [56,57], акустических биосенсоров [58] и тонкопленочных акустических резонаторов [59]. Стоит отметить, что для подобного рода устройств требуются пленки с низкими значениями шероховатости поверхности [56] и обладающие преимущественной кристаллографической ориентацией вдоль направления [0001] [60,61].

Наиболее обширной областью применения AlN является СВЧ электроника. Пленки нитрида алюминия используются в качестве: активных пьезоэлектрических слоев для микроэлектромеханических устройств [62–65];

пассивирующих покрытий полупроводниковых диодов на основе 4H-SiC [66], GaAs [67,68], Ge [69], в производстве полупроводниковых гетероструктур AlGaIn/GaN [19,70–74], а также при изготовлении MOSFET [75–78], HEMT [79–82], SOI [83], TFT [84,85] и MIS [86–88] транзисторов. Помимо этого, AlN применяется в качестве буферных слоев для получения качественных пленок нитрида галлия [89–92], нитрида индия [93], нитрида хрома [50], оксида цинка [94,95] и рутения [96].

Таким образом, показано, что нитрид алюминия является одним из важнейших материалов для производства изделий электронной техники. Принимая во внимание, что эти изделия созданы на основе многослойных гетероструктур, а также существующие тенденции, ведущие к миниатюризации элементов электронной техники, можно сделать предположение, что развитие технологий, позволяющих точно контролировать толщины выращиваемых слоев, является актуальным.

### 1.1.3 Подложки для выращивания пленок нитрида алюминия

Для изготовления компонентной базы микро-, нано- и оптоэлектронных устройств, в следствие отсутствия экономически доступных подложек нитрида алюминия, обоснованным является осаждение пленок AlN на инородных подложках различного состава и природы. Существует возможность получения слоев AlN на подложках алмаза [97–100], кварца [101–103], сапфира [104,105], оксида цинка ZnO [106], карбида кремния SiC [107,108], монокристаллического кремния с ориентациями Si(100) [109–111] и Si(111) [112–115], а также на металлических поверхностях [116,117].

Известно [118,119], при гетероэпитаксиальном выращивании из-за несоответствий параметров кристаллических решеток и коэффициентов линейного термического расширения (КТР) происходит образование дефектов: прорастающих винтовых (screw) и краевых (edge) дислокаций структуры, а также внутренних механических напряжений ( $\sigma$ ) на границе

пленка/подложка. При этом  $\sigma$  разделяют на напряжения растяжения ( $\sigma_{\text{tensile}}$ ) и сжатия ( $\sigma_{\text{compressive}}$ ) [120,121].

Как показано в работах [118,122], различие параметров кристаллических решеток материала подложки и пленки, а также процессы срастания островков [119,123] вызывают возникновение механических напряжений растяжения, которые приводят к сжатию пленки (рисунок 1.4а). Несоответствия коэффициентов термического расширения являются основной причиной образования механических напряжений сжатия при охлаждении структуры, приводящих к расширению покрытия (рисунок 1.4б). Следует отметить, что величина  $\sigma_{\text{compressive}}$  принимает отрицательные значения, а  $\sigma_{\text{tensile}}$  – положительные [124,125].

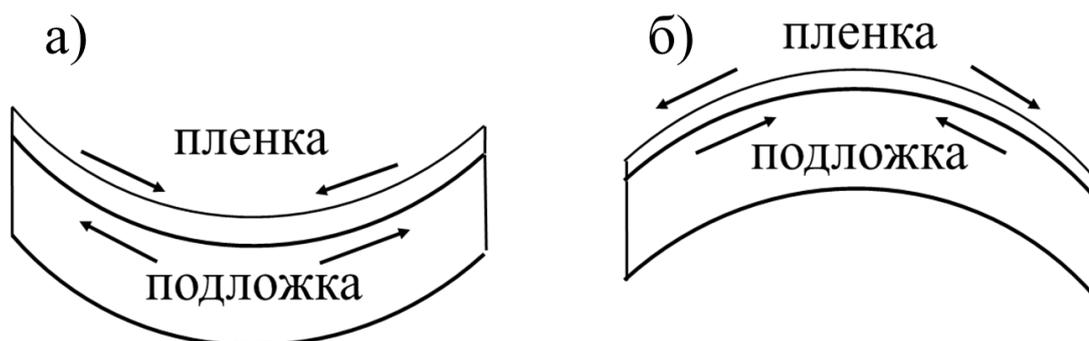


Рисунок 1.4 – Схематичное изображение напряжений: а) растяжения и б) сжатия

Помимо этого, важным обстоятельством гетероэпитаксиального выращивания является сложность получения преимущественной с-ориентации растущей пленки. Отсутствие инверсии при [0001] приводит к сильному электростатическому полю, что является причиной возникновения спонтанной поляризации ( $P_{\text{SP}}$ ) в пленках нитрида алюминия. Для ряда применений [10,126,127] неконтролируемое получение покрытий AlN без преимущественной ориентации подавляет пьезоэффект, для которого важно наличие с-оси. При этом для Al-границы направление  $P_{\text{SP}}$  вдоль [0001] считается

положительным и совпадает с направлением  $V_2$  связи, а вдоль  $[000\bar{1}]$  – отрицательным [14].

Важно отметить, что помимо спонтанной поляризации в вюртцитной структуре AlN в гетероэпитаксиальных слоях наблюдается пьезоэлектрическая поляризация ( $P_{PE}$ ). Причиной  $P_{PE}$  является наличие деформаций и напряжений, возникающих вдоль а-оси кристаллической решетки AlN (in-plane) и вызывающих пьезоэлектрический эффект вдоль оси роста. Величина пьезоэлектрической поляризации отрицательна для внутренних механических напряжений растяжения и положительна для внутренних механических напряжений сжатия [9].

При гетероэпитаксиальном выращивании для снижения величин  $\sigma$  и уменьшения плотности дислокаций, а также получения с-ориентированных кристаллических покрытий AlN важным является выбор подложек.

Как следует из представленных в таблице 1.3 данных для наиболее часто используемых подложек значения КТР и параметров кристаллической решетки отличаются от значений, характерных для нитрида алюминия.

Таблица 1.3. Основные характеристики некоторых материалов подложек и их сравнение с 2H-AlN

Материал	Параметры решетки	Ссылка на источник
	КТР (300К)	
1	2	3
AlN	$a = 3,114 \text{ \AA}$ $c = 4,9792 \text{ \AA}$	[№000-25-1133 JCPDS PDF2]
	$КТР_a = 4,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $КТР_c = 5,27 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[51]
1	2	3
Алмаз, $Fd\bar{3}m$	$a = 3,5667 \text{ \AA}$	[№000-06-0675 JCPDS PDF2]
	$КТР = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[128]
Si, $Fd\bar{3}m$	$a = 5,4301 \text{ \AA}$	[№000-05-0565 JCPDS PDF2]
	$КТР = 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[51]
SiC-6H, $P63mc$	$a = 3,073 \text{ \AA}$ $c = 15,08 \text{ \AA}$	[№000-22-1273 JCPDS PDF2]
	$КТР_a = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $КТР_c = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[9]

1	2	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , R $\bar{3}$ c	a = 4.7587 Å c = 12.9929 Å	[№000-46-1212 JCPDS PDF2]
	KTR <sub>a</sub> = 8,11·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> KTR <sub>c</sub> = 7,28·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	[51]
ZnO, P63mc	a = 3,24982 Å c = 5,20661 Å	[№000-46-1212 JCPDS PDF2]
	KTR <sub>a</sub> = 6,11·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> KTR <sub>c</sub> = 3,59·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	[129]

В частности, подложки алмаза не являются предпочтительным материалов для гетероэпитаксии с-ориентированных пленок AlN, так как КТР этих материалов существенно отличается.

Подложки монокристаллического кремния, не смотря на имеющиеся различия в величинах параметра кристаллической решетки, можно считать одними из наиболее близких по значениям КТР. Данное обстоятельство позволяет рассматривать пластины Si как подложки для выращивания гетероэпитаксиальных пленок нитрида алюминия в рамках диссертационного исследования. Что же касается подложек карбида кремния (6H), то, согласно представленным в таблице 1.3 данным, этот материал обладает близкими значениями коэффициентов термического расширения, а параметры кристаллической решетки находятся в лучшем согласии с параметрами AlN по сравнению с кремнием. В связи с этим подложки SiC-6H можно рассматривать как альтернативу подложек кремния для выращивания гетероэпитаксиальных пленок. Однако в настоящее время подложки карбида кремния пока еще не получили широкого применения как подложки кремния для изготовления элементов электронной техники.

Представленная на рисунке 1.5 схема [14] ориентации роста пленок AlN на с-плоскости оксида алюминия показывает, что элементарная ячейка AlN поворачивается на 30 ° вокруг с-оси по сравнению с осью сапфира, что создает условия для хорошего согласия структуры кристаллических решеток материалов пленки и подложки. Данное обстоятельство, не смотря на имеющиеся различия в значениях КТР, позволяет рассматривать пластины

сапфира как подложки для синтеза гетероэпитаксиальных пленок нитрида алюминия.

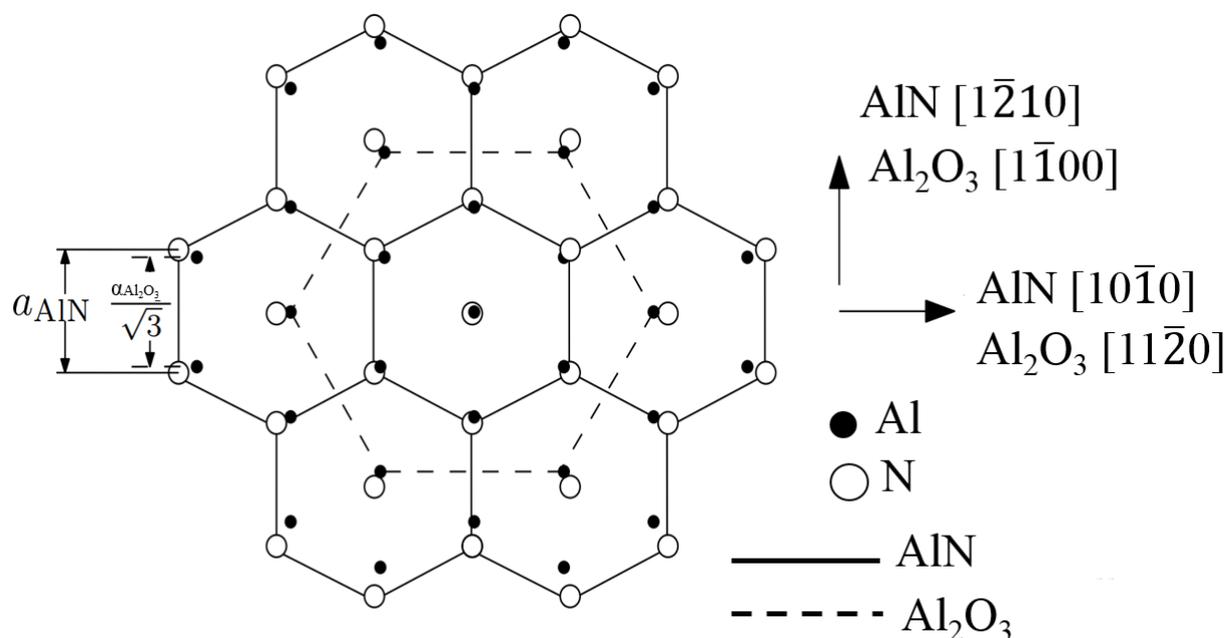


Рисунок 1.5 – Схема ориентации роста пленок AlN на с-плоскости сапфира

Сопоставимые значения КТР и параметров кристаллических решеток ZnO и AlN говорят о возможности получения высококачественных гетероэпитаксиальных пленок нитрида алюминия. Однако подложки этого материала являются редкими. Кроме этого, проведенные предварительные исследования процессов выращивания пленок AlN методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения показали, что подложки оксида цинка эффективно взаимодействуют с плазмой газовой смеси азота и водорода. Нестабильность подложек ZnO в плазмохимических процессах не позволила использовать их как подложечный материал для изучения процессов роста пленок AlN в рамках данной диссертационной работы.

Таким образом, для изучения процессов выращивания пленок нитрида алюминия были выбраны подложки монокристаллического кремния и сапфира.

## 1.2 Получение тонких пленок нитрида алюминия методами физического и химического осаждения

Все методы выращивания пленок нитрида алюминия можно условно разделить на две категории: физического и химического осаждения. При рассмотрении успехов применения этих методов целесообразно уделить внимание качеству выращиваемых покрытий: кристалличность, значения внутренних механических напряжений в гетероэпитаксиальных пленках, плотности дислокаций и шероховатости поверхности (RMS – Root mean square). Стоит отметить, что в рамках диссертационной работы сравнение кристалличности пленок, выращенных различными способами, выполнялось путем сравнения величин ширины на половине максимума интенсивности ( $\text{FWHM}_{\text{hkl}}$  – Full Width at Half Maximum) кривой качания основного кристаллографического рефлекса (hkl).

Физические методы осаждения представляют собой способы получения тонкопленочных покрытий, суть которых заключается в процессах переноса участвующих в синтезе веществ до подложки с их последующей адсорбцией на поверхности. В настоящее время существует большое количество исследований, посвященных возможности получения тонких пленок нитрида алюминия методами: сублимации-конденсации (PVD) [35], импульсно-лазерного осаждения (PLD) [130–133], ионно-лучевого распыления (IBS) [134], RF- [47,106,135–142] и DC- [143–150] магнетронного распыления (MS), молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) [91,115,151–156] и плазмоактивированной молекулярно-лучевой эпитаксии (PEMBE) [157–159]. На основании обзора литературных данных в таблице 1.4 представлены наиболее значимые результаты и характеристики покрытий AlN, выращенных методами физического осаждения.

Таблица 1.4. Результаты выращивания AlN физическими методами осаждения

Метод	Подложка	Температура осаждения (Т, °С)	Структура покрытий: FWHM <sub>0002</sub> (°)	Плотность дислокаций (ρ, см <sup>-2</sup> )	Размер кристаллитов (D, нм)	Средняя квадратичная шероховатость (RMS, нм)	Ссылка на источник
1	2	3	4	5	6	7	8
PLD	Si(111)	750	0,45 °	–	–	1,5	[130]
ВЧ-магнетронное распыление	Si(100)	150	5,96 °	–	20,57	–	[106]
	r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	1,5 – 2 °	–	–	1	[135]
	r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	2 °	–	–	0,2 – 3	[137]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0,5 °	–	20	0,36	
	Si(100)	450	2,2 °	–	26	2,25	[138]
	Si(111)	750	0,85 °	–	–	–	[139]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	0,035°	(edge) ~ 10 <sup>11</sup>	–	0,9	[141]
Магнетронное распыление постоянного тока	Si(100)	400	0,24 °	–	36,39	6,26	[143]
	Si(100)	550	8,1 °	–	30 – 40	–	[146]

1	2	3	4	5	6	7	8
ВЧ-молекулярно-лучевая эпитаксия	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	0,67 °	(edge) ~ 7,3·10 <sup>10</sup> (screw) ~ 1,3·10 <sup>10</sup>	–	–	[151]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	785	0,2 °	~ 5·10 <sup>10</sup>	–	0,34	[153]
Молекулярно-лучевая эпитаксия	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	830	0,12 °	(edge) ~ 6·10 <sup>9</sup> (screw) ~ 2·10 <sup>9</sup>	–	0,51	[152]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	940	0,45 °	(edge) ~ 6,6·10 <sup>10</sup>	–	1,9	[155]
	Si(111)	930	0,75 °	–	–	0,85	[115]
	Si(111)	850	1,55 °	–	–	0,5	[154]
	Si(111)	930	0,347 °	(mixed) ~ 12·10 <sup>10</sup>	–	–	[156]
	4H-SiC		0,042 °	(mixed) ~ 1·10 <sup>10</sup>	–	–	
Плазмоактивированная молекулярно-лучевая эпитаксия	Si(111)	830	0,46 °	–	24,7	–	[157]
	Si(111)	800 – 850	0,91 °	–	–	0,3	[158]
	Si(111)	825	0,41 °	(screw) ~ 2,3·10 <sup>9</sup>	11,6	3,11	[159]

Как показано в таблице 1.4, осаждение пленок осуществляют при температурах в диапазоне от 150 до 950 °С. Независимо от выбора материала подложки ширина на половине максимума интенсивности кривой качания основного кристаллографического рефлекса для пленок AlN находилась в диапазоне от 0,035 до 8 угловых градуса. Величины плотностей дислокаций, о которых сообщается, составляли от  $10^9$  до более  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Средняя квадратичная шероховатость поверхности пленок (RMS) от 0,2 до 6 нм.

Между тем можно отметить, что наилучшие результаты с точки зрения качества пленок AlN были получены для случаев использования подложек Si(111) в работах [130,157,159], для подложек Si(100) в рамках исследования [143], для подложек с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в работах [141,152], а также для подложек SiC авторами публикации [156]. Эти пленки характеризовались низкими значениями ширины на половине максимума интенсивности кривых качания для кристаллографического рефлекса (0002) (FWHM < 0,5 °) и низкой плотностью дислокаций ( $\rho \sim 10^{10}$  см<sup>-2</sup>).

Как показано в таблице 1.4, на подложках сапфира и карбида кремния осаждались более качественные покрытия AlN, чем на подложках монокристаллического кремния. Этот факт объясняется значительным рассогласованием параметров кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения AlN с Si, по сравнению со случаями использования подложек с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или SiC (параграф 1.1.3 и таблица 1.3).

В отличие от методов физического осаждения, методы химического осаждения из газовой фазы представляют собой способы получения тонкопленочных покрытий, выращивание которых происходит в следствие протекания химической реакции между исходными компонентами (прекурсорами) в газовой фазе и непосредственно на поверхности подложки. В ряде работ показана возможность синтеза слоев AlN методами металлоорганического химического газофазного осаждения (MOCVD) [23,92,105,108,119,160–177] и плазмоактивированного химического осаждения из газовой фазы (PECVD) [16,18].

Как следует из данных таблиц 1.4 и 1.5, характерной особенностью методов химического осаждения из газовой фазы является осуществление процессов выращивания при высоких температурах (свыше 1000 °С). В работе [178] отмечается, что при низких температурах удается получить только аморфные покрытия нитрида алюминия. В соответствии с данными авторов [18], даже применение плазменной активации процесса химического осаждения не позволяет выращивать ориентированные вдоль с-оси пленки при температурах ниже 500 °С. Как отмечают авторы работы [179], основной причиной этого является использование в качестве прекурсора азота аммиака (NH<sub>3</sub>), который характеризуется низкой реакционной способностью и распадается только при температурах свыше 700 °С.

В отличие от пленок нитрида алюминия, полученными методами физического осаждения, покрытия AlN, синтезированные методами химического осаждения, независимо от выбора материала подложки характеризовались меньшими значениями ширины на половине максимума интенсивности кривой качания основного кристаллографического рефлекса (0002), которые находились в диапазоне от 0,003 до 0,35 угловых градуса, что свидетельствует об их более высокой кристалличности. При этом величины плотностей дислокаций в среднем составляли от 10<sup>7</sup> до 10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup>, а средняя квадратичная шероховатость от 0,05 до 1,6 нм.

Важно отметить, что эпитаксиальные пленки нитрида алюминия высокого качества, ориентированные вдоль направления роста [0001], были получены методом химического осаждения исследовательскими группами в работах [165,176] на подложках монокристаллического кремния Si(111) и в работе [160] на подложках сапфира (с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Аналогично, как и в случае осаждения покрытий физическими способами, пленки на подложках с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiC обладали более высокой степенью кристалличности и совершенством структуры, чем покрытия на подложках Si(111).

Таблица 1.5. Основные результаты выращивания пленок AlN химическими способами осаждения

Метод	Подложка	Температура осаждения (Т, °С)	Структура покрытий: FWHM <sub>0002</sub> (°)	Плотность дислокаций (ρ, см <sup>-2</sup> )	Средняя квадратичная шероховатость (RMS, нм)	Ссылка на источник
Металлоорганическое химическое осаждения из газовой фазы	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400 – 1500	0,037 °	(edge) ~3,3·10 <sup>7</sup> (screw) ~9,4·10 <sup>8</sup>	0,6	[173]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450	0,1 °	(mixed) ~10 <sup>8</sup>	–	[174]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	0,056 °	(mixed) ~3·10 <sup>8</sup>	0,05	[119]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1190	0,007 °	–	–	[164]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	0,11 °	–	–	[161]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	0,015 °	–	0,11	[23]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1215	0,003	(edge) ~3,2·10 <sup>11</sup>	0,181	[160]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,019 °	(mixed) ~10 <sup>9</sup>	–	[163]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850	0,035 °	(edge) ~1,95·10 <sup>9</sup> (screw) ~3,5·10 <sup>7</sup>	–	[167]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1180	0,087 °	(edge) ~1,4·10 <sup>10</sup> (screw) ~2,1·10 <sup>8</sup>	–	[168]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1150	0,012 °	(edge) ~5,0·10 <sup>9</sup> (screw) ~5,4·10 <sup>7</sup>	–	[170]
	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,0175 °	(edge) ~5,0·10 <sup>9</sup> (screw) ~2,5·10 <sup>6</sup>	–	[171]
	SiC	1070 – 1170	0,024 °		0,151 – 0,517	[108]
	Si(111)	1390	0,17 °	(edge) ~7,5·10 <sup>7</sup> (screw) ~5·10 <sup>7</sup>	1,6	[172]
	Si(111)	1030	0,35 °	–	0,21 – 0,28	[176]
Si(111)	1150	0,259 °	–	–	[165]	

Так, согласно [160], величина ширины на половине интенсивности кривой качания для кристаллографического рефлекса (0002) на  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  составила  $\text{FWHM} = 0,003^\circ$ , а в случае использования карбида кремния  $\text{FWHM} = 0,024^\circ$  [108]. С другой стороны, при схожих температурных условиях проведения процесса выращивания в [176] и [165] на подложках Si(111) величина  $\text{FWHM}$  принимала значения  $0,35^\circ$  и  $0,259^\circ$  соответственно. При этом наблюдались примерно равные значения шероховатости поверхности для образцов, выращенных на подложках сапфира ( $\text{RMS} = 0,181$  нм) [160] и карбида кремния ( $\text{RMS} = 0,151$  нм) [108], которые, однако, были незначительно ниже шероховатости для Si(111) ( $\text{RMS} = 0,21 - 0,28$  нм) в [176]. Данные обстоятельства указывают на то, что для методов CVD, реализуемых при высоких температурах, шероховатость поверхности слабо зависит от кристалличности пленки.

Наилучшие достигнутые результаты по выращиванию пленок нитрида алюминия методами химического осаждения из газовой фазы на подложках  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  показаны в работах [23,160,164], на подложках Si(111) в рамках исследования [172] и на подложках SiC авторами работы [108]. Эти покрытия отличались наименьшими значениями ширины на половине интенсивности кривых качания для кристаллографического рефлекса (0002) ( $\text{FWHM} < 0,1^\circ$ ), и малыми значениями шероховатости поверхности ( $\text{RMS} < 0,6$  нм).

При сравнении образцов пленок AlN, полученных при сопоставимых температурах синтеза на подложках сапфира методами химического осаждения [167] ( $T = 850^\circ\text{C}$ ) и молекулярно-лучевой эпитаксии [152] ( $T = 830^\circ\text{C}$ ) наблюдалось значительное различие значений величины ширины на половине максимума интенсивности кривой качания для кристаллографического рефлекса (0002), которое в [167] составило  $0,035^\circ$ , а в [152] –  $0,12^\circ$ . По этому обстоятельству можно судить о более высокой кристалличности слоев AlN, полученных методом химического синтеза в отличие от пленок нитрида алюминия, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Кроме этого, плотность краевых прорастающих

дислокаций в обоих случаях оказалась одинаковой (порядка  $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ ), а вот плотность дислокаций винтового типа в рамках работы [167] была на два порядка ниже ( $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$ ) по сравнению с [152]  $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что в настоящее время многими исследовательскими группами методами химического осаждения успешно разработаны способы получения гладких и однородных покрытий нитрида алюминия на различных подложках с высокой степенью кристалличности и совершенством структуры, в том числе и с-ориентированных пленок. Однако выращивание качественных слоев AlN посредством этих методов сопряжено с осуществлением процессов синтеза при очень высоких температурах, а также с использованием большого количества особо чистого водорода и высокотоксичного и опасного аммиака в качестве источника азота.

### 1.3 Метод атомно-слоевого осаждения

#### 1.3.1 Основы метода атомно-слоевого осаждения

Впервые теоретические основы метода молекулярного наслаивания или атомно-слоевого осаждения (Atomic layer deposition – ALD) были разработаны и описаны в СССР исследователями научной школы В. Б. Алесковского в 1952 году. Тем не менее за рубежом основателем метода ALD считается команда финских ученых под руководством Tuomo Suntola, которыми были получены первые патенты в Финляндии в 1974 году, а затем в США в 1977 году [180]. Вклад советских исследователей зарубежными учеными был отмечен значительно позже, в частности, в работе R. Puurunen [181].

Первое коммерческое применение метода атомно-слоевого осаждения состояло в изготовлении электролюминесцентных плоских дисплеев [182] на основе поликристаллических структур ZnS:Mn и аморфных слоев Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Согласно данным портала Sciencedirect (дата обращения 01.12.2019) с 2013 года и по настоящее время наблюдается тенденция к постоянному увеличению количества публикаций, посвященных получению покрытий методом ALD. Стоит отметить, что число таких работ только в 2019 году составило более 2160. Такой значительный интерес к методу ALD связан с возрастающими потребностями в миниатюризации тонкопленочных компонентов электронной техники и создании на их основе полупроводниковых изделий нового поколения.

Метод атомно-слоевого осаждения представляет собой способ получения тонкопленочных покрытий, суть которого заключается в протекании в неравновесных условиях последовательных необратимых химических реакций между атомами и реакционными группами исходных компонентов на поверхности подложки.

Метод ALD представляет собой циклический процесс, один цикл которого состоит из следующих последовательных стадий (рисунок 1.6):

1. Напуск первого прекурсора в реакционную камеру и его химическое взаимодействие со свободными функциональными группами материала подложки;
2. Первичная продувка реактора и реакционной камеры инертными газами (аргон или азот) с целью удаления избытков первого прекурсора и побочных продуктов реакции;
3. Напуск второго прекурсора в реакционную камеру и его химическое взаимодействие с функциональными группами осажденного на подложке моноатомного слоя первого прекурсора;
4. Вторичная продувка реактора и реакционной камеры инертными газами (аргон или азот) с целью удаления избытков второго прекурсора и побочных продуктов реакции.

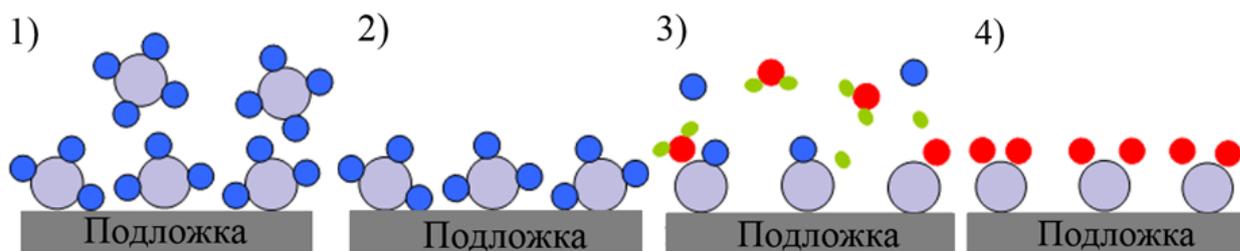


Рисунок 1.6 – Схематичное изображение последовательности стадий одного цикла ALD

Для доставки паров реагентов к поверхности подложки используется особо чистый беспримесный газ-носитель, который не должен вступать в химическое взаимодействие с поверхностными функциональными группами, транспортируемыми веществами или продуктами хемосорбции. В качестве такого газа-носителя могут выступать азот, аргон или гелий. После стадии вторичной продувки цикл ALD считается завершенным. Таким образом, процесс осаждения основан на принципе «слой-за-слоем». Многократным повторением данного цикла можно добиться требуемой толщины выращиваемой пленки. При этом отличительной особенностью метода ALD от всех других химических способов осаждения является полное разделение химических реакций исходных прекурсоров во времени стадиями продувки. Это позволяет избегать нежелательных «паразитных» реакций между прекурсорами в газовой фазе до достижения ими поверхности подложки.

Фундаментальной основой метода ALD является проведение процессов осаждения в режиме самоограничения (self-limited growth). Суть этого режима заключается в протекании полных химических реакций на каждой стадии цикла осаждения и эффективном заполнении ограниченного количества активных функциональных групп на поверхности, с которыми могут взаимодействовать атомы и реакционные группы исходных прекурсоров. Это означает, что какой бы большой ни была длительность подачи прекурсоров в реактор, не удастся получить более одного монослоя вещества. Данное обстоятельство позволяет прецизионно контролировать толщину [70], однородность и равномерность получаемых пленок с точностью

до моноатомного слоя и, как следствие этого, осуществлять атомарно-точную химическую сборку нано- и микро- гетероструктур.

### 1.3.2 Исходные реагенты (прекурсоры) для синтеза пленок нитрида алюминия методом атомно-слоевого осаждения

Для получения пленок нитрида алюминия методом ALD в качестве источника алюминия, как правило, используются трихлоралюминий ( $\text{AlCl}_3$ ) [66,183–185], триметилалюминий (ТМА –  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) [32,186–188]. Помимо этого, в ряде работ показано применение трис(диметиламида) алюминия (III) (TDMA) [189] и [190]. Как отмечается в [190], TDMA может привести к снижению концентрации примесей углерода, так как в этом соединении отсутствует прямая связь  $\text{Me-C}$  в отличие от ТМА. Однако пленки, полученные из TDMA, содержат большое количество примесей кислорода. Согласно [184] использование  $\text{AlCl}_3$  требует достижения температур выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому этот реагент лучше подходит для процессов ALD с термической активацией. При низких температурах применение ТМА обеспечивает более высокие скорости осаждения по сравнению с  $\text{AlCl}_3$ , а насыщение поверхности подложки функциональными группами достигается при меньших дозах реагента [191].

В качестве источника азота применяют аммиак [192–196] или плазмообразующую смесь азота и водорода ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) [197–201]. В исследованиях [202] показано, что при всех прочих равных условиях использование аммиачной плазмы ведет к увеличению скорости роста, наличию большего количества примесей водорода [193] в следствие неполного разложения аммиака, а также присутствию углерода и кислорода в выращиваемых слоях [199]. В отличие от аммиака азотно-водородная плазмообразующая смесь менее опасна и токсична, поэтому ее применение в качестве источника азота делает процесс более экологичным и безопасным.

### 1.3.3 Способы активации процесса атомно-слоевого осаждения пленок нитрида алюминия

Процессы ALD принято разделять на термические ALD (Thermal ALD – TALD) и плазмоактивированные ALD (Plasma Enhanced ALD – PEALD). В первом случае реагенты получают необходимую энергию для химических превращений путем прямого температурного нагрева, а во втором случае при взаимодействии с частицами плазмы газового разряда. Важным преимуществом метода PEALD по сравнению с TALD является возможность существенного снижения температуры осаждения пленок AlN.

Как правило, значения температуры в случае термической активации составляют свыше 350 °C [73,74,83,179,184]. Как показано в работе [195] попытка снизить температуру TALD процесса ниже 335 °C приводила к осаждению нестехиометрических пленок AlN с избытком азота. Кроме этого сообщается, что покрытия обладали крайне низкой степенью кристалличности структуры.

В случае осуществления процесса с плазменной активацией температура осаждения в большинстве случаев ниже 300 °C и при этом, как показано в работах [186,193,196–199,202], в подобных условиях удалось вырастить кристаллические пленки AlN. В случаях увеличения температуры до 350 °C наблюдалось образование нестехиометрических покрытий с преобладанием концентрации азота [183,200] или алюминия [191,203]. Данный эффект, вероятно, связан с высокой реакционной способностью плазмы. Следует отметить, что применение плазменной активации процесса позволяет не только снизить температуру осаждения, но и уменьшить вероятность взаимной диффузии материалов пленки и подложки, что крайне важно для создания наногетероструктур с четкой границей раздела.

Эффекты, связанные с плазменной экспозицией были рассмотрены в рамках работ [15,185,192,204]. В этих исследованиях авторы сообщают, что применение плазменной активации ALD позволяло снизить длительность

цикла осаждения по сравнению с термоактивированными процессами, тем самым удалось уменьшить время, необходимое для роста пленки требуемой толщины. Объясняется это тем, что плазма имеет более высокую реакционную способность. Кроме этого компоненты плазмы способствуют увеличению плотности центров хемосорбции [204].

Важно отметить, что в работе [15] сообщается о получении пленок AlN при температуре 350 °С с использованием ТМА и аммиака в качестве прекурсоров алюминия и азота в случаях реализации TALD и PEALD процессов. Независимо от типа активации скорость осаждения была одинаковой и составила порядка 0,7 – 0,8 Å/цикл. Пленки характеризовались преимущественной ориентацией (10 $\bar{1}$ 0). Однако слои AlN, полученные в результате термического процесса, как и в [204], обладали меньшей концентраций примесей кислорода и повышенным содержанием углерода по сравнению с пленками, выращенными в условиях плазменной активации. Об эффекте влияния плазменной активации на снижение концентраций примесей также сообщается в работе [185], в которой при температуре синтеза свыше 400 °С были получены слои AlN из прекурсоров AlCl<sub>3</sub> и аммиака. При этом отмечается, что пленки нитрида алюминия содержали примеси водорода, кислорода и хлора. Причем их концентрация в пленках, полученных методом TALD была выше, чем в образцах, выращенных методом PEALD. Следует согласиться с авторами, что снижение количества примесей при использовании плазменной активации сопряжено с полнотой протекания химических реакций.

Для проведения плазмоактивированных процессов применяются емкостно-связанные (capacitive-coupled plasma – CCP) и индуктивно-связанные (inductive-coupled plasma – ICP) источники плазмы. Главным различием этих двух типов источников является способ создания плазменного разряда. CCP плазма возбуждается и поддерживается электрическим полем, в то время как ICP плазма индуцируется магнитным полем. При этом индуктивно-связанная плазма характеризуется существенно большей

концентрацией электронов [203] и, соответственно, более высокими значениями кинетической энергии частиц по сравнению с ССР плазмой. Вследствие этого, существует вероятность повреждения подложки или приповерхностных слоев выращиваемой пленки при плазменной обработке высокоэнергетической ICP плазмой.

Влияние типа ВЧ-источника плазмы на состав и свойства пленок AlN рассматривается в работе [203], в которой сообщается, что образцы, выращенные с использованием ICP плазмы по сравнению с применением ССР плазмы обладали более высокими значениями коэффициента преломления и меньшей шероховатостью поверхности. При этом скорость роста была больше, а концентрация примесей кислорода и углерода меньше. Наступление стадии насыщения наблюдалось при длительности плазменной экспозиции для ССР от 10 секунд и от 6 секунд для случая ICP. Однако, как показано в [197], при использовании ССР плазмы все же существует возможность получать пленок AlN высокого качества, но, как указывают авторы, длительность стадии плазменной экспозиции должна быть свыше 20 секунд.

Таким образом, анализ успехов применения различных способов активации процесса атомно-слоевого осаждения свидетельствует о том, что для получения высококачественных пленок AlN с малыми концентрациями примесей методы PEALD являются предпочтительными по сравнению с методами термической активации.

#### 1.3.4 Влияние температуры синтеза на процесс атомно-слоевого осаждения пленок нитрида алюминия

В рамках современных представлений о методе атомно-слоевого осаждения режим самоограничения реализуется только в определенном температурном диапазоне, в рамках которого наблюдается протекание каждого этапа цикла ALD в стадиях насыщения. Эти условия характеризуются

постоянством скорости роста ( $V$ ) пленки. Температурный диапазон реализации режима самоограничения носит название «окно ALD» [188].

Как показано на рисунке 1.7 [180], при температурах процесса ниже допустимого порога из-за недостатка энергии для химического превращения прекурсоров возможна ситуация, когда исходные реагенты могут конденсироваться на поверхности подложки в виде молекул, что приводит к резкому увеличению скорости осаждения. С другой стороны, возможно протекание неполных поверхностных химических реакций, результатом которых будет снижение скорости роста. Следует ожидать, что в обоих случаях пленка будет содержать примеси элементов исходных компонентов и обладать аморфной структурой.

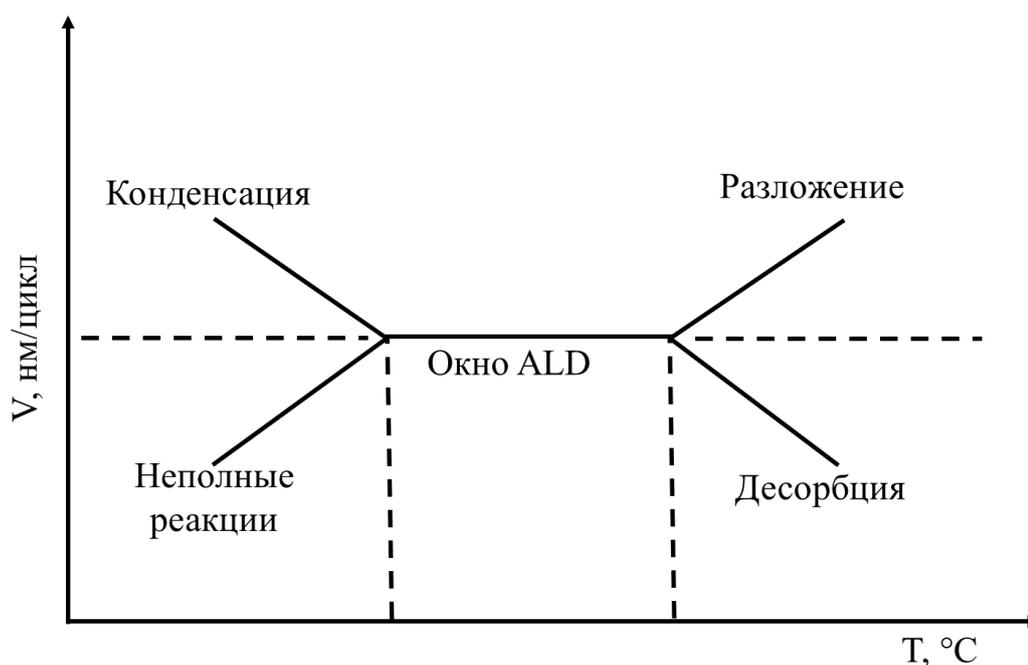


Рисунок 1.7 – График зависимости скорости роста от температуры процесса осаждения

При температурах процесса выше диапазона «окна ALD» образовавшиеся в результате хемосорбции прекурсоров поверхностные функциональные группы подвержены разложению, что связано с увеличением количества вещества, осаждаемого в течение стадии. Это приводит к

значительному увеличению скорости роста. При этом также возможен противоположный процесс, в ходе которого функциональные группы десорбируют с поверхности. В результате чего наблюдается уменьшение скорости роста.

Таким образом, во всех описанных случаях выход за пределы допустимого диапазона температурных значений «окна ALD» приводит к неконтролируемому росту покрытий в режиме, схожем с химическим осаждением из газовой фазы – «CVD-like».

Для случаев применения плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения пленок нитрида алюминия в открытой печати имеются противоречивые данные о температурном диапазоне «окна ALD». N. Nepal и др. [205] сообщают, что для пленок AlN, выращиваемых с использованием ТМА «окно ALD» находилось в диапазоне от 200 до 400 °С; скорость роста при этом составляла порядка 0,6 – 0,8 Å/цикл. В рамках исследования [206] M. Alevli и др. было определено, что допустимая температура принимала значения от 100 до 225 °С, при которых скорость осаждения была постоянна 0,86 Å/цикл, однако пленки были получены с избытком алюминия. Kwang-Но Kim и др. обнаружили, что «окно ALD» лежит в более широких пределах от 100 до 400 °С при скорости роста 1,2 Å/цикл [201]. В работе [187] Sanjie Liu и др. говорится о том, что скорость роста была порядка 1,5 Å/цикл в диапазоне температур от 150 до 300 °С. В исследовании [186] в таком же температурном диапазоне скорость роста составила 0,84 Å/цикл. В то же время близкое значение скорости роста 0,9 Å/цикл было зафиксировано в работе [204], но для  $T = 325 - 350$  °С. Причины имеющихся противоречивых данных о скоростях роста и температурах «окна ALD» до конца не ясны и требуют дополнительных детальных экспериментальных исследований.

Таким образом можно сделать вывод, что определение условий реализации режима самоограничения остается актуальной научной задачей.

### 1.3.5 Сообщения об успехах выращивания кристаллических пленок нитрида алюминия методом атомно-слоевого осаждения

В отличие от методов физического и химического осаждения из газовой фазы (таблицы 1.4 и 1.5), методом ALD выращиваются преимущественно аморфные [85,187,194,201,207] или поликристаллические слои AlN [186,197,198] со структурой вюртцит. В работе [194] Сао D. и др. удалось получить кристаллическую пленку только после отжига выращенных образцов при температурах свыше 800 °С.

Ориентированные вдоль направления [0001] покрытия были получены в исследованиях [205] и [200]. В работе [205] удалось добиться преимущественной [0001] ориентации при осаждении AlN на буферных слоях GaN в условиях высокотемпературного синтеза при  $T = 500$  °С. Величина ширины на половине интенсивности (FWHM) кривой качания для кристаллографического рефлекса (0002) принимала значение 670 арксек (0,186 °). Более высокого качества покрытия были синтезированы при температуре процесса 300 °С на подложках сапфира [200]. Значение FWHM кривой качания для рефлекса (0002) составило 144 арксек (0,04 °). Однако пленки выращивались с применением источника индуктивно-связанной плазмы, и, помимо этого, в каждом цикле осаждения проводилась дополнительная стадия обработки в плазме Ar, без которой слои AlN обладали аморфной структурой.

Основываясь на этих результатах можно отметить, что в настоящее время четко не определены критерии и условия, при которых осаждаются с-ориентированные пленки AlN методами PEALD при температурах менее 300 °С, а также без применения каких-либо способов дополнительной обработки.

#### 1.4 Выводы к первой главе

На основании представленного в диссертационной работе литературного обзора можно сделать вывод, что в настоящее время существует возможность получать качественные пленки нитрида алюминия на подложках различного состава методами высокотемпературного физического и химического осаждения из газовой фазы. Среди всех этих способов выращивания особого внимания заслуживают методы атомно-слоевого осаждения (ALD), отличительным признаком которых является реализация процессов синтеза пленок на подложках различного состава и формы в режиме самоограниченного роста. При этом выделяют процессы ALD с термической (TALD) или плазменной активацией (PEALD). Важной особенностью применения методов PEALD является возможность значительного снижения температуры осаждения. Для большинства практических применений пленок AlN крайне важно осуществлять четкий контроль структуры осаждаемых слоев, а также получать их с высокой степенью кристалличности. Однако в настоящее время существуют определенные противоречия, связанные с определением условий реализации режима самоограничения и с установлением зависимости структуры и состава пленок нитрида алюминия от условий осаждения методом PEALD с применением источника емкостно-связанной плазмы. Подобные расхождения препятствуют установлению пределов допустимости применения данного метода осаждения, а также не позволяют получить точные представления о путях повышения кристалличности пленок, а также о кинетике и механизмах плазмоактивированных химических реакций, протекающих на каждой из стадии цикла PEALD. В связи этим целью диссертационной работы было исследование влияния условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на химический состав, структуру и свойства пленок нитрида алюминия.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Исследование влияния соотношения газов (азот и водород) в плазмообразующей смеси на скорость роста и химический состав пленок нитрида алюминия, осаждаемых методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения.

2. Исследование влияния длительностей стадий подачи триметилалюминия ( $\text{TMA} - \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ), продувки после подачи ТМА, плазменной экспозиции на скорость роста, химический состав и свойства пленок нитрида алюминия, осаждаемых методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения, и определение условий реализации режима самоограничения роста.

3. Исследование влияния температуры процесса плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на структуру и свойства пленок нитрида алюминия, осаждаемых на подложках кремния и сапфира в режиме самоограниченного роста.

4. Исследование механизмов формирования тонких пленок  $\text{AlN}$  на подложках кремния и сапфира при их осаждении методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения.

## ГЛАВА 2

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

2.1 Описание оборудования, используемого для синтеза экспериментальных образцов

#### 2.1.1 Установка атомно-слоевого осаждения TFS 200

В рамках данной диссертационной работы для выращивания тонких пленок нитрида алюминия (AlN) использовалась установка TFS 200 Veneq (Финляндия). Выбор данной установки обусловлен ее универсальностью и модульностью, что позволяет осаждать материалы на подложки различных форм и размеров.

На рисунке 2.1 приведена принципиальная схема линий TFS-200, которая была использована непосредственно для решения задач настоящего исследования. Установка имела четыре газовых линии. Первая газовая линия азота ( $L_1$ ) использовалась для продувки реактора, вторая ( $L_2$ ) (азота) для продувки камеры реактора, третья ( $L_3$ ) для подачи газов плазмообразующей смеси в источник плазмы, четвертая ( $L_4$ ) для подачи азота, использующегося в качестве газа-носителя и продувочного газа. Охлаждение источника прекурсора и камеры реактора осуществлялось захоложенной водой по линиям ( $L_5$ ) и ( $L_6$ ) соответственно. В таблице 2.1 приведены основные технические характеристики установки TFS 200.

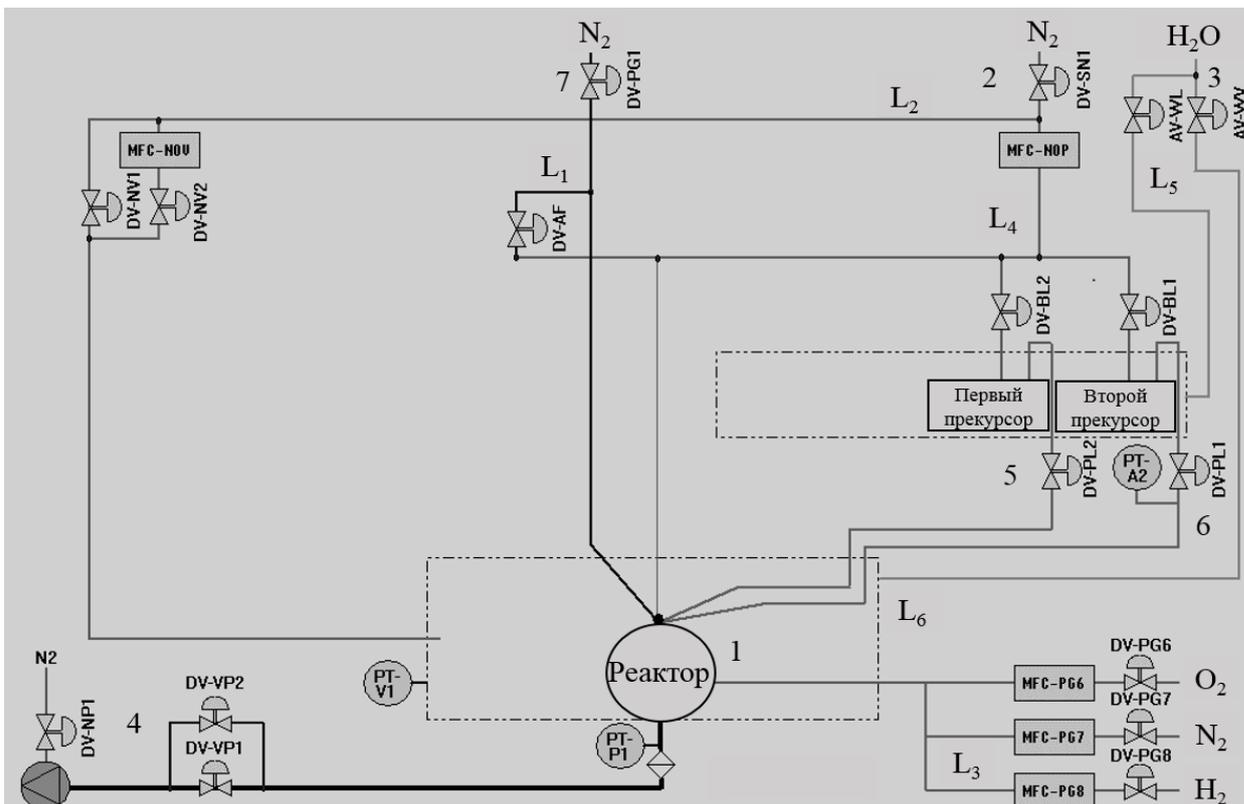


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема линий установки TFS 200:

1 – реакционная камера, 2 – линия подачи азота, 3 – линия охлаждения водой, 4 – система вакуумного насоса, 5 – линия первого прекурсора, 6 – линия второго прекурсора, 7 – линия подачи газа в реактор

Таблица 2.1. Технические характеристики установки Veniq TFS-200

Характеристика		Значение
Температурный диапазон подложки, °C		25 – 500
Типы и размеры реакционной камеры	одна подложка	Ø200 мм × 3 шт.
	одна подложка (плазменная модификация реактора)	Ø200 мм × 3 шт.
	объемный держатель, партия пластин	Ø200 мм × 95 шт.
Газовые линии, шт.		5
Жидкостные источники, шт.		2
Нагреватели HS 500, шт.		2
Характеристики плазмы	мощность, Вт	300
	тип	Емкостная связанная плазма

В системе TFS 200 предусмотрена опция плазменной активации процесса ALD (PEALD) с источником емкостно-связанной плазмы. Использование данного типа источника приводило к тому, что обработка

плазмой не вызывала повреждения наиболее чувствительных и тонких подложек вследствие низкого потока ионов и их кинетической энергии. При этом выделяют два типа конфигурации плазменного модуля: direct (прямой) и remote (удаленный). При исследованиях, проведенных в данной диссертационной работе, применялась удаленная конфигурация плазменного источника, при котором плазма не имела прямого контакта с подложкой. Это приводило к тому, что подложка не принимала участия в генерации частиц плазмы [204]. Принципиальная схема удаленной конфигурации плазменного модуля показана на рисунке 2.2.

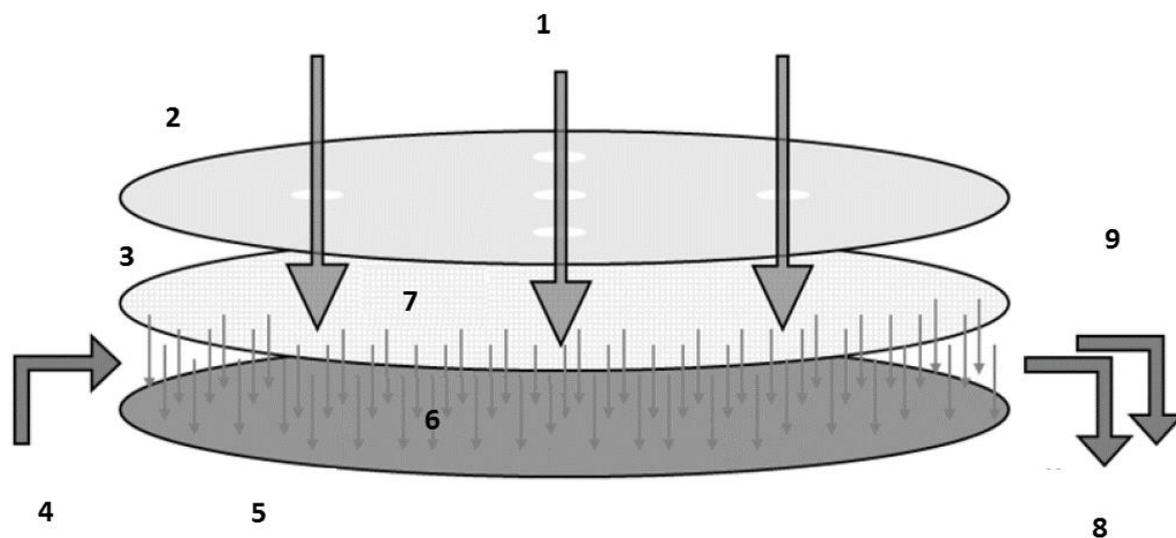


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема удаленной конфигурации плазменного модуля:

1 – плазма; 2 – электрод; 3 – решетка; 4 – линия подачи газа-носителя и прекурсоров; 5 – подложка; 6 – реакционные группы; 7 – ионы; 8 – линия откачки продуктов реакции и всех газов; 9 – реакционная камера

Удаленная конфигурация приводила к уменьшению времени цикла и снижению задержки зарождения тонких пленок, вследствие ограничения объема реакционной зоны. Использование данного вида конфигурации плазмы позволяло лучше удалять продукты химических реакций.

Процесс синтеза тонких пленок был полностью автоматизированный. Управление системой осуществлялось при помощи портативного компьютера на базе Windows 7 и специального программного обеспечения компании Veneq.

### 2.1.2 Методика получения тонких пленок нитрида алюминия методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения

Для достижения поставленных целей и решения задач были проведены исследования по выращиванию пленок нитрида алюминия методом PEALD, направленные на определение оптимальных и критических значений технологических параметров синтеза, а также установление их влияния на структуру, состав и свойства AlN. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния Si с ориентациями (100) и (111) толщиной 0,35 мм, а также подложки лейкосапфира (с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) толщиной 0,43 мм.

В качестве источника алюминия применялся триметилалюминий (ТМА – Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) с чистотой основного вещества 99,999% по массе. Температура испарителя с ТМА поддерживалась постоянной и принималась T = 18 °С. Выбор триметилалюминия обусловлен тем, что он легколетучий и реакционноспособный прекурсор, а также обладает невысокими температурами разложения и кипения. В качестве источника азота использовалась плазмообразующая смесь ОСЧ азота и водорода (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Требуемая степень чистоты достигалась при помощи генераторов водорода ГВЧ-25А и азота ГЧА-125 (Химэлектроника, Россия), а также с использованием каталитических фильтров. Данные фильтры позволили снизить концентрации паров воды и кислорода в азоте и водороде до уровней ниже 1 ppm. Следует отметить, что использование метода ALD привело к уменьшению потребления ОСЧ водорода по сравнению с методами CVD.

Перед началом процесса подложки загружались в реакционную камеру, включался форвакуумный насос и производилась откачка воздуха из реактора до того момента, пока в реакторе не устанавливалось давление менее 1,3 – 1,5 мбар (0,13 Па или 1 Тор). После достижения требуемого уровня вакуума включался нагрев реактора до требуемой температуры осаждения. Во время нагрева и в течение всего процесса в реактор и камеру реактора подавался азот с расходами  $R(r) = 300 \text{ см}^3/\text{мин}$  и  $R(k) = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$  соответственно. Значения потоков  $R(r)$  и  $R(k)$  были выбраны для создания необходимого перепада давлений между камерой реактора и реактором в диапазоне 8 – 10 мбар. Азот, протекающий через реактор с расходом  $R(r)$ , выполнял функцию газа-носителя для ТМА, а также использовался для продувки объема реактора.

Согласно запланированным сериям экспериментов разрабатывались специальные рецептуры управления работой установки в автоматическом режиме. Рабочая частота ВЧ-генератора составляла 13,56 МГц, а мощность во время процесса – 80 – 200 Вт. Перед началом процесса осаждения проводился отжиг подложек в реакторе установки в среде плазменной смеси  $R(N_2)/R(H_2) = 20/80 \text{ см}^3/\text{мин}$  длительностью 2 мин с целью удаления загрязнений и соединений естественного оксида с поверхности подложек. По достижении заданной температуры реактора и соответствии всех условий запускался процесс осаждения образцов, который длился  $N$  количество циклов.

Каждый цикл состоял из последовательных чередующихся четырех стадий (рисунок 2.3): 1 стадия – подача ТМА с длительностью  $\tau_{\text{TMA}}$ ; 2 стадия – продувка реактора с целью удаления избытков ТМА и продуктов его взаимодействия с материалом подложки с длительностью  $\tau_{\text{Pur(TMA)}}$ ; 3 стадия – плазменная экспозиция с постоянным соотношением газов плазмобразующей смеси  $R(N_2)/R(H_2) \text{ см}^3/\text{мин}$  с длительностью  $\tau_{\text{PE}}$ ; 4 стадия – вторая продувка реактора с целью удаления непрореагировавших прекурсоров, а также

побочных продуктов плазмохимической реакции с длительностью  $\tau_{\text{Pur(PE)}}$ . Повторением данного цикла достигалась необходимая толщина пленки.

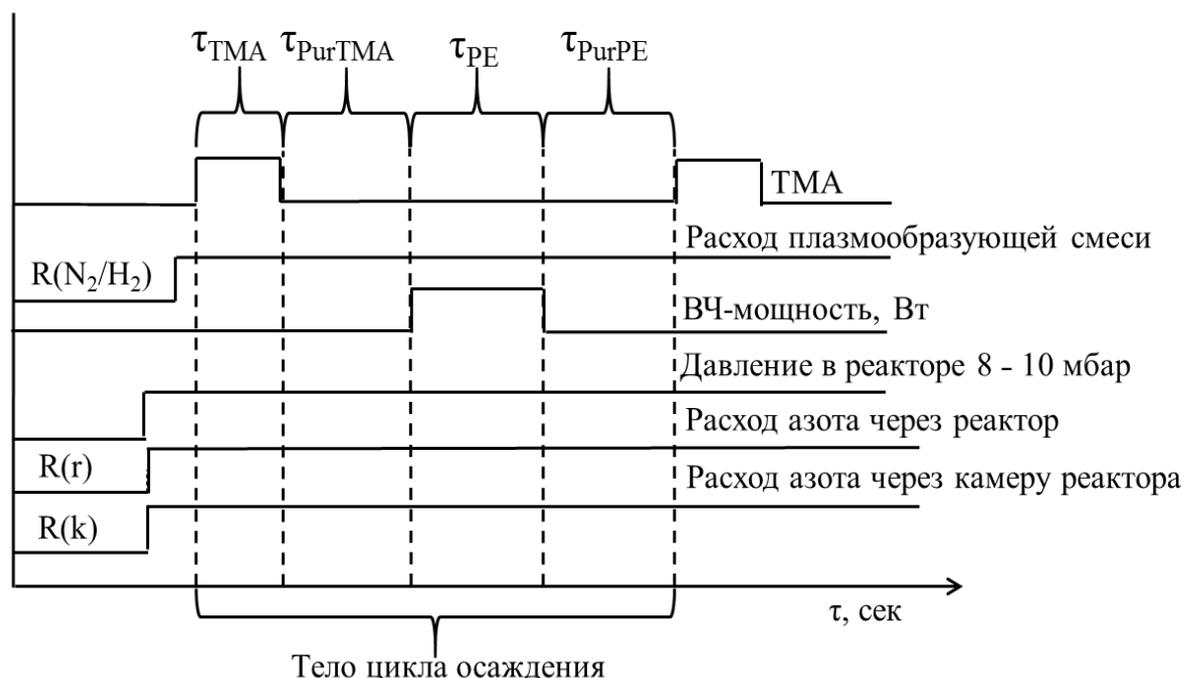
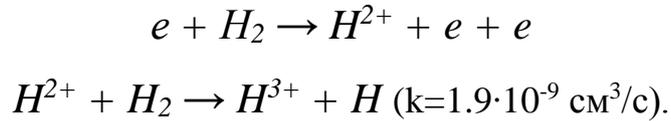


Рисунок 2.3 – Схематическое представление одного цикла метода PEALD с разделением стадий во времени

Как показано на рисунке 2.3, прекурсоры подавались в камеру раздельно. После охлаждения реактора и всех завершающих действий проводилась вентиляция, напуск воздуха или азота и продувка всех линий. После этого подложки с осажденной пленкой AlN вынимались из реактора.

Плазма установки TFS 200 представляла собой классический ВЧ-ёмкостный разряд в классической геометрии при «среднем» давлении порядка 1 Тор в левой ветви Пашена, однако при этом вблизи её минимума. В соответствии с этим горение плазмы в основном происходило между двумя электродами (рисунок 2.2). При  $W = 200$  Вт на  $1 \text{ см}^2$  площади реактора приходилось порядка  $0,28 \text{ Вт/см}^2$ . На основании этого можно утверждать, что ВЧ-разряд в установке TFS 200 во время проведения диссертационных исследований горел в  $\alpha$ -режиме [208]. Так как во время проведения практически всех процессов синтеза пленок нитрида алюминия в данной

диссертационной работе соотношение газов в плазмообразующей смеси поддерживалось равным  $R(N_2)/R(H_2) = 1:4$ , то концентрация ионов азота  $N^{2+}$  была много меньше, концентрации ионов  $H^{3+}$ . В соответствии с этим, основным ионом режима разряда плазмы являлся ион  $H^{3+}$  за счет быстрой реакции:



Таким образом, при среднем давлении 1 Тор и небольшой мощности ВЧ-источника температура электронов составляла порядка  $T_e = 3$  эВ [209]. В использованной плазмообразующей смеси азот/водород основная доля мощности требовалась на возбуждение колебаний молекул  $N_2$  и  $H_2$ . Для проведения качественной оценки параметров плазмы, можно предположить, что на возбуждение молекул приходилось более 50% мощности плазмы, а на электроны и ионы – порядка 25% мощности (50 Вт или 0,07 Вт/см<sup>2</sup>). Для ВЧ-плазмы 13,56 МГц в  $\alpha$ -режиме в симметричном емкостном ВЧ-разряде, вклад в ионы и электроды распределяется примерно поровну. В таком случае мощность ионов  $W_i = 0,03 - 0,04$  Вт/см<sup>2</sup>. Учитывая, что для хорошо симметричного заряда постоянное напряжение на слое составляет порядка  $V_{rf} \sim 200$  В, вклад мощности ионов в слоях можно описать выражением:

$$P_i = V_{rf} \cdot F_i \cdot e \quad (2.1),$$

где  $e$  – заряд электрона,  $F_i$  – поток ионов на электрод.

Поток ионов  $F_i$  определяется из соотношения:

$$F_i = 0,5 \cdot N_i \cdot V_{bohm} \quad (2.2),$$

где  $N_i$  – плотность плазмы,  $V_{bohm} = (T_e/M_i)^{1/2}$  ( $T_e$  – температура электронов,  $M_i$  = масса основного иона, то есть  $H^{3+}$  (3 а.е.м)).

На основании формул (2.1) и (2.2) величину плотности плазмы можно оценить, как  $N_i \approx 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Полученное в результате оценки значение  $N_i$

является классическим для ССР плазмы при давлении порядка 1 Тор и мощности ВЧ-источника 200 Вт.

## 2.2 Описание оборудования, используемого для исследования экспериментальных образцов

### 2.2.1 Спектроскопический эллипсометр SE 800

Для определения толщины ( $h$ ) и коэффициента преломления ( $n$ ) тонких пленок нитрида алюминия применялся спектроскопический эллипсометр SE 800 (Sentech Instruments GmbH, Германия), работающий в спектральном диапазоне 250 – 850 нм. Принципиальная блок-схема SE 800 представлена на рисунке 2.4.

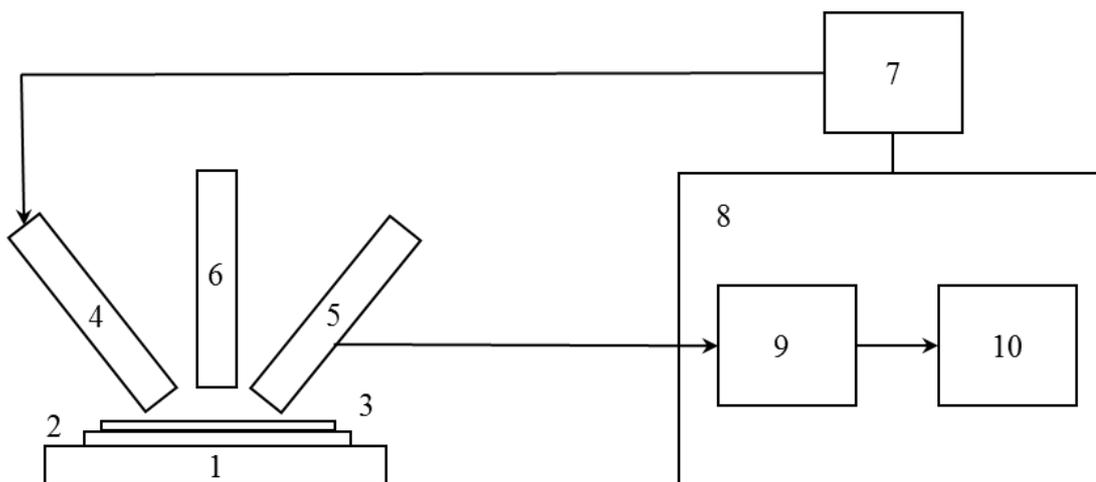


Рисунок 2.4 – Принципиальная блок-схема спектроскопического эллипсометра: 1 – виброизолирующая платформа; 2 – предметный столик; 3 – образец; 4 и 5 – левое и правое плечи гониометра соответственно; 6 – оптический микроскоп; 7 – ксеноновая лампа; 8 – управляющий блок с монохроматором (9) и детектором (10)

В основе метода эллипсометрии лежит определение поляризации отраженного от образца света. В спектральном эллипсометре SE 800 во время проведения исследований излучение ультрафиолетового и видимого

диапазона генерировалось ксеноновой дуговой лампой. Излучение от данного типа источника использовалось вследствие его высокой спектральной однородности. Левое плечо гониометра (4) включало в себя поляризатор, представляющий собой призму Глана-Томпсона, компенсатор и диафрагму, регулирующие размеры прошедшего через блок пучка света. В правое плечо гониометра (5) входили спектрофотометр и вращающийся анализатор, с помощью которого регистрировались интенсивность, поляризация и разность фаз отраженного от образца пучка излучения во всем его спектральном диапазоне.

Во время сбора данных поляризатор и широкополосный компенсатор фиксировались в стационарном положении, чтобы обеспечить высокую точность измерения. Кроме того, компенсатор характеризовался достаточно хорошей устойчивостью к резким перепадам температуры помещения, что даже при эллиптическом угле  $0^\circ$  обеспечивало низкий дрейф. Погрешность измерения толщины составила  $\pm 1 - 2$  нм.

На используемом в исследованиях эллипсометре SE 800 был реализован ручной гониометр с диапазоном изменения углов от  $40^\circ$  до  $85^\circ$  и с шагом  $5^\circ$ . Основные технические характеристики SE 800 представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Технические характеристики эллипсометра SE 800

Характеристика	Значение	
Спектральный интервал, нм	250 – 850	
Размер образцов	диаметр, мм	300
	толщина, мм	7
Источник излучения	Стабилизированная ксеноновая лампа мощностью 75 Вт (рассчитана на 1000 ч работы)	
Поляризатор/анализатор	Ультрафиолетовая призма Глана - Томпсона	
Угол разрешения	$> 0,01^\circ$	
1	2	
Компенсатор	Широкополосный сверххроматический	
Измерительное пятно, мм	Размер пятна от 1 до 4	
Гониометр	Механический гониометр, $(40 - 85)^\circ$	
Аппаратура для выравнивания образца	Автоколлимирующий телескоп и оптический микроскоп для прецизионной установки образца	

## 2.2.2 Методика измерения толщины и оптических характеристик пленок нитрида алюминия на спектроскопическом эллипсометре SE 800

Принципиальная оптическая схема эллипсометрических измерений изображена на рисунке 2.5. В рамках данной диссертации исследования проводились при угле гониометра  $\alpha = 70^\circ$ . Размер пятна составлял 2 – 3 мм.

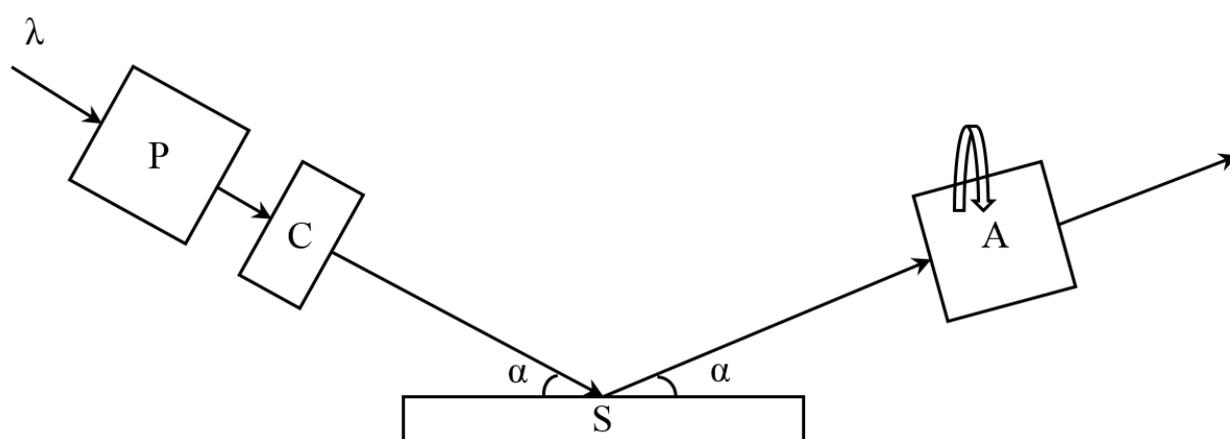


Рисунок 2.5 – Оптическая схема эллипсометрических измерений

Так как спектроскопический эллипсометр SE 800 работает по принципу фотометрического эллипсометра с пошагово вращающимся анализатором и встроенным компенсатором, измерения реализовывались по схеме поляризатор – компенсатор – образец – вращающийся анализатор (PCSA). Подобная схема измерений характеризуется нечувствительностью к колебаниям интенсивности света, а также имеет абсолютную точность измерения в отличие от схемы поляризатор – образец – вращающийся анализатор (PSA). Однако для проведения измерений по схеме PCSA требуется большее количество времени, а также этот процесс трудно поддается автоматизации.

Свет ( $\lambda$ ) от источника проходил через поляризатор (P) и приобретал линейную поляризацию. Компенсатор (C) преобразовывал линейную поляризацию в эллиптическую. После отражения от исследуемого образца (S) свет сохранял эллиптическую поляризацию. Эллипсометрические параметры

вливают на параметры эллипса и содержат информацию о структуре и оптических свойствах исследуемого образца. Меняя положение анализатора (A), удалось восстановить параметры эллипса и, тем самым, определить эллипсометрические параметры отраженного от образца света. Регистрация данных производилась с помощью вращающегося анализатора (A). Последующая обработка осуществлялась с использованием специального программного обеспечения SpectraRay III на основе слоев Коши по модели AlN/Si для кремния и AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для сапфира. Скорость роста (V, GPC – Growth per cycle, нм/цикл) оценивалась как отношение толщины пленки к количеству циклов осаждения.

### 2.2.3 Инфракрасный Фурье-спектрометр ФСМ 1201

Исследование химического состава пленок нитрида алюминия, выращенных на Si(100), осуществлялось с помощью ИК-спектров пропускания и поглощения, полученных на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (Infraspek Ltd., Russia). Конструкция ФСМ 1201 представлена на рисунке 2.6.

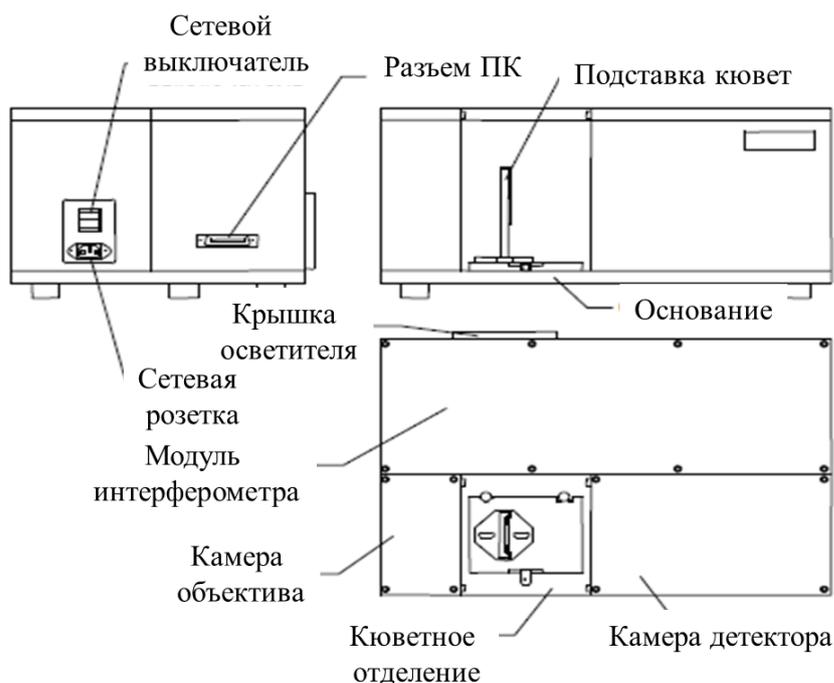


Рисунок 2.6 – Конструкция ФСМ 1201

Выбор ФСМ 1201 обусловлен его высокой чувствительностью и производительностью проведения измерений. Обработка и анализ ИК-спектров проводились с использованием ПК с помощью программного обеспечения FSpec.

В таблице 2.3 представлены основные технические характеристики Фурье спектрометра ФСМ 1201.

Таблица 2.3. Технические характеристики ИК-Фурье-спектрометра ФСМ 1201

Характеристика	Значение
1	2
Рабочая область спектра, см <sup>-1</sup>	400 – 5000
Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	1.0
Абсолютная погрешность шкалы волновых чисел, см <sup>-1</sup>	±0.1
Отклонение линии 100% пропускания от номинального значения, не более, %	±0.5
Среднее квадратичное отклонение линии 100% пропускания, не более, %	0.025
Уровень положительного и отрицательного псевдорассеянного света, не более, %	±0.025

#### 2.2.4 Методика определения оптических спектров пленок нитрида алюминия на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201

Определение ИК-спектров осуществлялось только для образцов нитрида алюминия, выращенного на кремнии Si(100). Причиной этого послужили оптическая пропускная способность подложек Si(100) и спектральный диапазон работы ФСМ 1201.

Для определения оптического спектра образцов, в первую очередь, регистрировалась интерферограмма эталонного образца, а затем интерферограмма исследуемого образца. После этого через Фурье-преобразование с учетом толщины покрытия и коэффициента преломления вычислялся искомый ИК-спектр пропускания или поглощения. Схема получения спектров показана на рисунке 2.7

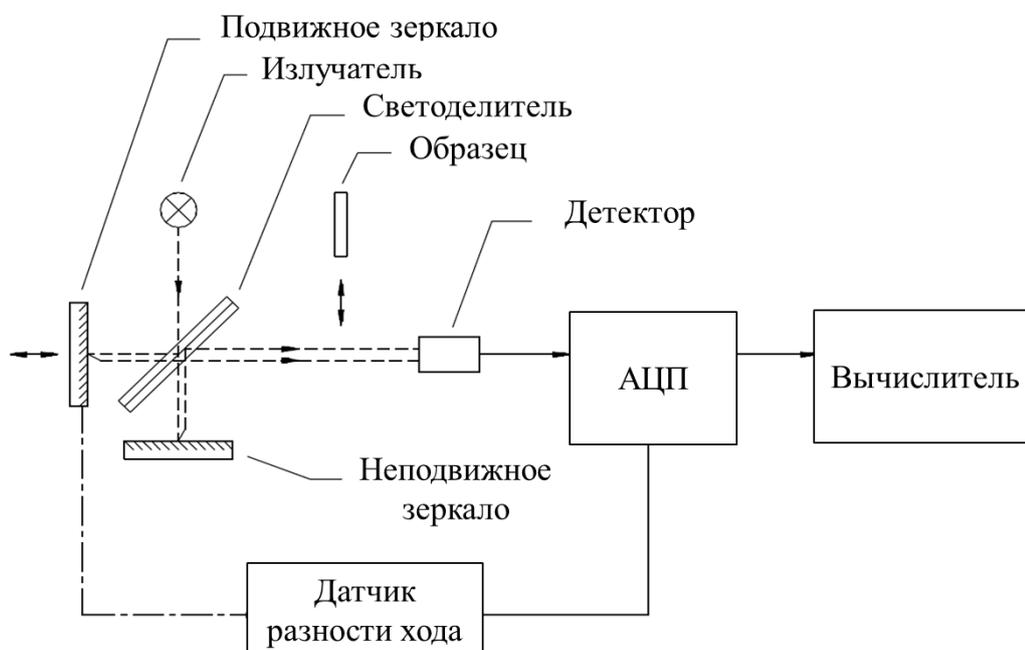


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема измерений

Основным элементом оптической схемы Фурье-спектрометра являлся двухлучевой интерферометр Майкельсона, состоящий из полупрозрачного светоделителя и двух плоских зеркал. Излучение от излучателя падало на полупрозрачную поверхность светоделителя, после чего расщеплялось на два пучка. Отражаясь от зеркал интерферометра, излучение двух пучков складывалось на светоделителе и направлялось на детектор, преобразующий его в электрический сигнал. Регистрация сигнала производилась неселективным пироэлектрическим ИК-детектором, размещенным в модуле детектора. Разрешение составлялось порядка  $4 \text{ см}^{-1}$ . Измерения проводились в диапазоне спектра  $400 - 5500 \text{ см}^{-1}$  с количеством сканов 50.

### 2.2.5 Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA

Рентгенофазовый анализ представляет собой наиболее точный метод микроструктурного анализа, основанный на исследовании дифракции рентгеновского излучения. Регистрация дифрактограмм заключается в определении углового распределения интенсивности дифрагированного

(вторично-отраженного) излучения. В рамках диссертационного исследования дифракционные измерения (XRD) выполнялись с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, USA), принципиальная схема которого представлена на рисунке 2.8.

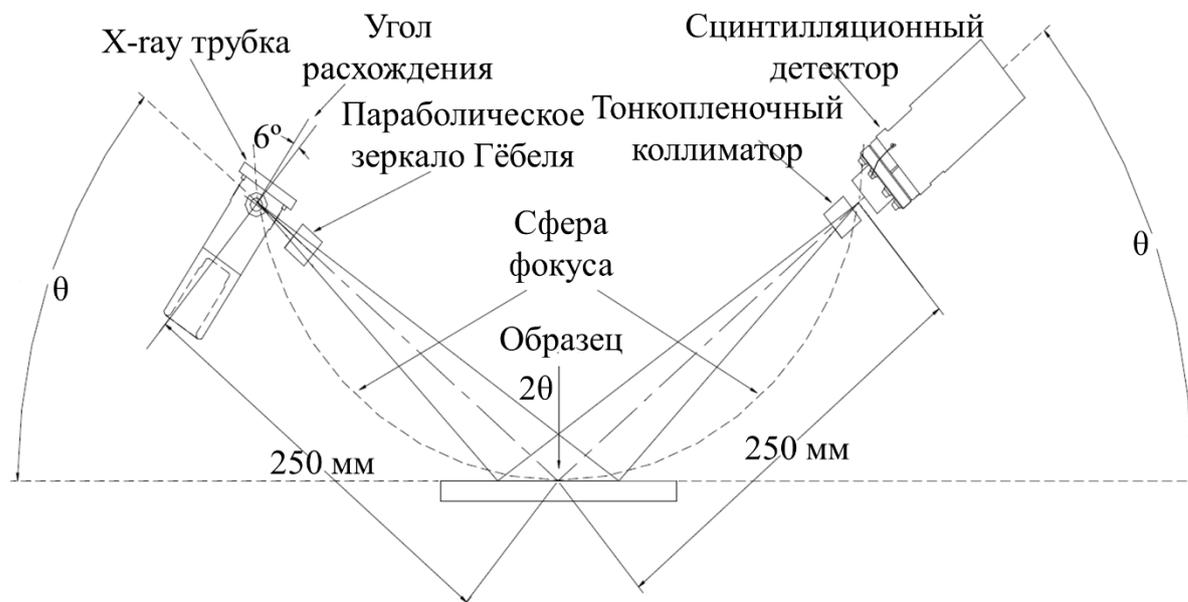


Рисунок 2.8 – Оптическая схема дифрактометра ARL X'TRA

В дифрактометре ARL X'TRA в качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная трубка, характеризующаяся линиями излучения  $\lambda_1(K\alpha_1) = 1,541 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2(K\alpha_2) = 1,544 \text{ \AA}$ . Максимальная допустимая мощность для Cu анода составляла 2200 Вт. Для детектирования дифрагированного рентгеновского излучения использовался сцинтилляционный детектор. Помимо этого, ARL X'TRA был оснащен параболическим зеркалом Гёбеля и тонкопленочным коллиматором.

Параболическое зеркало изготовлено из NiC мультислоёв с боковой градуировкой и применялось для решения проблемы монохроматичности и коллимации первичного пучка рентгеновского излучения, а также для подавления линии Cu K $\beta$  без ограничения геометрических размеров. В результате происходило создание яркого параллельного пучка с максимальной

шириной 1,4 мм и расходимостью менее 0,03°, а также повышение интенсивности излучения без потерь в разрешении и снижение фона шума.

Тонкопленочный коллиматор представлял собой набор плоскопараллельных пластин, который устанавливался на входе в детектор и использовался для коллимации вторичного пучка рентгеновского излучения и обеспечения высокого углового разрешения.

Основные технические характеристики ARL X'TRA приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Технические характеристики дифрактометра ARL X'TRA

Характеристика	Значение
1	2
Рентгеновская трубка – материал анода	Cu
Мощность рентгеновской трубки, Вт не менее	2200
Диапазон углов сканирования, градус	-8 ÷ 160
Регулировка коллиматорных щелей для падающего (первичного) и дифрагированного (вторичного) излучения, мм	0÷10
Минимальный шаг регулирования напряжения рентгеновской трубки, кВ	0,1
Собственный шум детектора, имп/сек не более	0,1
Эффективность регистрации Cu K $\alpha$ и Mo K $\alpha$ излучения, %	98
Точность декодера, градус	+/- 0,00025

2.2.6 Методика исследования микроструктуры пленок нитрида алюминия на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA

Дифракция рентгеновского излучения на материале образца приводит к наблюдению дифракционной картины с набором рефлексов, характерных для каждой кристаллической фазы. Положение зафиксированных рефлексов определяется межплоскостным расстоянием  $d$  по закону Вульфа-Брэгга:  $2d\sin\theta = n\lambda$ , где  $\theta$  – половина угла между падающим и дифрагированным пучками (рисунок 2.8). Сравнение положения максимумов с данными дифракционных стандартов позволяют идентифицировать фазы образца. На рисунке 2.9 представлена оптическая схема проведения XRD измерений.

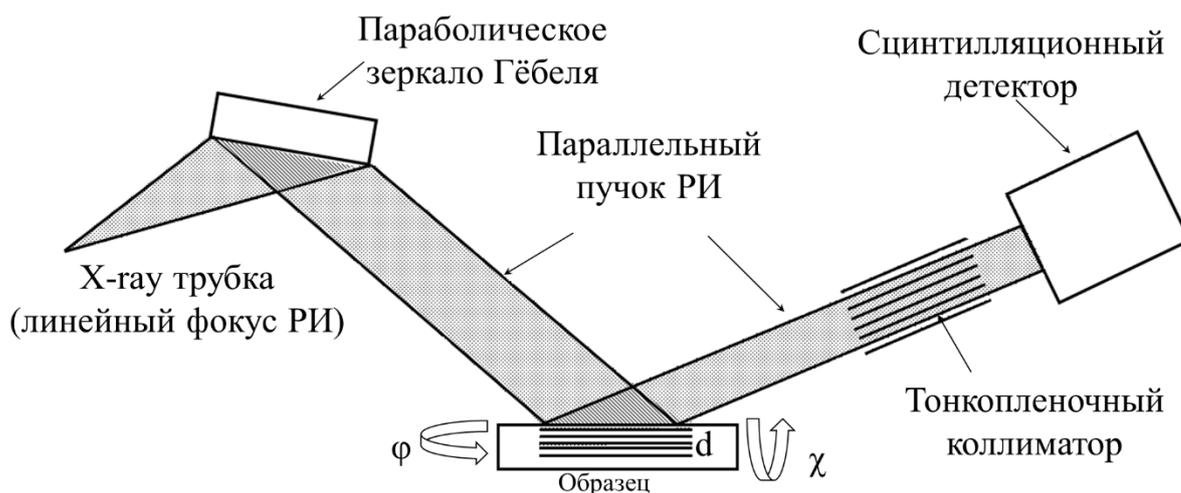


Рисунок 2.9 – Оптическая схема XRD измерений

Как показано на рисунке 2.9, исследуемый образец закреплялся на плоском универсальном столике текстурной приставки, который по высоте устанавливался в положение фокуса в соответствии с толщиной используемых подложек. Текстурная приставка обладала возможностью поворота по оси  $\chi$  ( $\chi$ ) от  $-45^\circ$  до  $+90^\circ$  с минимальным размером шага  $0.001^\circ$  и максимальной скоростью 500 град/мин, а также по оси  $\phi$  ( $\phi$ ) на  $360^\circ$  с минимальным размером шага  $0.001^\circ$  и максимальной скоростью 2000 град/мин. Пучок рентгеновского излучения с линейным фокусом, генерируемый Cu-трубкой, преобразовывался в монохроматичное плоскопараллельное излучение при помощи параболического зеркала Гёбеля. Отраженное от плоскостей материала пленки вторичное излучение проходило через тонкопленочный коллиматор, который осуществлял коллимацию дифрагированного пучка, после чего регистрировалось детектором.

Для анализа микроструктуры тонкие пленки нитрида алюминия исследовались при помощи оптической геометрии Брэгг-Брентано (Bragg-Brentano) ( $\theta/2\theta$ -скан) и скользящего малоуглового падения пучка – GIXRD – ( $\omega/2\theta$ -скан). Геометрия Брэгг-Брентано представляет собой реализацию оптической схемы «на отражение» в виде  $\theta/2\theta$ -скана, когда и трубка, и детектор движутся симметрично относительно неподвижного образца. При этом происходит регистрация отражения рентгеновского излучения от

плоскостей материала при определенном угле  $2\theta$  между трубкой и детектором (рисунок 2.8). Геометрия GIXRD заключается в проведении измерений при постоянном скользящем малом угле  $\omega$  между трубкой и плоскостью образца, в то время как положение детектора плавно изменяется. Принято считать, что значения малых углов для случая реализации геометрии GIXRD лежит в диапазоне  $0,1 < \omega < 3,5$ . В работах [50,210,211] показано, что оптимальными углами являются  $\omega = 2^\circ$  в [50,210],  $\omega = 1,5^\circ$  в [211]. Согласно проведенным предварительным исследованиям в рамках данной диссертационной работы (рисунок 2.10), максимальное значение интенсивности было достигнуто при  $\omega = 0,3^\circ - 0,5^\circ$ . Дальнейшее увеличение  $\omega$  приводило лишь к снижению интенсивности.

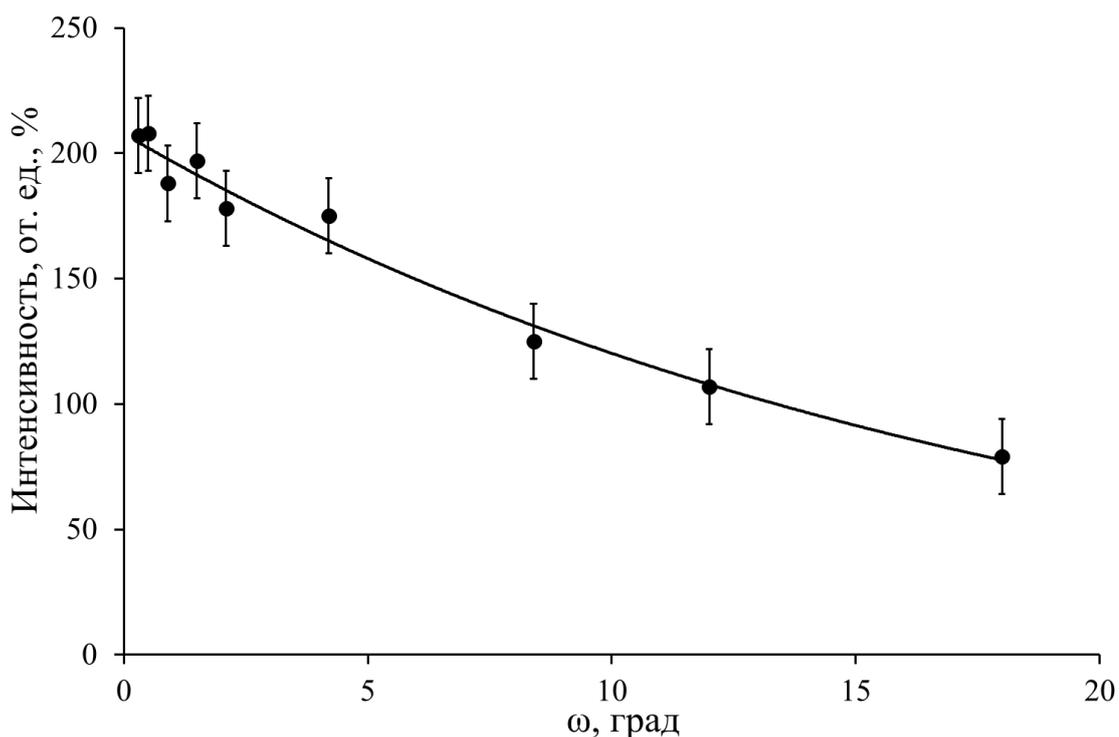


Рисунок 2.10 – График зависимости интенсивности рефлекса (0002) от величины малого угла  $\omega$

Таким образом, наиболее оптимальным углом измерения в геометрии GIXRD был выбран угол  $\omega = 0,5^\circ$ , что хорошо согласуется с результатами, представленными в работах [58,188,194,202,204,212]. В соответствии с этими

работами для исследования пленок AlN в геометрии GIXRD устанавливались углы  $0,26^\circ$  [204],  $0,1 - 0,3^\circ$  [188,202,212] и  $0,5^\circ$  [58,194]. Во всех случаях  $\theta/2\theta$ - и  $\omega/2\theta$ - сканы были получены с постоянным шагом сканирования  $2\theta = 0,01^\circ$ .

Для определения степени кристалличности и совершенства пленок AlN были проведены построения  $\Delta\omega$ -сканов методом кривых качания (Rocking curve). Для этого предметный столик с пленкой AlN устанавливался под определенными углами  $\chi$  и  $\phi$ , при которых наблюдалась наибольшая интенсивность кристаллографического рефлекса (0002). После чего происходило построение  $\Delta\omega$ -сканов в диапазоне  $-3 < \omega < 3$  и для уточнения  $-0,1 < \omega < 0,1$  с шагом сканирования  $\Delta\omega = 0,001^\circ$ . Стоит отметить, что построение кривых качания осуществлялось для рефлекса (0002), а угол  $\omega$  представлял собой угол между поверхностью образца и основанием текстурной приставки. Полученные интегральные кривые качания раскладывались на составляющие при применении функций распределения Гаусса, Лоренца или Пирсона.

Рентгеноструктурные исследования, а также обработка и анализ полученных результатов осуществлялись при помощи программного обеспечения WinXRD и Crystallographica Search-Match с применением баз данных ICDD (International Center for Diffraction Data) PDF-2 (Powder Diffraction File – 2).

### 2.2.7 Атомно-силовой микроскоп Ntegra Maximus

Методика атомно-силовой микроскопии представляет собой разновидность сканирующей зондовой микроскопии, при которой регистрация силового взаимодействия между зондом и исследуемой поверхностью производится посредством изменения изгиба упругой консоли (кантилевера). Методы АСМ принято разделять на контактные и колебательные (полуконтактные и бесконтактные). В контактных методиках острие зонда находится в непосредственном контакте с поверхностью

исследуемого образца. Изображение морфологии формируется либо за счет изменения силы воздействия зонда на поверхность, либо благодаря изменению высоты позиционирования кантилевера. При этом, в первом случае система обратной связи регистрирует изменение управляющего напряжения, а во втором – пространственное распределение силы взаимодействия. Основным недостатком контактного режима является поломка зонда или разрушения поверхности, возникающие в следствие механического воздействия зонда на образец.

В рамках данной диссертационной работы исследование морфологии поверхности и определение значений средней квадратичной шероховатости (RMS) пленок нитрида алюминия осуществлялось с использованием атомно-силового микроскопа Ntegra Maximus (NT-MDT, Россия), схема устройства которого показана на рисунке 2.11.

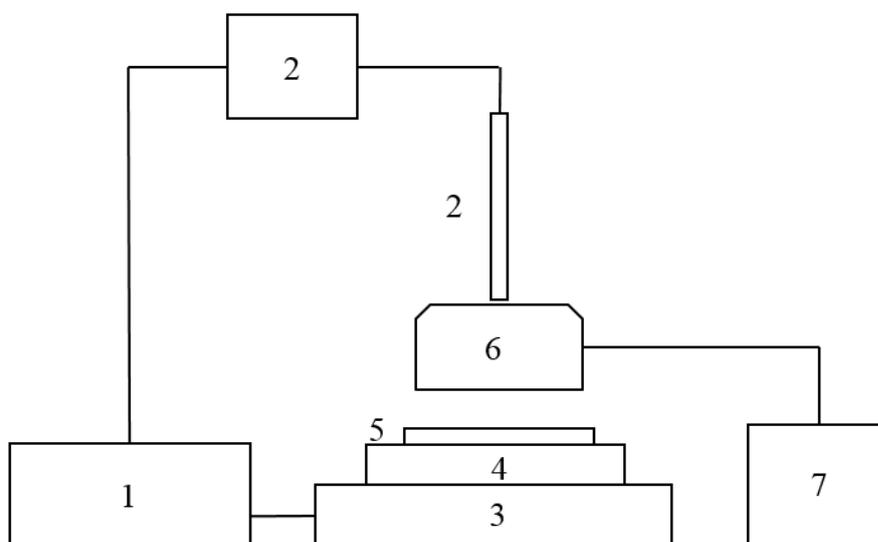


Рисунок 2.11 – Схема устройства АСМ Ntegra Maximus: 1 – блок управления АСМ; 2 – система видеонаблюдения; 3 – виброизолирующий столик; 4 – держатель образцов; 5 – исследуемый образец; 6 – измерительная головка; 7 – ПК

Микроскоп Ntegra Maximus включал в себя базовый блок управления (1), систему видеонаблюдения (2), измерительный блок, состоящий из

измерительной головки (6) и держателя образцов (4), на котором закреплялся исследуемый образец (5). Измерительная головка содержала системы позиционирования лазерного излучения, фотодиода и кантилевера. Основные технические характеристики Ntegra Maximus представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Технические характеристики АСМ Ntegra Maximus

Характеристика		Значение
Размер образца		До 100 мм в диаметре, до 15 мм в высоту
XY позиционирование образца	Линейный диапазон перемещения	50 мм
	Разрешение позиционирования	2.5 мкм
	Вращательный диапазон перемещения	360°
	Разрешение позиционирования	0.005°
Область сканирования		100x100x10 ( $\pm 10\%$ ) мкм
Нелинейность, XY (с датчиками обратной связи)		$\leq 0.15\%$
Уровень шума, Z (СКВ в полосе 1000 Гц)	С датчиками	$\leq 0.07$ нм
	Без датчиков	$\leq 0.05$ нм
Уровень шума, XY (в полосе 200 Гц)	С датчиками	$\leq 0.2$ нм
	Без датчиков	$\leq 0.01$ нм
Ошибка измерения линейных размеров (с датчиками)		$\pm 0.5\%$
Система видеонаблюдения	Оптическое разрешение	1 мкм/3 мкм
	Поле зрения	4.5 – 0.4 мм
	Непрерывный зум	возможно

### 2.2.8 Методика исследования морфологии поверхности пленок нитрида алюминия на атомно-силовом микроскопе Ntegra Maximus

Исследование морфологии поверхности AlN осуществлялось в контактном режиме работы АСМ методом постоянной силы. Схема проведения измерений представлена на рисунке 2.12. Для проведения измерений использовалась оптическая система. Излучение от полупроводникового лазера фокусировалось на кончике зонда, а вторично-отраженный пучок направлялся в центр фотодиода. Формирование изображения поверхности осуществлялось при регистрации системой обратной связи изменения изгиба кантилевера и управляющего напряжения. Значения сигналов DFL и LF устанавливались равными  $0,00 \pm 0,03$ , а лазерного

излучения в диапазоне 20 – 25 единиц. Скорость сканирования составляла в среднем 1,01 – 1,5 Гц в направлении VLT. Исследование, обработка и анализ изображений, а также определение значений средней квадратичной шероховатости (RMS) осуществлялись с помощью программного обеспечения Nova.

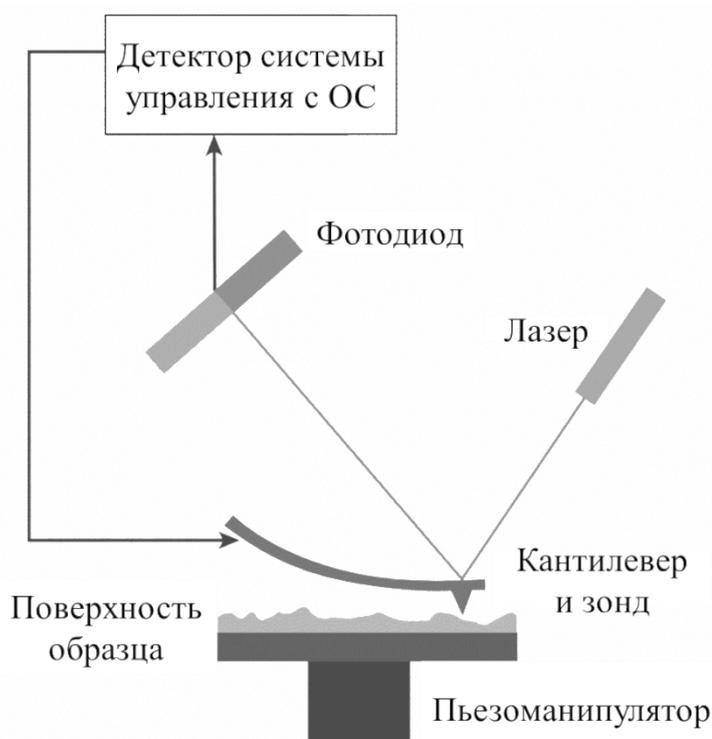


Рисунок 2.12 – Оптическая схема АСМ измерений

### 2.2.9 Сканирующий электронный микроскоп MIRA LMH и методика исследования морфологии поверхности пленок нитрида алюминия

Помимо атомно-силовой микроскопии исследование морфологии поверхности осуществлялось методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA-LMH (Tescan, Чехия). Принцип работы сканирующего электронного микроскопа основан на отображении помещенных в камеру исследуемых объектов путем сканирования их узким пучком электронов (зондом), который формируется в колонне микроскопа, представленной на рисунке 2.13а.

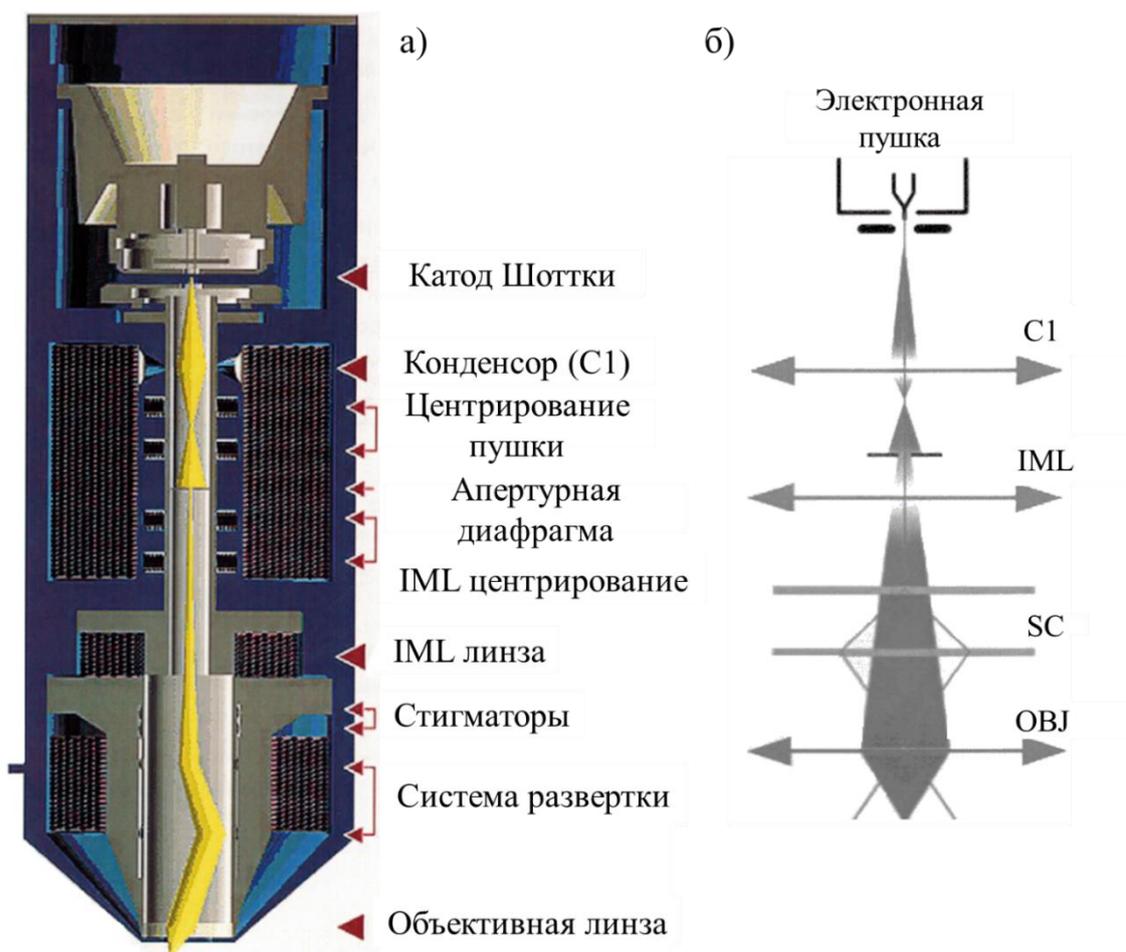


Рисунок 2.13 – а) Схема колонны MIRA-LMN в поперечном разрезе и элементы электронно-оптической системы; б) Оптическая схема режима In-Beam Resolution

Источником электронов являлась электронная пушка. Она включала в себя катод Шоттки, супрессор, экстрактор и анод. При этом на катод подавался отрицательный потенциал, а на анод нулевой. Острие катода было изготовлено из вольфрамовой проволоки, имело радиус закругления 0,5 мкм и было нагрето до 1800 К. Эмиссия электронов происходила под воздействием сильного электростатического поля с напряженностью  $10^8$  В/м.

Экстрактор предназначался для создания электростатического поля на острие катода, а супрессор служил для подавления эмиссии с боковых поверхностей острия. Энергия электронов пучка принимала значения от 200 эВ до 30 кэВ, ток эмиссии до 300 мкА, а угловая интенсивность эмиссии от 0,2 до 0,35 мА/ср.

Конденсор С1 представлял собой магнитную линзу, которая задавала определение части электронов для прохождения через апертуру. Центрирование пушки осуществлялось расположенной под пушкой системой электромагнитных катушек. Исключение лишних электронов производилось апертурной диафрагмой. IML линза выступала в качестве дополнительной электромагнитной линзы, которая использовалась для изменения апертуры зонда. Для компенсации искажений изображений применялись системы электромагнитных катушек (стигматоры). Система развертки состояла из двухуровневых катушек развертки. Изменением частоты этого сигнала добивались определения скорости перемещения пучка, а изменением амплитуды определялось увеличение микроскопа. Формирование электронного зонда осуществлялось при помощи объективной линзы (OBJ) (рисунок 2.13б). Для регистрации вторичных электронов применялся детектор In-Beam SE, который располагался в объективной линзе. Основные характеристики сканирующего микроскопа MIRA-LMN приведены в таблице 2.6.

В рамках данной диссертационной работы получение изображений морфологии поверхности тонких пленок нитрида алюминия осуществлялось в режиме высокого разрешения – In-Beam Resolution (рисунок 2.13б) в виде FESEM-микроснимков в  $5 \cdot 10^5$  приближении, при котором была отключена промежуточная линза (IML), а обеспечение фокусировки пучка на образце происходило при использовании объективной линзы.

Таблица 2.6. Технические характеристики MIRA-LMN

Характеристика	Значение
1	2
Источник электронов:	Катод Шоттки высокой яркости (катод с полевой эмиссией)
Разрешение:	в режиме высокого вакуума при наличии опционального детектора In-Beam SE: 1 нм при 30 кВ и 2 нм при 3 кВ
Увеличение:	при 30 кВ: от $2 \times$ до 1 000 000
Максимальное поле обзора:	20 мм при WD = 30 мм
Ускоряющее напряжение:	от 200 В до 30 кВ /
Ток пучка электронов:	от 2 пА ( $2 \cdot 10^{-12}$ А) до 200 нА ( $200 \cdot 10^{-9}$ А)

1	2
Скорость сканирования:	от 20 нс до 10 мс на пиксель, регулируется ступенчато или непрерывно
Вакуум в камере образцов:	Режим высокого вакуума $<9 \times 10^{-3}$ Па Режим переменного вакуума 7 – 500 Па
Вакуум в области электронной пушки:	$< 3 \times 10^{-7}$ Па
Перемещения:	X = 80 мм (от -40 мм до +40 мм) Y = 60 мм (от -30 мм до +30 мм) Z = 47 мм Вращение 360° непрерывно Наклон: от -80° до +80°
Максимальная высота образца:	81 мм (без вращения столика), 60 мм (с вращением столика)

Режим In-Beam Resolution характеризовался высоким разрешением и небольшой глубиной фокуса. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ. Рабочее расстояние устанавливалось в 4 – 5 см, а интенсивность пучка – 8,61. Скорость сканирования выбиралась 32 мкс/пиксель.

### 2.3 Выводы ко второй главе

Для достижения поставленной цели и решения соответствующих задач в рамках данного диссертационного исследования были проведены серии экспериментов по выращиванию тонких пленок нитрида алюминия на подложках сапфира и кремния методом PEALD. Осаждение слоев AlN осуществлялось при помощи установки TFS 200 (Veeco, Финляндия). Выбор данной установки был обусловлен возможностью точного варьирования отдельных параметров синтеза при проведении плазмоактивированных процессов атомно-слоевого осаждения с применением источника емкостно-связанной плазмы.

Исследования, направленные на установление влияния параметров процесса осаждения на структуру, состав и свойства тонких пленок нитрида алюминия, осуществлялись с использованием методик эллипсометрии, ИК-Фурье-спектроскопии, методами рентгеноструктурного анализа, а также атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Точную оценку

скоростей роста, а также определение толщины и оптических свойств выращиваемых пленок позволял провести спектроскопический эллипсометр SE 800 (Sentech Instruments GmbH, Германия). Установление химического состава осуществлялось с помощью ИК-спектров пропускания и поглощения, полученных на ИК-Фурье-спектрометре FSM-1201 (Infraspek Ltd., Russia). Исследования степени кристалличности структур и определение преимущественной ориентации покрытия проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, USA) в геометрии Брэгг-Брентано ( $\theta/2\theta$ -скан), скользящего малоуглового падения пучка GIXRD ( $\omega/2\theta$ -скан), а также путем построения  $\Delta\omega$ -сканов методом кривых качания. Морфология поверхности исследовалась методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA-LMH (Tescan, Чехия). Определение средней квадратичной шероховатости (RMS) проводилось с использованием атомно-силового микроскопа NTEGRA Maximus (NT-MDT, Россия). Приведенные методы и разработанные методики в рамках данной диссертационной работы позволили с большой точностью и степенью достоверности провести исследования полученных экспериментальных образцов пленок нитрида алюминия

### ГЛАВА 3

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕТОДА ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННОГО АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Для исследования влияния условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения гетероструктур нитрида алюминия на их химический состав и свойства были проведены эксперименты по выращиванию пленок AlN на подложках лейкосапфира ( $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и ориентированного вдоль направлений (100) и (111) кремния (Si). Температура реактора (T) устанавливалась в диапазоне от 150 до 280 °C. Выбранные значения T соответствовали предельно допустимым величинам температур для установки TFS 200 в режиме PEALD (до 300 °C), а также свойствам триметилалюминия ( $T_{\text{кип}} = 130$  °C).

Проведенные предварительные испытания показали, что увеличение длительности вторичной продувки после плазменной обработки ( $\tau_{\text{ПирPE}}$ ) в 10 раз не оказало существенного влияния на изменения состава, скорости роста и свойств пленок AlN.

### 3.1 Исследование влияния состава плазмообразующей смеси на скорость роста и состав пленок AlN

Зависимость скорости роста (V) от состава и соотношения газов плазмообразующей смеси азота и водорода представлена на рисунке 3.1.

В диапазоне соотношения составов  $\text{N}_2/\text{H}_2$  от 20/80 (1:4)  $\text{см}^3/\text{мин}$  до 80/20 (4:1)  $\text{см}^3/\text{мин}$  в пределах допустимой погрешности величина скорости образования покрытий AlN на подложках Si(100) практически не изменялась. За рамками этого диапазона наблюдалось ее уменьшение. Результаты изменения скорости роста от состава плазмообразующей смеси для случая использования подложек Si(111) показано в работе [213]. Существенных

отличий в значениях и характере изменения  $V$  для разноориентированных подложек Si обнаружено не было.

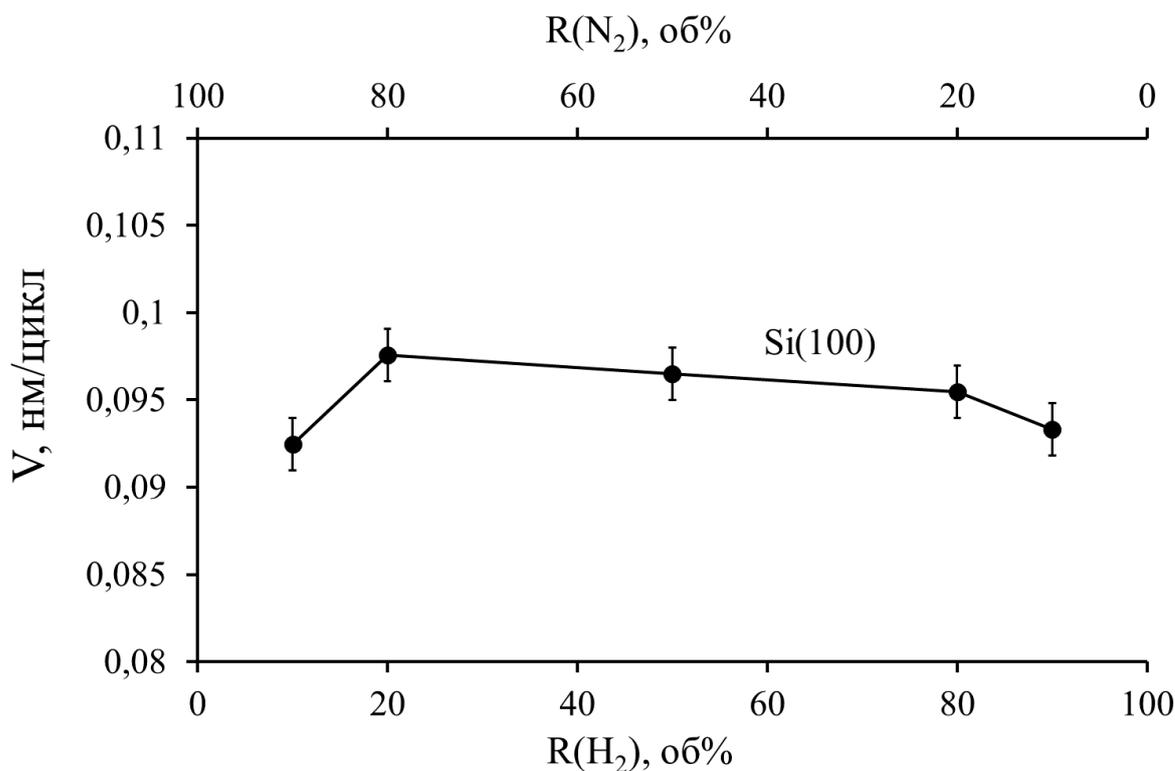


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости роста пленок AlN на подложках Si(100) от концентрации газов плазмообразующей смеси при  $T = 280$  °C,  $\tau_{TMA} = 300$  мс,  $\tau_{PurTMA} = 1$  с,  $\tau_{PE} = 6$  с,  $\tau_{PurPE} = 1$  с

Снижение скорости роста при концентрации водорода 90% связано с низкой долей активного азота, недостаточной для протекания полных химических превращений реакционных групп TMA в нитрид алюминия. Эти обстоятельства хорошо согласуются с результатами, представленными в работе [207], в рамках которой при соотношениях  $N_2/H_2$  1:1 и 3:1 получены равные содержания Al и N в пленке, а скорость роста в обоих случаях была постоянная и составляла порядка  $0,63$  Å/цикл. Напротив, в работе [204] при использовании плазмы  $H_2/NH_3$ , возрастание скорости роста от  $0,65$  до  $0,9$  Å/цикл было сопряжено с увеличением потока водорода. При этом также наблюдалось явное преобладание азота в пленке. В [186] отмечается, что добавление водорода в плазмообразующую смесь способствует

восстановлению Al путем удаления лигандов  $-\text{CH}_x$  (где  $0 < x < 3$ ), что приводит к более полной нитридации поверхности частицами азота, присутствующими в плазме.

Для определения профиля распределения компонентов по глубине пленок выращенных в рамках диссертационной работы, несколько образцов были отправлены в компанию JEOL (Япония). В этой компании сотрудником Kenichi Tsutsumi были проведены исследования образцов, методом Оже-спектроскопии с использованием установки JAMP-9510F Field Emission Auger Microprobe. Результаты исследования пленок AlN, полученных при соотношении  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 20/80 \text{ см}^3/\text{мин}$  и  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 80/20 \text{ см}^3/\text{мин}$  представлены на рисунке 3.2.

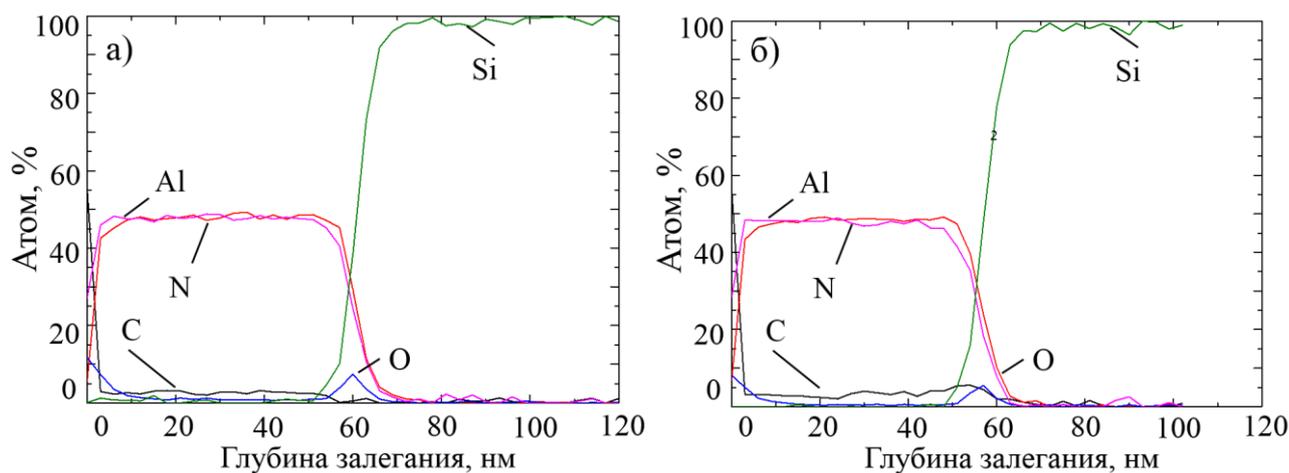


Рисунок 3.2 – Профили распределения элементов по глубине:

а)  $R(\text{N}_2)/R(\text{H}_2) = 20/80 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; б)  $R(\text{N}_2)/R(\text{H}_2) = 80/20 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;

прочие параметры процесса:  $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{TMA}} = 300 \text{ мс}$ ,  $\tau_{\text{PurTMA}} = 1 \text{ с}$ ,  $\tau_{\text{PE}} = 6 \text{ с}$ ,

$$\tau_{\text{PurPE}} = 1 \text{ с}$$

Как следует из результатов исследования на поверхности образцов присутствовали загрязнения, содержащие углерод и кислород, вызванные взаимодействием с атмосферой. На глубине порядка 2 – 3 нм подобные загрязнения исчезали, а концентрация азота и алюминия резко возрастала, что указывало на переход к чистой фазе нитрида алюминия. При этом величины

концентраций Al и N были схожи и постоянны вплоть до границы пленка/подложка, что говорит о стехиометрическом составе на протяжении всей толщины пленки AlN. Следовательно, процесс PEALD может обеспечивать стехиометрию состава пленок любой толщины. Стоит отметить, что концентрация углерода в объеме пленки составляла 2 – 3 атомных процента и наблюдалось ее снижение с повышением концентрации водорода в составе плазмообразующей смеси. Это обстоятельство позволяет судить о протекании в этих условиях полных химических превращений, а также о более эффективном удалении продуктов химических реакций. Таким образом, для всех дальнейших исследований в рамках данной диссертационной работы соотношение газов плазмообразующей смеси принималось  $N_2/H_2 = 1:4$  с расходами 20 см<sup>3</sup>/мин и 80 см<sup>3</sup>/мин соответственно.

### 3.2 Влияние температуры реактора при длительности подачи TMA 300 мс на состав и свойства пленок AlN

Метод атомно-слоевого осаждения предполагает, что за один цикл процесса выращивания формируется один монослой вещества. Согласно этому, скорость роста для пленок AlN должна была бы составлять порядка ~0,25 нм/цикл. На рисунке 3.3 представлены зависимости скорости роста пленок AlN на подложках Si(100) и Si(111) от температуры реактора.

Как видно из рисунка 3.3 значения максимальной скорости, которые соответствовали стандартным представлениям метода ALD, достигались при  $T \leq 150$  °С. При небольших длительностях продувки реактора после подачи TMA с повышением температуры от 100 до 250 °С скорость роста пленки снижалась. Наиболее значительные изменения  $V$  наблюдались при  $T = 210$  °С, после чего скорость роста не претерпевала существенных изменений.

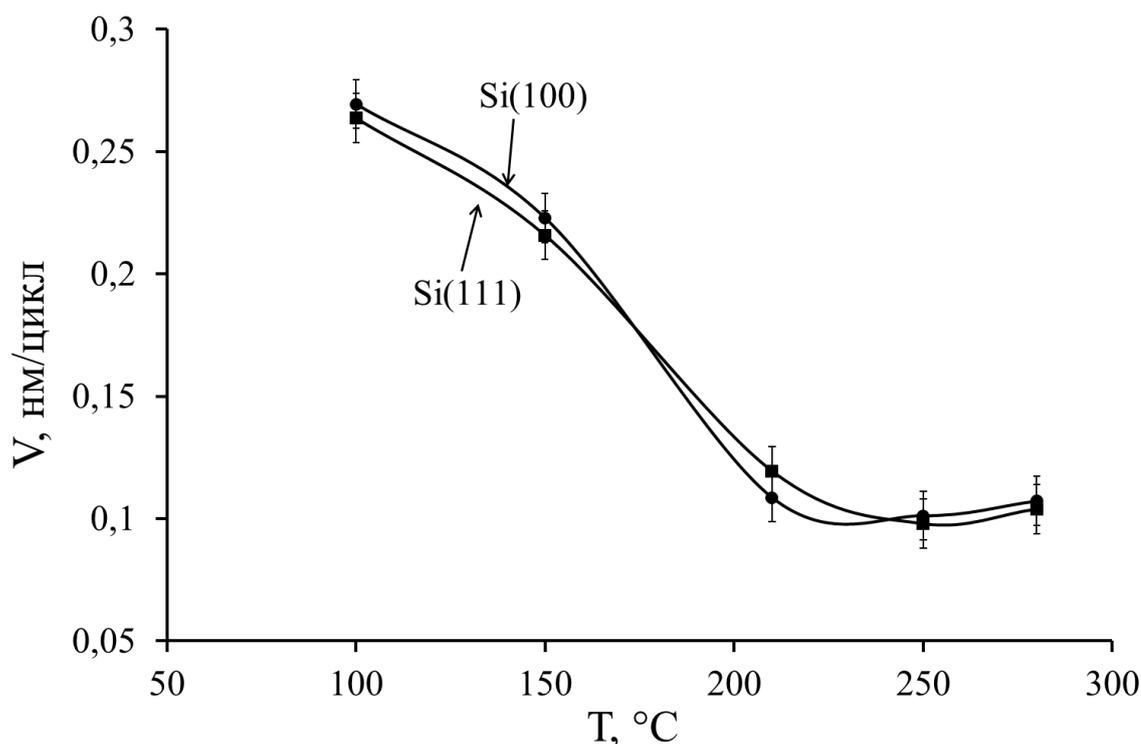


Рисунок 3.3 – Зависимости скорости роста пленок AlN на подложках Si(100) и Si(111) от температуры реактора при  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс,  $\tau_{\text{purTMA}} = 1$  с,  $\tau_{\text{PE}} = 6$  с,  $\tau_{\text{purPE}} = 1$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин

Основываясь на том, что скорость роста в диапазоне «окна ALD» должна быть постоянной, при  $T < 210$  °C и при  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс протекание процесса осаждения происходило в режиме метода химического осаждения из газовой фазы (CVD-like). Можно предположить, что в результате обработки подложки в парах TMA при  $T < 210$  °C на ее поверхности появляются два вида частиц: хемосорбированные реакционные группы  $(Al(CH_3)_n)$ , где  $0 < n < 3$ , и физически адсорбированные молекулы TMA. Наблюдаемое снижение скорости роста говорит о том, что увеличение температуры процесса приводило к возрастанию доли хемосорбированных реакционных групп TMA и, как результат, к повышению оптической плотности пленки. Это предположение подтверждается результатами исследования изменения зависимости коэффициента преломления ( $n$ ) при увеличении температуры процесса, представленными на рисунке 3.4.

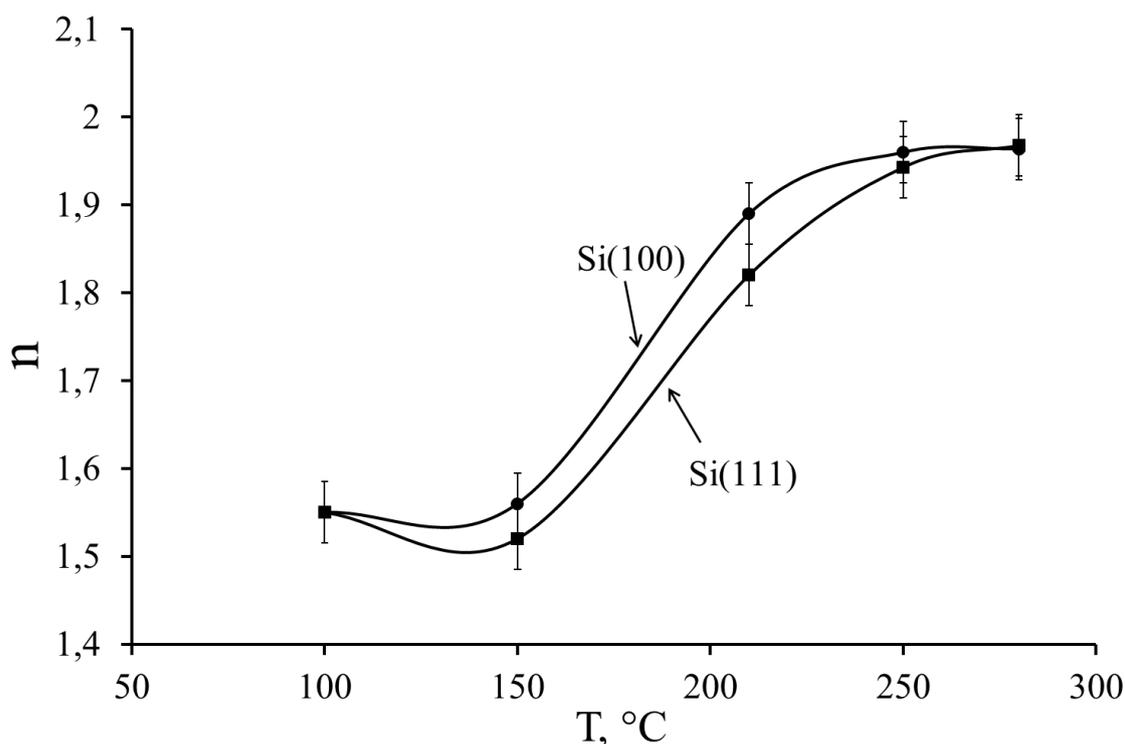


Рисунок 3.4 – Зависимость коэффициента преломления пленок AlN на подложках Si(100) и Si(111) от температуры реактора при  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс,  $\tau_{\text{PurTMA}} = 1$  с,  $\tau_{\text{PE}} = 6$  с,  $\tau_{\text{PurPE}} = 1$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин

Полученные результаты говорят о том, что состав и структура образцов, выращенных при температурах  $T < 210$  °С и  $T \geq 210$  °С, отличаются. Как известно, у пленок нитрида алюминия с высокой степенью кристалличности значения  $n$  составляют  $\sim 2.1$ . Для аморфных образцов этот показатель не превышает 1.9, а для поликристаллических находится в диапазоне 1.9 – 2.0 [214]. Таким образом, образцы, полученные при температурах  $T \leq 150$  °С, характеризовались низкой оптической плотностью и их нельзя считать пленками AlN.

В пользу данного утверждения говорят ИК-спектры пропускания пленок образцов, выращенных на подложках Si(100) при различных температурах процесса (рисунок 3.5). Приведенные зависимости показывают принципиальные различия по химическому составу пленок, полученных при низких и высоких температурах.

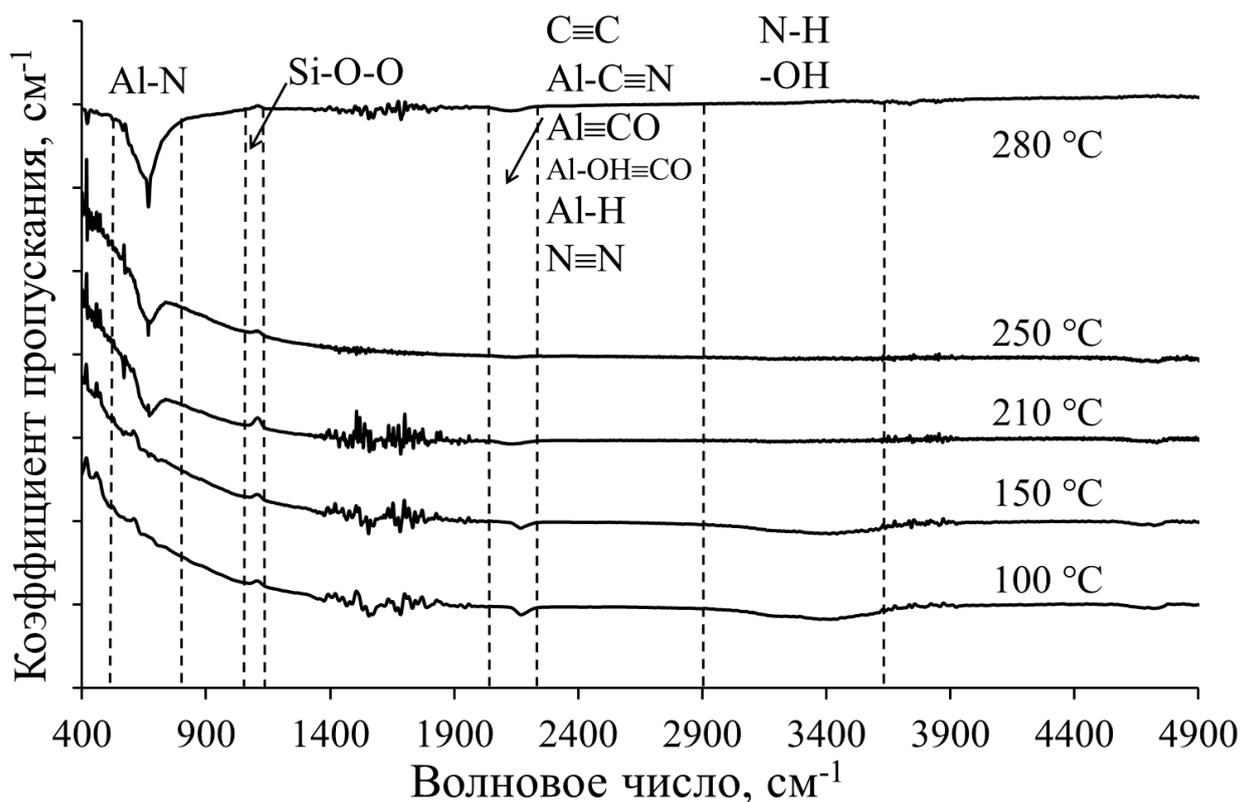


Рисунок 3.5 – Спектры ИК-пропускания пленок AlN на подложках Si(100) при различных температурах и  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс,  $\tau_{\text{PurTMA}} = 1$  с,  $\tau_{\text{PE}} = 6$  с,  $\tau_{\text{PurPE}} = 1$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин

В образцах при  $T \leq 150$  °С практически отсутствовали полосы поглощения с максимумами  $665 - 680$  см<sup>-1</sup> и  $600 - 620$  см<sup>-1</sup>, которые ответственны за колебания связей Al-N [11,17,112,134,215,216]. Отличительной их особенностью являются четко выраженные области ИК-поглощения в диапазонах волновых чисел  $2000 - 2300$  см<sup>-1</sup> и  $3000 - 3600$  см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения в области  $1000 - 1100$  см<sup>-1</sup> соответствуют связям Si-O-O [198,217]. Их появление свидетельствует о наличии естественного оксида на поверхности подложки. Природа полосы с максимумом при  $2150 - 2160$  см<sup>-1</sup> может быть обусловлена ИК-поглощением связей C≡C [218], C≡N [219], Al≡CO [220], Al-H или N≡N [18]. В высокочастотной области спектра ( $3100 - 3600$  см<sup>-1</sup>) проявляются полосы поглощения -NH [221] и -OH [222]. В этой области спектра четко идентифицируются как минимум две полосы с максимумами при  $3180 - 3200$  см<sup>-1</sup> и  $3440 - 3460$  см<sup>-1</sup>, которые

присутствуют в спектрах гидроксида алюминия [213,222]. Наличие гидроксильных групп, а также примесей углерода указывает на то, что при  $T \leq 150$  °C не происходило полного химического превращения исходных реагентов в материал пленки. Малые значения показателей преломления, характерные для гидроксида алюминия (рисунок 3.4), дополнительно свидетельствуют в пользу формирования такого состава и получения аморфной структуры с низкой оптической плотностью. Снижение плотности пленки способствовало повышению степени насыщения материала пленки влагой из атмосферы после извлечения образца из реактора, что подтверждается наличием полос поглощения в высокочастотной области спектра.

Важно отметить, что в случае реализации низкотемпературного синтеза наблюдалась плохая повторяемость состава пленок, в то время как покрытия, полученные при  $T \geq 210$  °C, отличались большей стабильностью. Помимо этого, при увеличении температуры процесса происходило исчезновение высокочастотных областей поглощения ИК-спектров, а также появление и сужение полос с максимумами  $665 - 680$   $\text{см}^{-1}$  и  $600 - 620$   $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о повышении качества структуры покрытий AlN.

### 3.3 Влияние длительности плазменной экспозиции при длительности подачи TMA 300 мс на скорость роста и свойства пленок AlN

С целью исследования влияния длительности стадии плазменной экспозиции на состав и свойства покрытий AlN были проведены процессы PEALD, при которых  $\tau_{PE}$  изменялась в пределах от 1 до 20 секунд. При этом другие параметры составляли:  $\tau_{TMA} = 300$  мс,  $\tau_{PurTMA} = 1$  с,  $\tau_{PurPE} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$   $\text{см}^3/\text{мин}$  при постоянной температуре реактора  $T = 280$  °C. На рисунке 3.6 показано изменение скорости роста от длительности плазменной обработки для пленок AlN на подложках Si(100) и Si(111).

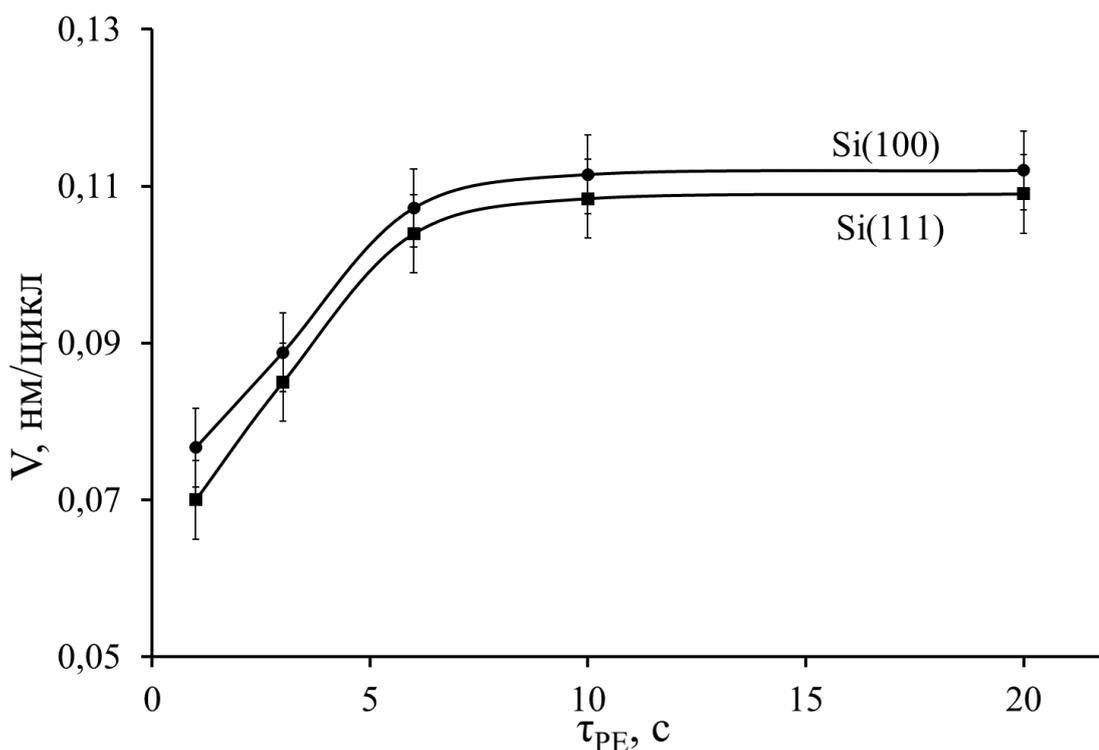


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости роста пленок AlN на подложках Si(100) и Si(111) от длительности плазменной экспозиции при  $\tau_{TMA} = 300$  мс,  $\tau_{PurTMA} = 1$  с,  $\tau_{PurPE} = 1$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин,  $T = 280$  °С

С увеличением длительности стадии плазменной экспозиции от 6 до 20 секунд скорость роста практически не изменялась. Полученная зависимость  $V$  от  $\tau_{PE}$  показывает, что наиболее существенные изменения скорости имели место при длительности плазменной обработки до 6 секунд, после чего принципиальных изменений не происходило и наблюдалась реализация стадий в режиме насыщения. Данное обстоятельство косвенно позволяет судить о полноте протекания химических реакций между полупродуктами, образовавшимися на стадии обработки парами TMA, и активными частицами азота [213].

Таким образом, установлено, что для протекания плазмоактивированных реакций в полном объеме значения  $\tau_{PE}$  должны быть более 6 секунд. Кроме этого, для процессов, протекающих при температуре реактора свыше 210 °С, увеличение длительности плазменной экспозиции

приводило к возрастанию значений показателя преломления и, как следствие, к увеличению оптической плотности материала (рисунок 3.7).

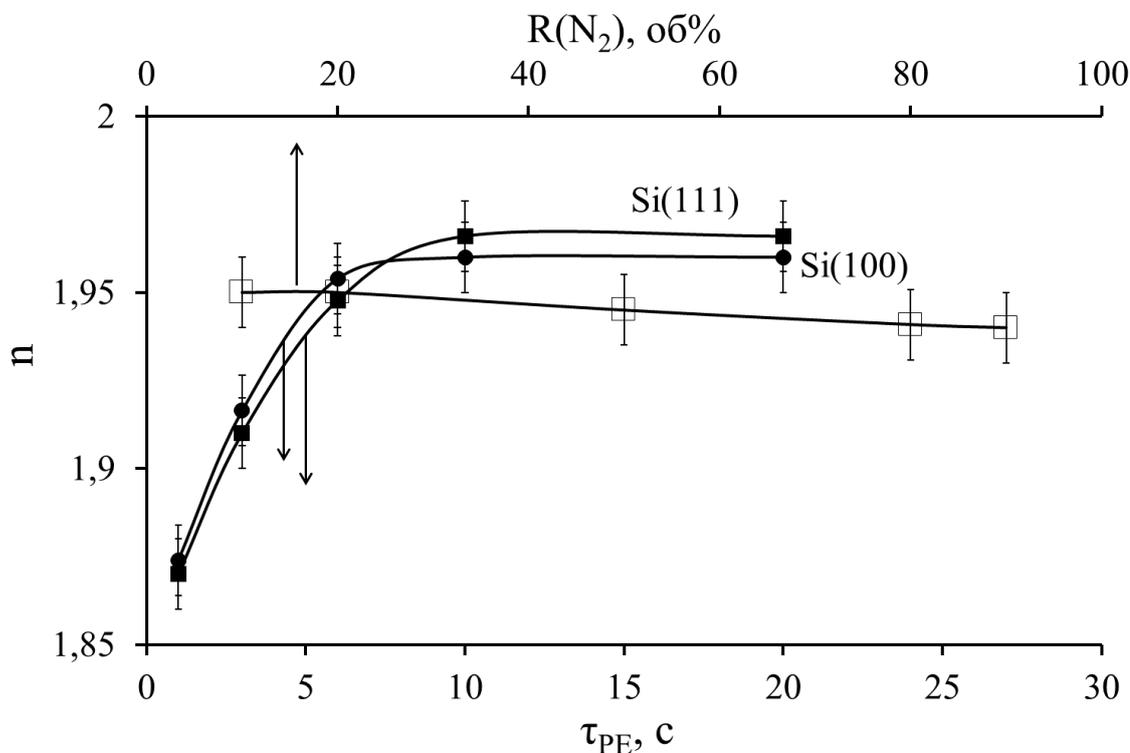


Рисунок 3.7 – Зависимости показателя преломления от длительности плазменной экспозиции (для  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин) и концентрации азота в плазмообразующей смеси (для  $\tau_{PE} = 6$  секунд) пленок AlN на подложках Si(100) и Si(111) при  $\tau_{TMA} = 300$  мс,  $\tau_{PurTMA} = 1$  с,  $\tau_{PurPE} = 1$  с,  $T = 280$  °C

При этом незначительное увеличение коэффициентов преломления наблюдалось при снижении концентрации азота в плазмообразующей смеси. Это говорит о том, что при содержании азота менее 20%, количество активных частиц для полной нитридации поверхности и образования пленки AlN было недостаточным. В этом случае происходило осаждение покрытий с избытком алюминия. Измеренные значения  $n = 1,96$  при 632 нм длины волны излучения для образца, выращенного при  $\tau_{PE} = 6$  секунд, были близки к показателям преломления, полученным в работе [188].

### 3.4 Влияние длительности подачи ТМА на скорость роста, состав и свойства пленок AlN

Длительность стадии напуска триметилалюминия ( $\tau_{\text{TMA}}$ ) принималась равной 50 и 300 мс. Выбор таких значений был обусловлен стремлением нахождения оптимальной дозы ТМА для протекания полных химических реакций. Максимальная величина  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс была определена как среднее значение длительностей  $\tau_{\text{TMA}}$ , представленных в работах [188,191,193,194,196], для которых время импульса составляло 100 мс, 500 мс, 400 мс, 200 мс и 300 мс соответственно. С другой стороны, в работе [197] сообщается, что минимальная достигнутая длительность подачи ТМА составила 15 мс, а в [198]  $\tau_{\text{TMA}}$  устанавливалась равной 20 мс. Однако, как показано в [205], насыщение достигалось только при  $\tau_{\text{TMA}}$  свыше 40 мс. Это обстоятельство подтверждается и в работе [202], в рамках которой время импульса принималось равным 50 мс. На основании этого, при проведении диссертационных исследований минимальной величиной длительности подачи ТМА было выбрано значение 50 мс.

Таким образом, с целью определения оптимальной длительности подачи ТМА для эффективного заполнения его реакционными группами поверхностных функциональных групп материала подложки были проведены серии экспериментов с  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс и  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс при температуре реактора  $T = 250$  °С и длительности плазменной экспозиции  $\tau_{\text{PE}} = 10$  с. Величина  $\tau_{\text{purTMA}}$  изменялась в диапазоне от 1 до 30 с. Зависимости скорости роста от длительности продувки реактора после подачи ТМА представлены на рисунке 3.8. Как видно из рисунка 3.8, при большом расходе ТМА ( $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс) увеличение длительности стадии продувки реактора приводило к снижению скорости роста. Причем, наиболее существенные изменения наблюдались при  $\tau_{\text{purTMA}} > 10$  с. Вероятно, снижение скорости роста происходило из-за более эффективного удаления физически адсорбированных частиц ТМА и увеличения доли хемосорбированных реакционных групп. Снижение

температуры реактора до 150 °С приводило к реализации процесса PEALD в режиме, схожем с методом CVD. Характерной особенностью этого являлось увеличение скорости роста до 0,25 нм/цикл (рисунок 3.3). В таком случае для исключения протекания паразитных реакций в газовой фазе между реакционными группами ТМА и активными частицами азота при больших расходах ТМА требовалось еще большее увеличение длительности продувки  $\tau_{\text{PurTMA}}$ . При этом, важно отметить, что при длительностях  $\tau_{\text{PurTMA}} > 20$  с, скорости роста пленок в пределах погрешности были сопоставимы со скоростями роста, достигнутыми при длительностях подачи ТМА 50 мс.

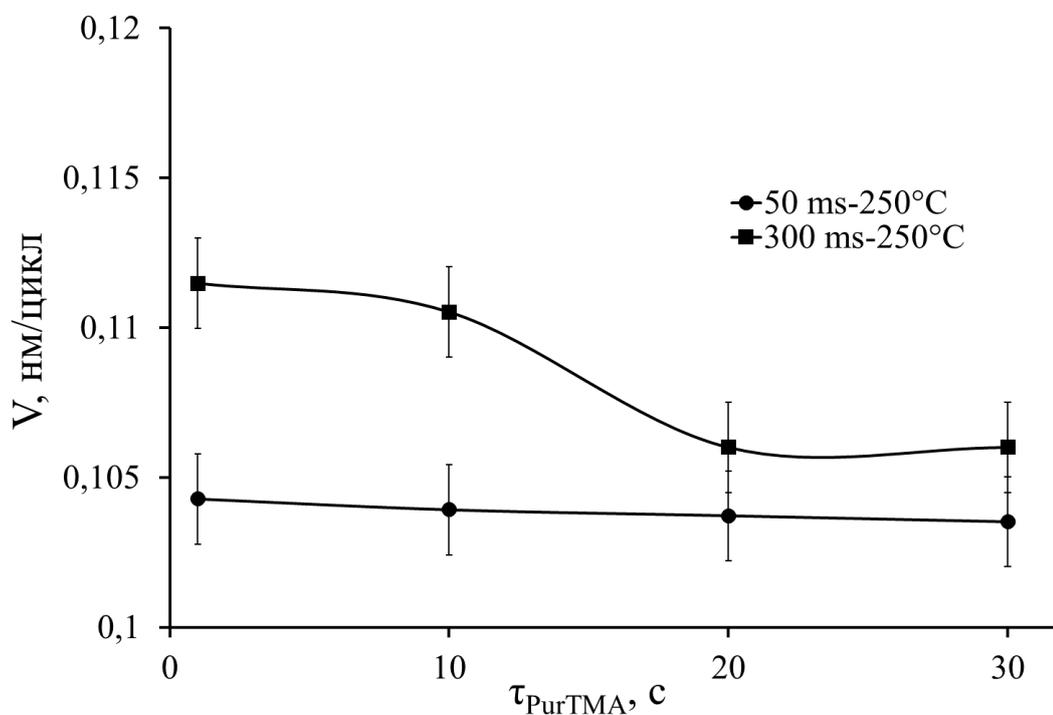


Рисунок 3.8 – Зависимость скорости роста пленок AlN на подложках Si(100) от длительности продувки после подачи ТМА при  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс и  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс,  $T = 250$  °С,  $\tau_{\text{PE}} = 10$  с,  $\tau_{\text{PurPE}} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин

При малых расходах ТМА ( $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс) изменений скорости роста обнаружено не было во всем диапазоне стадии первичной продувки от 1 до 30 секунд. Этот результат хорошо согласуется с данными, представленными в работах [191,205], в которых поток ТМА составлял 40 мс и 100 мс соответственно. Авторы отмечают, что в этом случае при длительности

первичной продувки свыше 10 секунд не наблюдалось изменения скорости роста. Таким образом, данное обстоятельство указывает, что длительности подачи ТМА 50 мс достаточно для эффективного насыщения поверхности реакционными группами ТМА и проведения процесса PEALD в режиме самоограничения. Помимо этого, малый расход ТМА и увеличение длительности продувки реактора гарантировало исключение газофазного взаимодействия между исходными компонентами пленки.

На рисунках 3.9 и 3.10 представлены ИК-спектры поглощения покрытий AlN на подложках Si(100), полученные при  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс и  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс соответственно с различной длительностью первичной продувки. Как показано на этих рисунках, в отличие от низкотемпературных процессов синтеза ( $T \leq 150$  °С, рисунок 3.5), при  $\tau_{\text{PurTMA}} \leq 10$  секунд и  $T = 250$  °С удалось получить пленки нитрида алюминия, о чем свидетельствуют наличие низкочастотных полос ИК-поглощения с колебаниями связей Al-N в диапазоне  $665 - 680$   $\text{см}^{-1}$ .

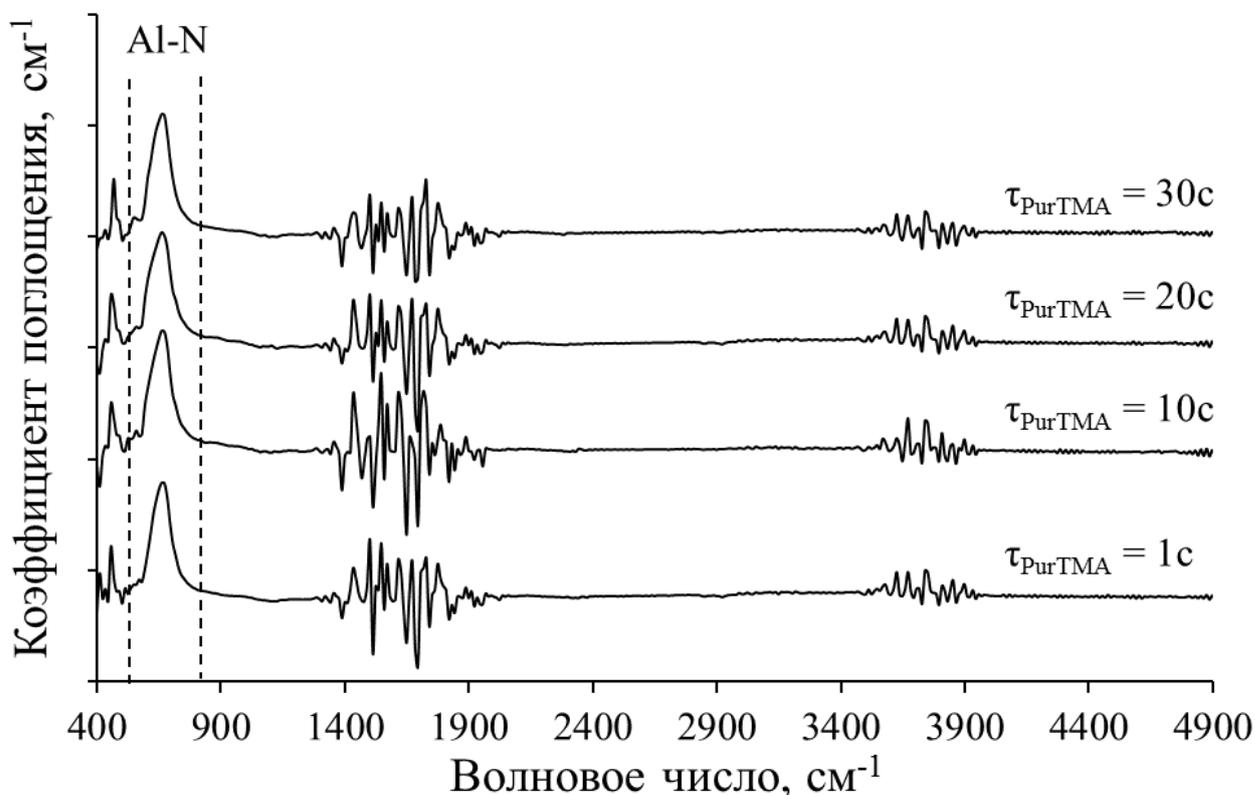


Рисунок 3.9 – ИК-спектры поглощения пленок AlN, выращенных при  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс,  $T = 250$  °С,  $\tau_{\text{PE}} = 10$  с,  $\tau_{\text{PurPE}} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$   $\text{см}^3/\text{мин}$

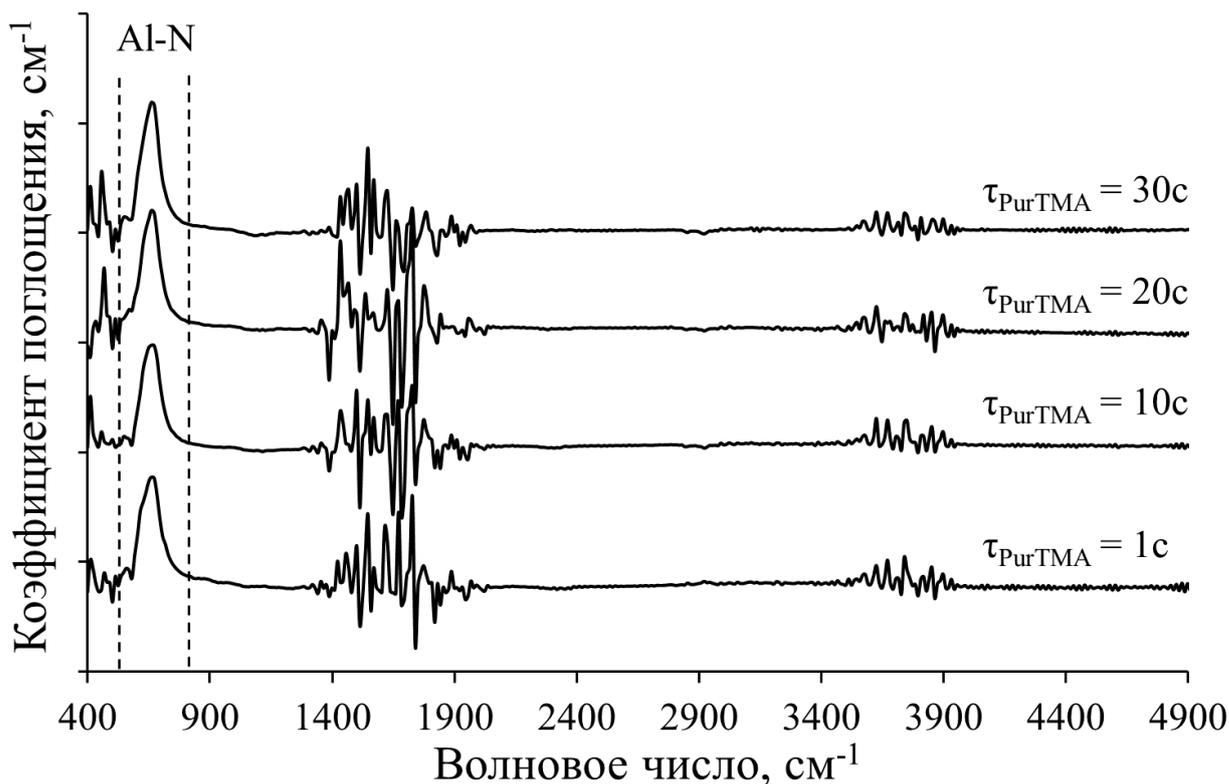


Рисунок 3.10 – ИК-спектры поглощения пленок AlN, выращенных при  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс,  $T = 250$  °С,  $\tau_{\text{PE}} = 10$  с,  $\tau_{\text{PurPE}} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин

Стоит отметить, что у всех образцов отсутствовали высокочастотные области поглощения с максимумами при  $3180 - 3200$  см<sup>-1</sup> и  $3440 - 3460$  см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний связей N-H и -OH. Это обстоятельство указывает на то, что в случаях длительности подачи  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс и  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс при  $T = 250$  °С осаждались покрытия нитрида алюминия с большей оптической плотностью. При этом с увеличением длительности подачи TMA и уменьшением времени последующей продувки наблюдались уширения полос поглощения и снижение интенсивности, что свидетельствовало об ухудшении качества пленок.

Результаты ИК-спектроскопии хорошо коррелируют с результатами изменения коэффициента преломления от длительности продувки реактора после подачи TMA, представленными на рисунке 3.11. Согласно этим зависимостям при  $\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс увеличение длительности  $\tau_{\text{PurTMA}}$  приводило к возрастанию коэффициента преломления до значений, соизмеримых со

значениями  $n$  пленок AlN, выращенных при  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс. Увеличение показателя  $n$  подтверждает предположение о повышении оптической плотности и, как следствие, степени полноты заполнения частицами ТМА поверхности подложки при снижении времени подачи ТМА и увеличении длительности последующей продувки свыше 20 секунд.

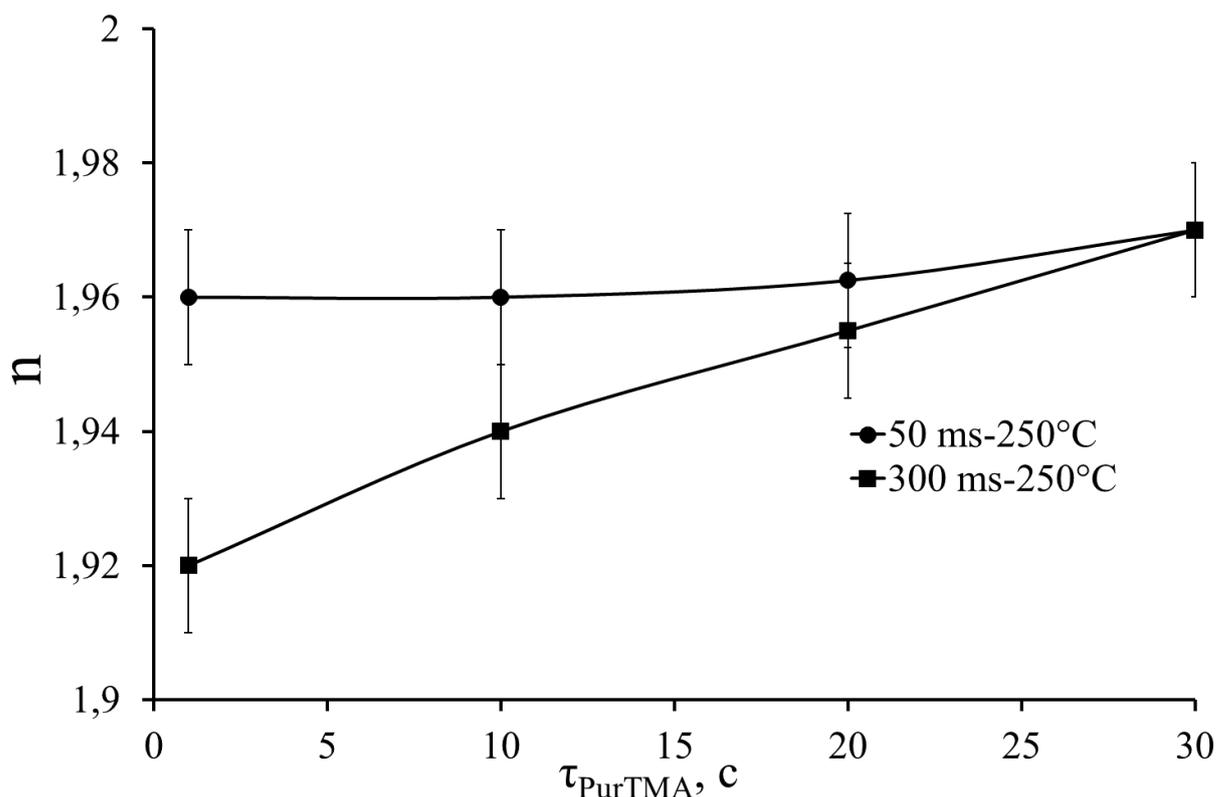


Рисунок 3.11 – Зависимость коэффициента преломления пленок AlN от длительности продувки после подачи ТМА на подложках Si(100) при

$\tau_{\text{TMA}} = 300$  мс и  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс,  $T = 250$  °С,  $\tau_{\text{PE}} = 10$  с,  $\tau_{\text{PurPE}} = 10$  с,

$N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин

Таким образом, для всех последующих процессов осаждения пленок AlN методом PEALD были выбраны наиболее оптимальные длительности  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс и  $\tau_{\text{PurTMA}}$  свыше 20 секунд.

### 3.5 Влияние длительности плазменной экспозиции при длительности подачи ТМА 50 мс на скорость роста, состав и свойства пленок AlN

С целью определения оптимальной длительности стадии плазменной экспозиции были проведены исследования, при которых величина  $\tau_{PE}$  изменялась от 3 до 30 секунд. Зависимости скорости осаждения от длительности стадии плазменной экспозиции имеют вид, представленный на рисунке 3.12. Осаждение проводилось на подложках Si(100) при  $T = 150 - 280$  °С (рисунок 3.12а); Si(111) при крайних значениях температуры реактора на выбранном диапазоне  $T = 150$  °С и  $T = 280$  °С (рисунок 3.12б) и сапфира (0001) при  $T = 210$  °С и  $T = 250$  °С (рисунок 3.13). Все остальные параметры процессов выбирались  $\tau_{TMA} = 50$  мс,  $\tau_{purTMA} = 30$  с,  $\tau_{purPE} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин.

Увеличение времени первичной продувки после подачи ТМА ( $\tau_{purTMA}$ ), как уже было обнаружено ранее, приводило к снижению скорости роста вследствие более эффективного удаления физически адсорбированных молекул ТМА. Во время проведения процессов осаждения по исследованию влияния длительности плазменной обработки, их концентрация оставалась неизменной, так как значение  $\tau_{purTMA}$  было постоянным и равнялось 30 секундам. Вследствие чего, этот параметр не оказывал влияния на скорость роста.

Как видно из рисунков 3.12 и 3.13 увеличение длительности стадии плазменной экспозиции с 3 до 10 секунд приводило к возрастанию скорости роста. Предположительно, причиной этого являлось увеличение доли хемосорбированных частиц ТМА. Синтез тонких пленок при температурах меньших 210 °С приводил к тому, что в объеме пленки присутствовали лиганды  $-CH_n$  ( $0 < n < 3$ ) из-за неполного разложения молекул  $Al(CH_3)_3$  [223]. Осаждаемые пленки обладали аморфной структурой.

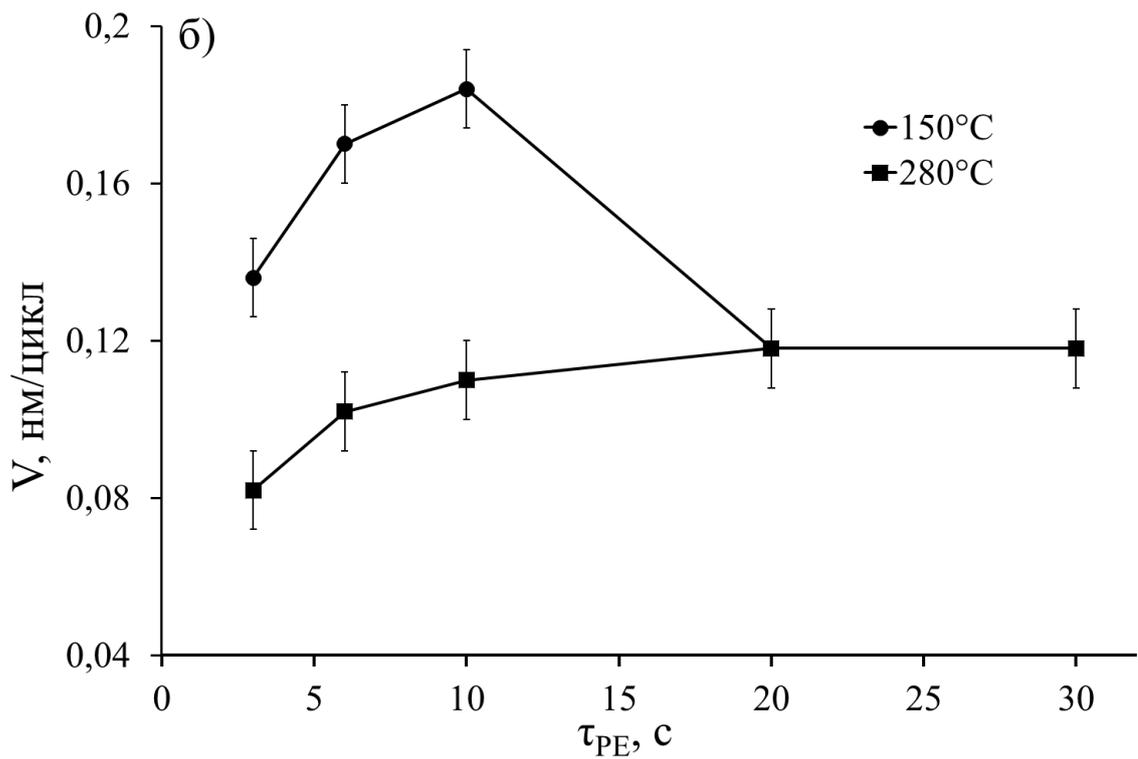
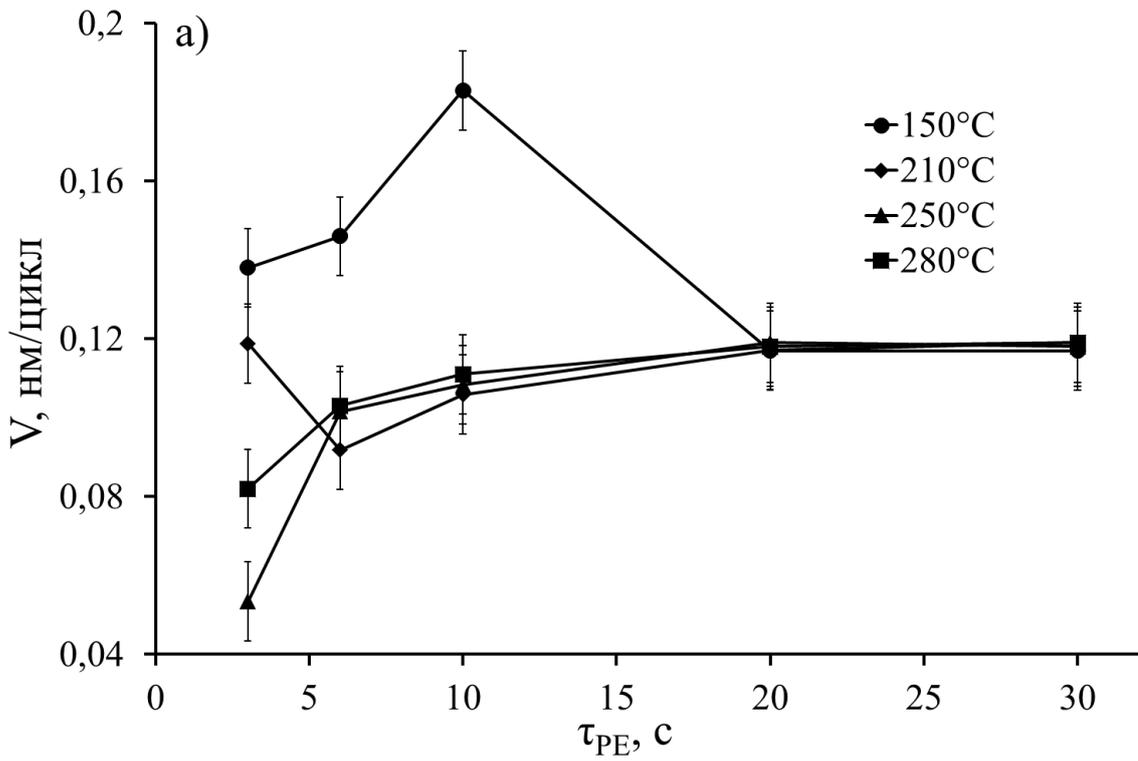


Рисунок 3.12 – Зависимость скорости роста пленок AlN от длительности плазменной экспозиции при  $\tau_{TMA} = 50$  мс,  $\tau_{purTMA} = 30$  с,  $\tau_{purPE} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин,  $W = 200$  Вт на подложках: а) Si(100) при  $T = 150$  °С, 210 °С, 250 °С и 280 °С; б) Si(111) при  $T = 150$  °С и 280 °С

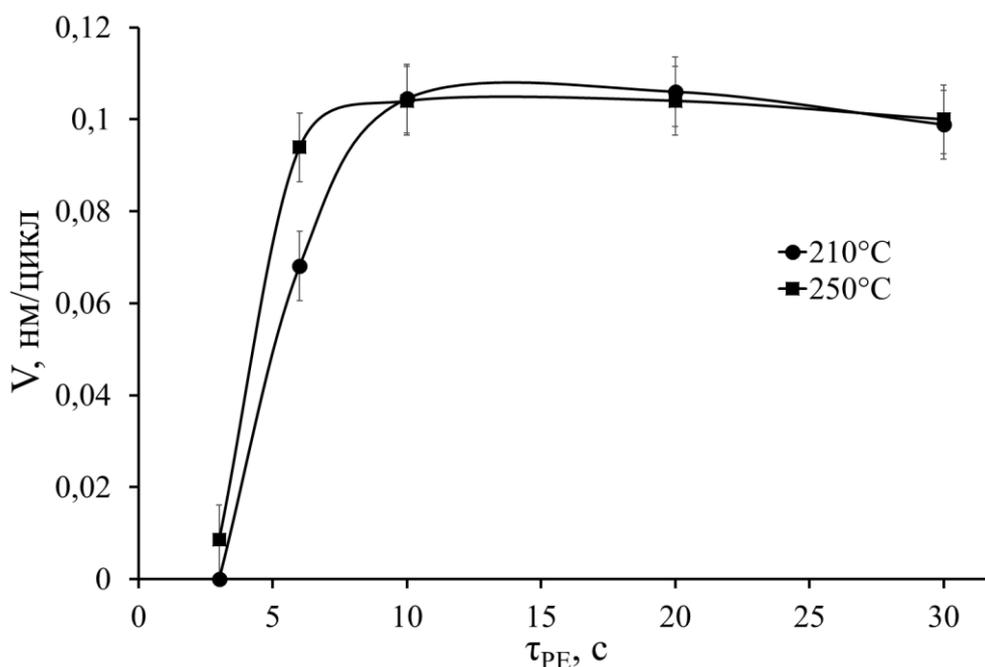


Рисунок 3.13 – Зависимость скорости роста пленок AlN на  $Al_2O_3$  от длительности плазменной экспозиции при  $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$  и  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{TMA} = 50\text{ мс}$ ,  $\tau_{PurTMA} = 30\text{ с}$ ,  $\tau_{PurPE} = 10\text{ с}$ ,  $N_2/H_2 = 20/80\text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $W = 200\text{ Вт}$

При дальнейшем увеличении длительности стадии плазменной экспозиции с 10 до 20 секунд происходило увеличение поступающих активных частиц азота, которые вступали в химическую реакцию с большей долей хемосорбированных молекул TMA. Как следствие, из-за этого происходило уменьшение количества лигандов  $-CH_n$ , что приводило к уплотнению материала покрытия. Это предположение совпадает с результатами, представленными в работах [183,186], в которых, однако уменьшение лигандов  $-CH_3$  приписывалось добавлению в плазмообразующую смесь водорода.

В результате повышения оптической плотности уменьшается скорость осаждения. При увеличении длительности  $\tau_{PE}$  с 20 до 30 секунд более не наблюдались изменения значений  $V$ , так как процесс входил в стадию насыщения. Дальнейшее возрастание  $\tau_{PE}$  могло бы привести к снижению скорости роста из-за возможного травления плазмой поверхности выращиваемой пленки.

При температурах выше 210 °С уплотнения материала пленки и повышения кристалличности удавалось достичь уже при 10 секундах длительности стадии плазменной экспозиции. Дальнейшее же увеличение времени  $\tau_{PE}$  практически не влияло на скорость осаждения. Эти результаты хорошо согласуются с данными, представленными в работах [183,187,196,199]. Использование в работе [183] источника емкостно-связанной  $NH_3$  плазмы при температуре 350 °С и мощности 150 Вт приводило к тому, что насыщение начиналось при длительности стадии плазменной экспозиции от 5 секунд. Стоит отметить, что в этих условиях осаждался нестехиометрический состав материала с преобладанием концентрации азота. При этом наблюдались низкие скорости роста порядка 0,42 Å/цикл. По предположению, это было связано с тем, что насыщение достигалось при более низких дозах исходных реагентов. При использовании источника индуктивно-связанной плазмы  $N_2/H_2$  в работах [187,199] и  $NH_3$  плазмы в работе [196] при температурах осаждения до 300 °С показано, что достижение стадии насыщения происходило при длительностях  $\tau_{PE}$  от 15 секунд в [187,196] и от 20 секунд в работе [199]. Авторы в [196,199] сообщают, что при мощности ВЧ-источника 200 Вт скорость роста составила порядка 1 Å/цикл. Снижение значения мощности до 60 Вт в режиме самоограничения процесса в [187] привело к увеличению скорости роста до 2,2 Å/цикл. Однако в этом случае при небольших толщинах покрытия AlN характеризовались крайне низкой степенью кристалличности.

Важно отметить, что в рамках данной диссертационной работы изменение скорости роста как для случая использования подложек Si с ориентацией (100) и (111), так и для подложек лейкосапфира носило схожий характер во всем диапазоне температур. Однако величина  $V$  выращивания покрытий AlN на  $Al_2O_3$  принимала на 10 – 15% меньшие значения, чем при осуществлении осаждения на подложках монокристаллического кремния (рисунок 3.13).

В качестве доказательства предположения об изменении оптической плотности материала при изменении длительности стадии плазменной

экспозиции служат результаты исследования зависимости показателя преломления от  $\tau_{PE}$ , которые представлены на рисунках 3.15 и 3.16.

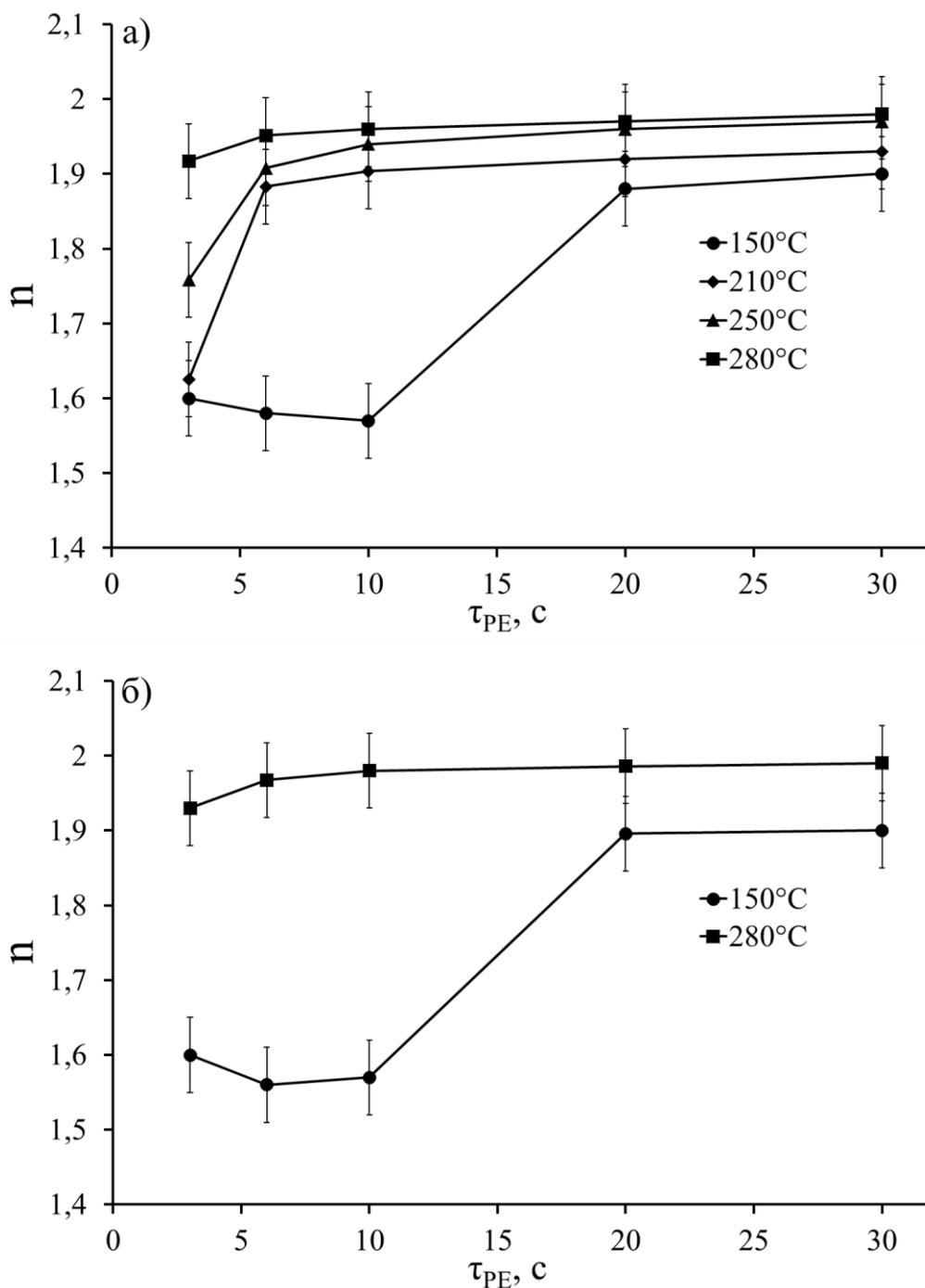


Рисунок 3.15 – Зависимость коэффициента преломления пленок AlN от длительности плазменной экспозиции при  $\tau_{TMA} = 50$  мс,  $\tau_{purTMA} = 30$  с,  $\tau_{purPE} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин,  $W = 200$  Вт на подложках: а) Si(100) при  $T = 150$  °С, 210 °С, 250 °С и 280 °С; б) Si(111) при  $T = 150$  °С и 280 °С

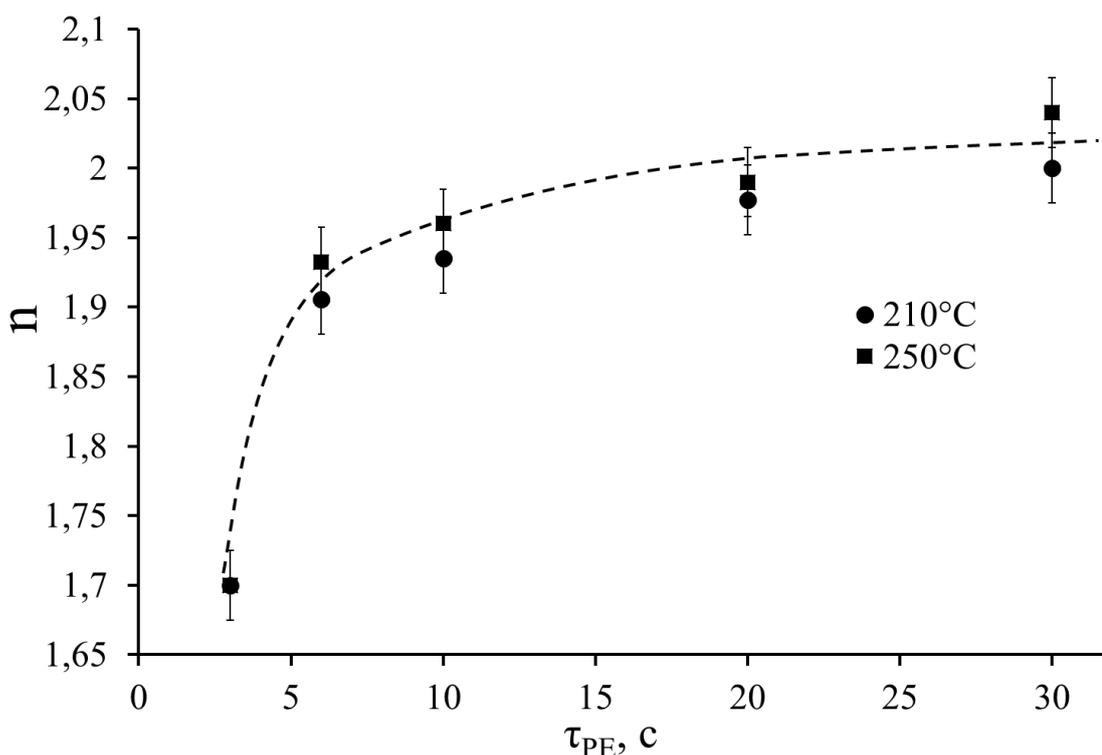


Рисунок 3.16 – Зависимость коэффициента преломления пленок AlN на  $Al_2O_3$  от длительности плазменной экспозиции при  $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$  и  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{TMA} = 50\text{ мс}$ ,  $\tau_{PurTMA} = 30\text{ с}$ ,  $\tau_{PurPE} = 10\text{ с}$ ,  $N_2/H_2 = 20/80\text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $W = 200\text{ Вт}$

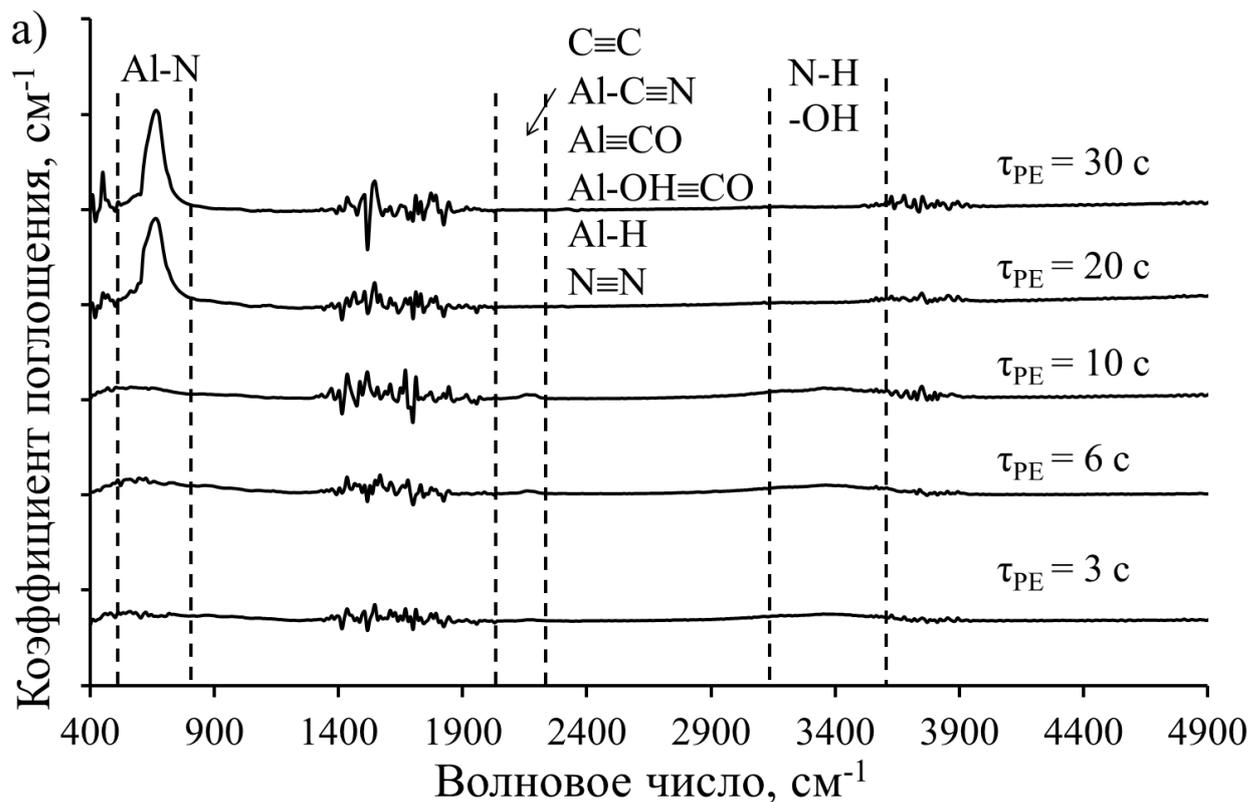
С повышением оптической плотности, показатель преломления повышался до максимального значения, равного 1,99 для случая использования подложек кремния и 2,05 при использовании подложек сапфира. Как показано на рисунках 3.15 и 3.16, при  $T > 210\text{ }^\circ\text{C}$  с увеличением длительности плазменной экспозиции наблюдалось возрастание показателя преломления, что свидетельствует о повышении качества материала. Причем наибольшие изменения происходили при увеличении  $\tau_{PE}$  с 3 до 10 секунд, после чего существенного влияния длительности плазменной обработки на значения показателя преломления обнаружено не было.

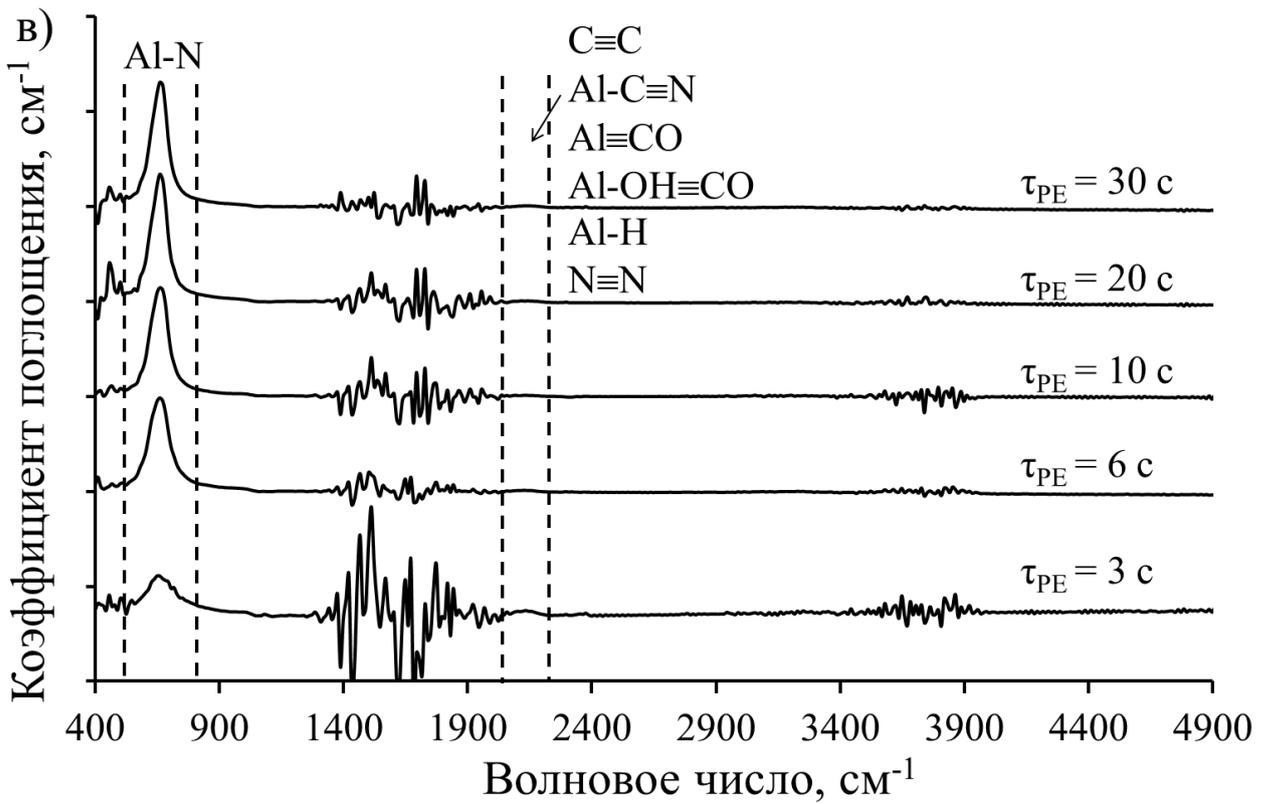
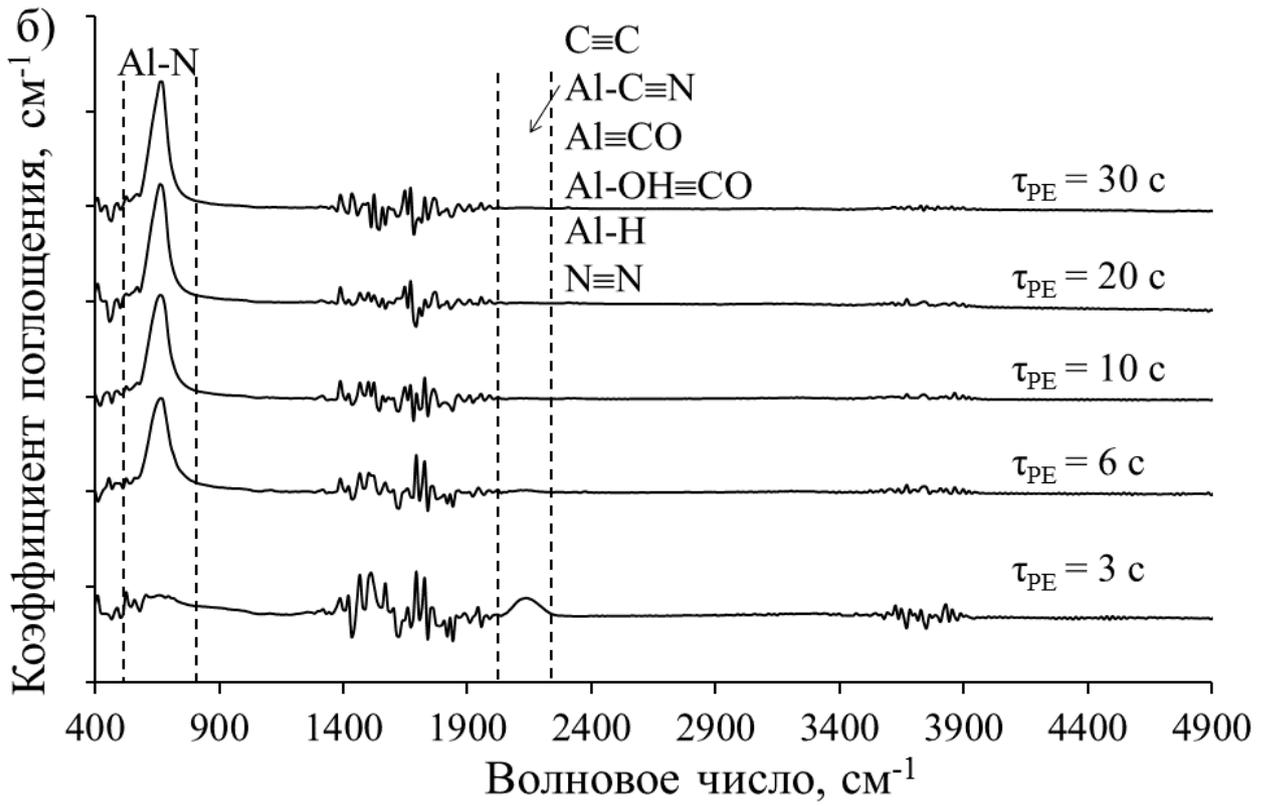
Таким образом, в отличие от случая осуществления процесса при  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$  в условиях недостаточной длительности  $\tau_{PE}$  ( $< 15\text{ с}$ ), только покрытия, полученные при температуре реактора свыше  $210\text{ }^\circ\text{C}$  можно считать пленками нитрида алюминия. В случае низкотемпературного синтеза ( $T \leq 210\text{ }^\circ\text{C}$ ) при длительности стадии плазменной экспозиции от 3 до 10

секунд осаждались преимущественно аморфные пленки с низкой оптической плотностью (рисунок 3.15). При увеличении  $\tau_{PE}$  до 20 секунд коэффициент преломления стремительно увеличивался. Стоит также отметить, что при этом коэффициент экстинкции асимптотически приближался к нулю. Эти обстоятельства являются прямым доказательством повышения оптической плотности и кристалличности осаждаемых пленок нитрида алюминия с увеличением длительности плазменной экспозиции. Этот результат хорошо согласуется с данными, представленными в работе [186], в которой авторы проводили осаждение пленок AlN с использованием прекурсоров TMA и  $N_2/H_2$  при температурах от 140 до 300 °C и источнике индуктивно-связанной плазмы. Результаты исследования показали, что при низкотемпературном синтезе ( $T = 140$  °C) наблюдались высокие скорости осаждения и низкие показатели преломления. В случае повышения температуры скорость роста принимала постоянные значения около  $0,88 \pm 0,02$  Å/цикл, а величина  $n$  составила 1,93. Авторы отмечают, что достижение подобных показателей в стадии насыщения происходило от длительности плазменной обработки 25 секунд. Возникающие расхождения величин скорости роста и показателя преломления могут быть связаны с типом плазменного источника и конструкцией реактора. Наиболее близкие результаты к результатам, полученным в рамках данной диссертационной работы, были получены в работе [197], в которой осаждение пленок AlN осуществлялось с использованием TMA и  $N_2/H_2$ -Ar смеси в качестве прекурсоров. Как показано в работе, при низкотемпературном синтезе ( $T < 200$  °C) скорость роста составляла 1,05 – 1,2 Å/цикл с величиной коэффициента преломления  $n = 1,93$ . Однако скорость роста зависела от температуры и при мощности ВЧ-источника  $W = 200$  Вт и температуре  $T = 250$  °C составила уже 1,4 Å/цикл с показателем  $n = 2,04$ . Эти величины  $V$  и  $n$  сопоставимы или незначительно превышают значения скоростей роста и коэффициентов преломления, полученных в диссертационной работе. При этом авторы отмечают, что насыщение процесса PEALD начиналось при длительности плазменной

экспозиции свыше 20 секунд, что также хорошо согласуется с результатами данных диссертационных исследований.

Для исследования влияния длительности плазменной экспозиции и температуры процесса на состав пленок AlN были проведены измерения ИК-спектров поглощения пленок нитрида алюминия на подложках Si(100). Полученные зависимости ИК-спектров представлены на рисунке 3.17. Как видно из рисунка 3.17а, у образцов, осажденных при температуре 150 °С и при значениях длительности стадии плазменной экспозиции менее 10 с, практически отсутствовали полосы ИК-спектров с максимумами 665 – 680 см<sup>-1</sup> и 600 – 620 см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний связей Al-N.





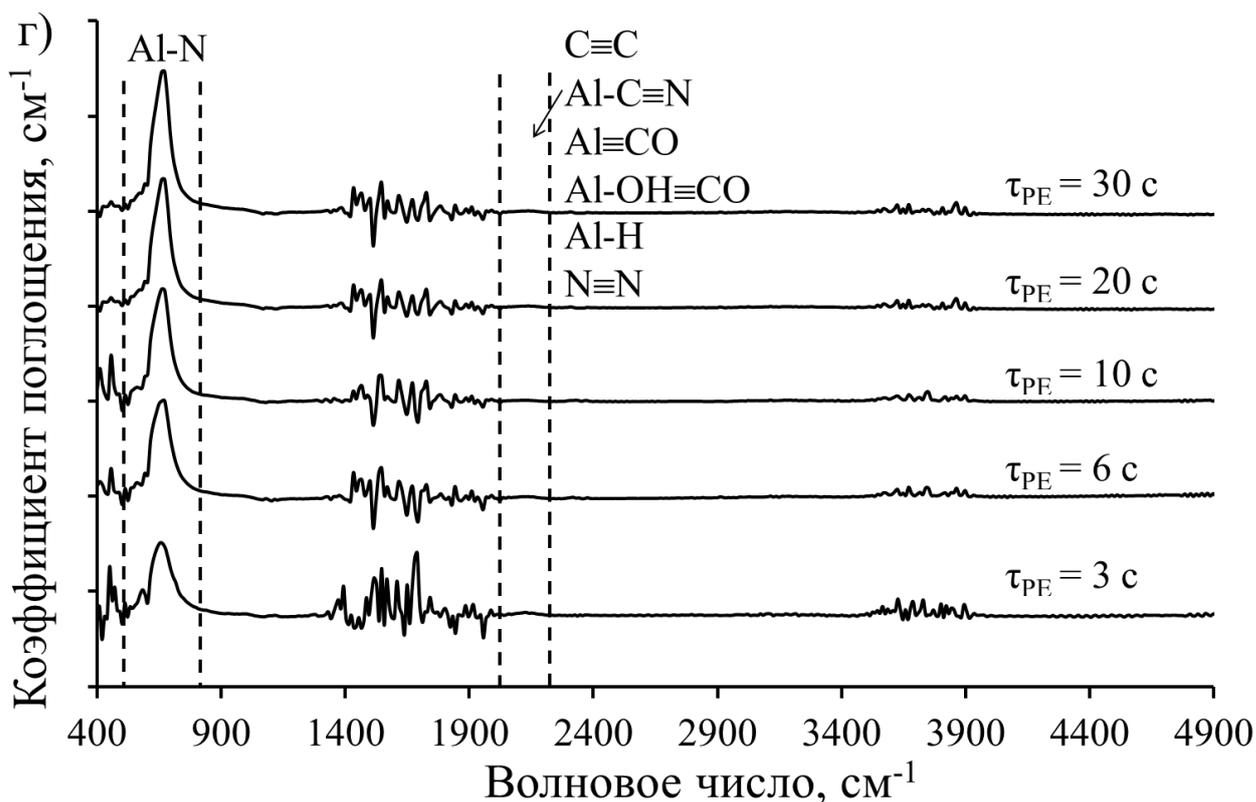


Рисунок 3.17 – Зависимости ИК-спектров поглощения пленок AlN на подложках Si(100) от длительности плазменной экспозиции при  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс,  $\tau_{\text{purTMA}} = 30$  с,  $\tau_{\text{purPE}} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин,  $W = 200$  Вт и температурах процесса: а)  $T=150$  °С; б)  $210$  °С; в)  $250$  °С; г)  $280$  °С

Как уже отмечалось, в случае низкотемпературного синтеза ( $150$  °С) при длительности стадии плазменной экспозиции от 3 до 10 секунд осаждались аморфные пористые пленки. Прямым доказательством этого является наличие примесей кислорода и водорода в составе пленки. Об этом свидетельствует полосы на ИК-спектрах поглощения с максимумами  $3180 - 3200$  см<sup>-1</sup> и  $3440 - 3460$  см<sup>-1</sup>, наличие которых также подтверждается и в работе [179]. Однако по сравнению с результатами, представленными в этой работе, в рамках данного диссертационного исследования не наблюдалось роста концентрации углерода с повышением температуры процесса. Таким образом, стоит отметить, что увеличение длительности стадии плазменной экспозиции и температуры осаждения оказывало благоприятное влияние на уменьшение примесей углерода, водорода и кислорода в составе пленки.

При проведении анализа ИК-спектров поглощения выяснилось, что максимум коэффициента ИК-поглощения возрастает с увеличением температуры и длительности стадии плазменной экспозиции (рисунок 3.18). Эти результаты хорошо согласуются с данными об изменении коэффициентов преломления и подтверждают предположение о повышении кристалличности и оптической плотности тонких пленок нитрида алюминия с увеличением длительности плазменной обработки.

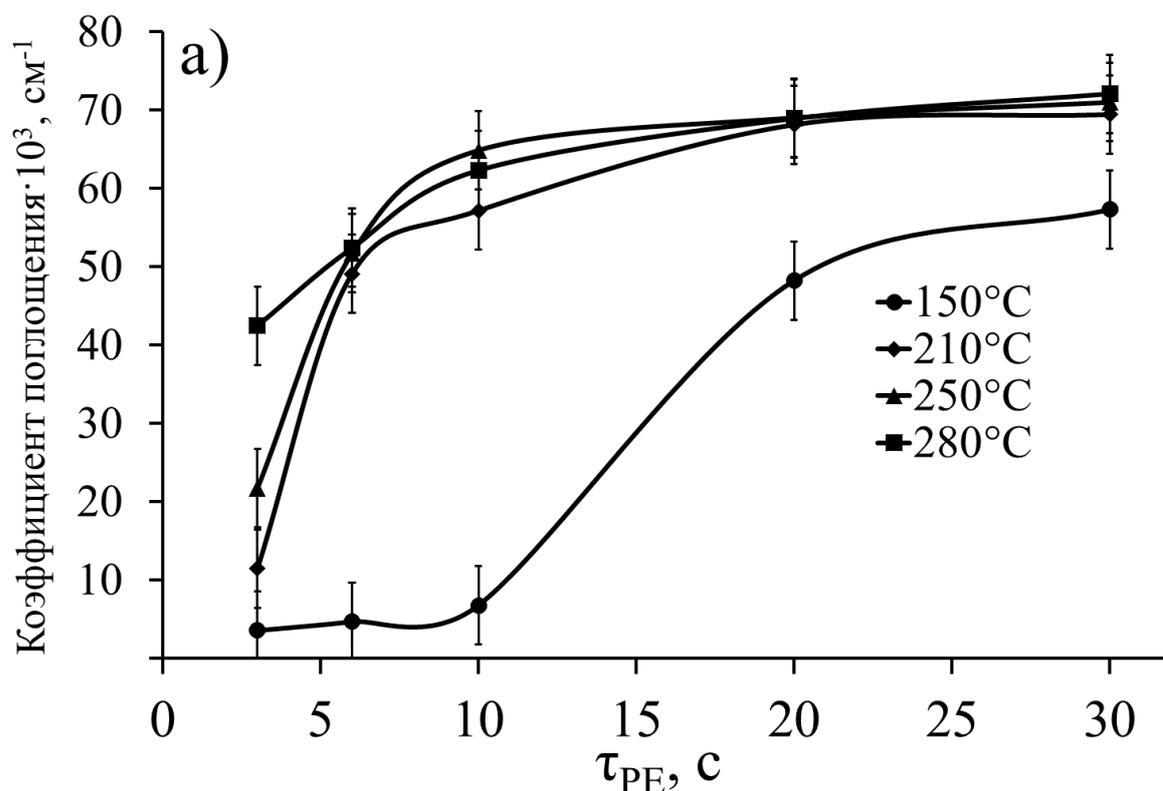


Рисунок 3.18 – Зависимость максимума коэффициента поглощения связи Al-N при  $665 - 680 \text{ см}^{-1}$  от длительности стадии плазменной экспозиции при  $\tau_{\text{TMA}} = 50 \text{ мс}$ ,  $\tau_{\text{purTMA}} = 30 \text{ с}$ ,  $\tau_{\text{purPE}} = 10 \text{ с}$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 20/80 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $W = 200 \text{ Вт}$  и температурах процесса  $T = 150 - 280 \text{ °C}$

Важным обстоятельством является тот факт, что все эксперименты, результаты которых представлены в главе 3, проводились при мощности ВЧ-источника  $W = 200 \text{ Вт}$ . Выбор этого значения был обусловлен тем, что при

увеличении  $W$  до 220 Вт наблюдались повреждения оснастки реактора и появления темных пятен на сетчатом электроде.

Кроме того, повышение мощности приводило к резкому увеличению отраженной мощности, что свидетельствует о снижении эффективности поглощения электромагнитного излучения газовой средой (до 5 Вт отраженной мощности при  $W = 200$  Вт и свыше 20 Вт при больших значениях  $W$ ). Частая перенастройка согласующего устройства ВЧ-системы свидетельствовала о неустойчивости плазмы. Для оптимальных технологических расходов газов и давлений реактора при мощности  $W = 250$  Вт стабильной работы плазмы получить не удалось. Уменьшение же мощности менее 200 Вт приводило к снижению интенсивности полосы  $673\text{ см}^{-1}$  в спектре ИК-поглощения (рисунок 3.19).

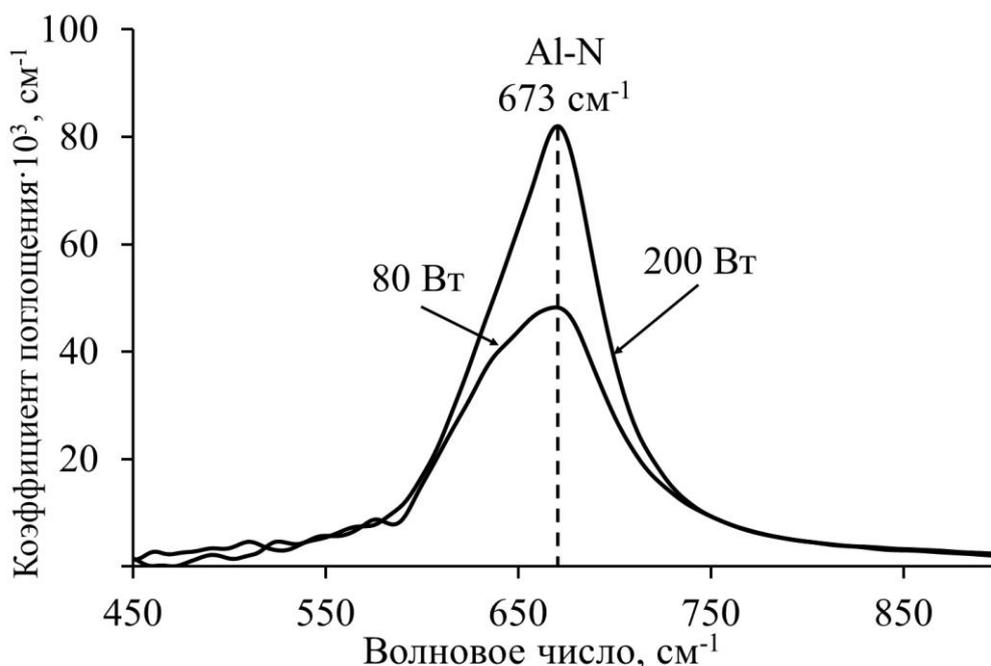


Рисунок 3.19 – Зависимость полосы колебания связи Al-N спектра ИК-поглощения от мощности ВЧ-источника при 80 и 200 Вт

Таким образом оптимизация по мощности была выбрана по верхней границе мощности ВЧ-источника, при которой плазма была стабильна и при которой не происходило повреждений оснастки реактора.

### 3.6 Оценка оптимальных режимов гетероэпитаксиального осаждения пленок нитрида алюминия методом PEALD

На основании проведенных исследований по оптимизации процесса синтеза можно утверждать, что оптимальным режимом гетероэпитаксиального выращивания пленок нитрида алюминия методом PEALD является режим осаждения, последовательность и длительность стадий которого представлены на рисунке 3.20.

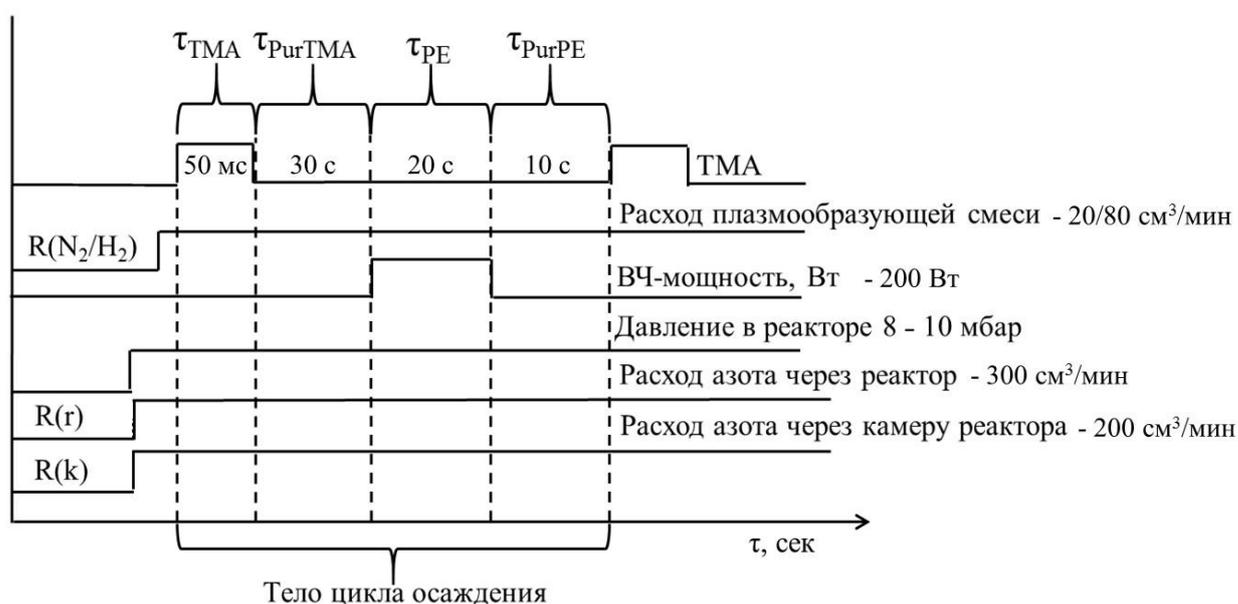


Рисунок 3.20 –Режим выращивания пленок AlN методом PEALD

Таким образом, длительности стадий составили: 1) длительность стадии подачи ТМА  $\tau_{TMA} = 50$  мс; 2) продувка после подачи ТМА  $\tau_{PurTMA} > 20$  с; 3) длительность стадии плазменной экспозиции  $\tau_{PE} \geq 20$  с; 4) продувка после плазменной обработки  $\tau_{PurPE} = 10$  с; 5) состав газов плазмообразующей смеси  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин; 6) потоки азота в камеру реактора и непосредственно в сам реактор  $R(k) = 200$  см<sup>3</sup>/мин,  $R(r) = 300$  см<sup>3</sup>/мин соответственно; 7) мощность ВЧ-источника плазмы  $W = 200$  Вт. При этих режимах скорости роста пленок нитрида алюминия не зависели от температуры осаждения в диапазоне от 150 до 280 °С.

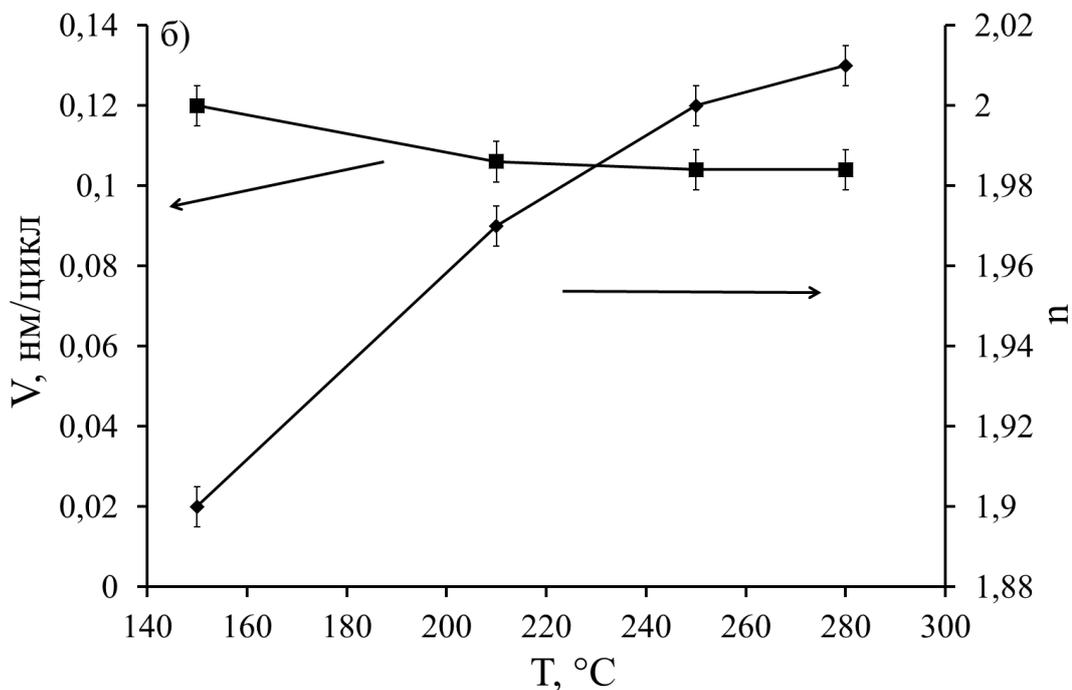
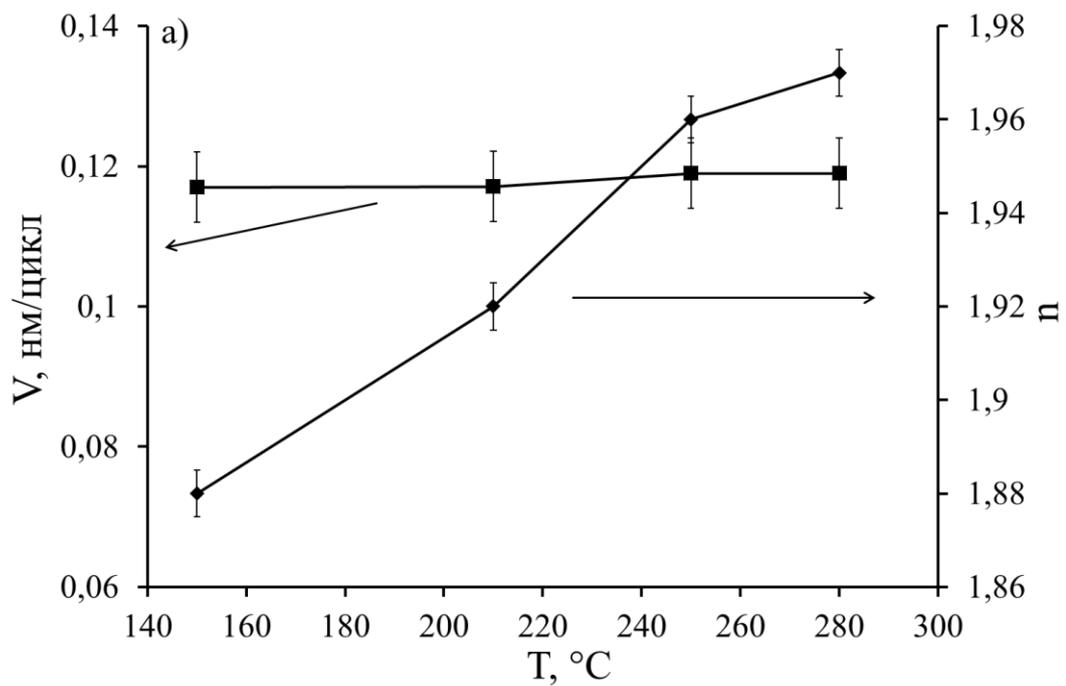


Рисунок 3.21 – Зависимости скорости роста и коэффициента преломления пленок AlN от температуры процесса при  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс,  $\tau_{\text{PurTMA}} = 30$  с,  $\tau_{\text{PE}} = 20$  с,  $\tau_{\text{PurPE}} = 10$  с,  $N_2/H_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин: а) на подложках Si(100); б) на подложках сапфира

На рисунке 3.21 представлены результаты исследования зависимости скорости роста и коэффициента преломления пленок AlN на подложках Si(100) (рисунок 3.21а) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 3.21б) от температуры процесса.

Эксперименты были проведены при оптимальных длительностях стадий метода PEALD (рисунок 3.20). Как видно из рисунка 3.21, во всем диапазоне исследуемых температур реактора не наблюдалось существенных изменений скоростей роста в пределах допустимых погрешностей и флуктуаций параметров. Величина  $V$  для случая использования подложек Si(100) составила  $0,11 \pm 0,01$  нм/цикл, а для сапфира –  $0,10 \pm 0,01$  нм/цикл. Это обстоятельство указывает на то, что для используемых прекурсоров, а также последовательности и длительностей стадий с источником ёмкостно-связанной плазмы, реализуется метод PEALD в режиме самоограничения.

Важно отметить, что результаты исследования пленок AlN в случае осуществления осаждения на подложках Si с ориентациями (100) и (111) в выбранных режимах осаждения существенно не отличались. Данный факт указывает на то, что условия выращивания покрытий AlN на разноориентированных подложках кремния сопоставимы. Небольшие различия были вызваны поверхностным естественным окисным слоем с различной толщиной.

Согласно рисунку 3.21 при увеличении температуры наблюдалось возрастание коэффициента преломления. Для покрытий AlN на подложках кремния значения  $n$  изменялись от 1,88 до 1,97, а в случае использования подложек сапфира коэффициент  $n$  принимал значения от 1,9 до 2,01. Сам факт увеличения показателя преломления с ростом температуры указывает на изменения микроструктуры пленок AlN. При этом расхождение значений скоростей роста и коэффициента преломления для покрытий нитрида алюминия на подложках кремния и сапфира позволяют заключить, что микроструктура и степень кристалличности AlN/Si и AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различны. Данное обстоятельство также указывает на возможность получения пленок нитрида алюминия с различной микроструктурой в режиме самоограничения.

### 3.7 Выводы к третьей главе

На основании представленных в третьей главе результатов исследований установлено:

1) Оптимальным соотношением газов плазмообразующей смеси азота и водорода является  $N_2/H_2 = 1:4$  с расходами  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$  и  $80 \text{ см}^3/\text{мин}$  соответственно. При увеличении концентрации водорода в плазмообразующей смеси эффективность химических превращений хемосорбированных реакционных групп ТМА в новый слой пленки нитрида алюминия снижается вследствие возрастания конкуренции процессов травления и образования нитрида алюминия.

2) Увеличение расхода и длительности подачи ТМА требует повышения длительности последующей стадии продувки для более эффективного удаления продуктов реакций взаимодействия ТМА с подложкой, непрореагировавших и физически адсорбированных молекул. Согласно результатам экспериментальных исследований установлено, что наиболее оптимальные длительности стадий подачи ТМА и последующей продувки реактора составляют  $\tau_{\text{ТМА}} = 50 \text{ мс}$  при  $\tau_{\text{ПигТМА}} > 20 \text{ с}$ .

3) Увеличение длительности стадии плазменной экспозиции благоприятно влияет на качество растущей пленки. При этом наиболее существенные изменения в составе материала происходили при длительности  $\tau_{\text{РЕ}}$  менее 10 секунд. Было обнаружено, что при температуре процесса выше  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  увеличение  $\tau_{\text{РЕ}}$  более 10 с не оказывало влияния на скорости роста, однако влияло на микроструктуру пленок, причем с повышением  $\tau_{\text{РЕ}}$  она изменялась от аморфной к кристаллической. Согласно результатам экспериментальных исследований установлено, что в режиме самоограничения длительность стадии плазменной экспозиции при фиксированной температуре процесса оказывает критическое влияние на полноту протекания химических реакций и образование кристаллических пленок нитрида алюминия. При этом оптимальные длительности стадии

плазменной экспозиции составляют более 20 секунд при мощности ВЧ-источника 200 Вт.

4) В режиме самоограничения с использованием в качестве источника алюминия ТМА скорость роста пленок AlN составляет порядка  $0,11 \pm 0,015$  нм/цикл. При этом с увеличением степени кристалличности скорость роста снижалась, о чем свидетельствует тот факт, что величина  $V$  для AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принимала на 10 – 15% меньшие значения, чем для AlN/Si.

5) Ориентация подложек монокристаллического кремния не оказывает существенных влияний на скорость роста, состав и свойства покрытий нитрида алюминия в выбранных режимах осаждения.

6) В режиме самоограничения механизмы зарождения и роста, а также микроструктура и степень кристалличности покрытий нитрида алюминия на подложках сапфира и кремния различны

## ГЛАВА 4

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕТОДА ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННОГО АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

### 4.1 Зависимость микроструктуры пленок AlN от температуры процесса

Представленные в третьей главе данной диссертационной работы результаты исследования показали, что при увеличении длительности стадии плазменной экспозиции происходило возрастание величины коэффициента поглощения (рисунок 3.18). Принимая во внимание, что максимальная плотность связей Al-N свойственна только для монокристаллического нитрида алюминия, можно утверждать, что увеличение коэффициента поглощения свидетельствует о повышении оптической плотности и степени кристалличности пленок. Для всего диапазона температур от 150 до 280 °C в выбранных режимах осаждения при  $\tau_{PE}$  свыше 20 секунд спектры ИК-поглощения имели схожий вид. На рисунке 4.1 представлены типичные спектры ИК-поглощения пленок AlN на подложках Si(100) при  $T = 250$  °C с разложением на составляющие полосы по функции Лоренца. Измерения ИК-спектров осуществлялись при падении возбуждающего излучения по нормали (рисунок 4.1а) и под углом 45° (рисунок 4.1б) к поверхности покрытия. Исследования образцов указывали на отсутствие существенных отличий в положении максимумов и формы полос спектров ИК-поглощения в образцах, выращенных при различной температуре. При этом, как показано на рисунке 4.1а, при нормальном падении ИК-излучения наблюдалось наличие как минимум двух колебательных мод при  $\sim 630$  см<sup>-1</sup> и  $\sim 673$  см<sup>-1</sup>, а под углом 45° (рисунок 4.1б) была обнаружена дополнительная мода при  $\sim 886$  см<sup>-1</sup>. Полосы

665 – 680  $\text{см}^{-1}$  и 886  $\text{см}^{-1}$  соответствуют  $E_1(\text{TO})$  [217,224,225] и  $A_1(\text{LO})$  [6,210] колебаниям связи Al-N в пленках с гексагональной структурой вюртцит.

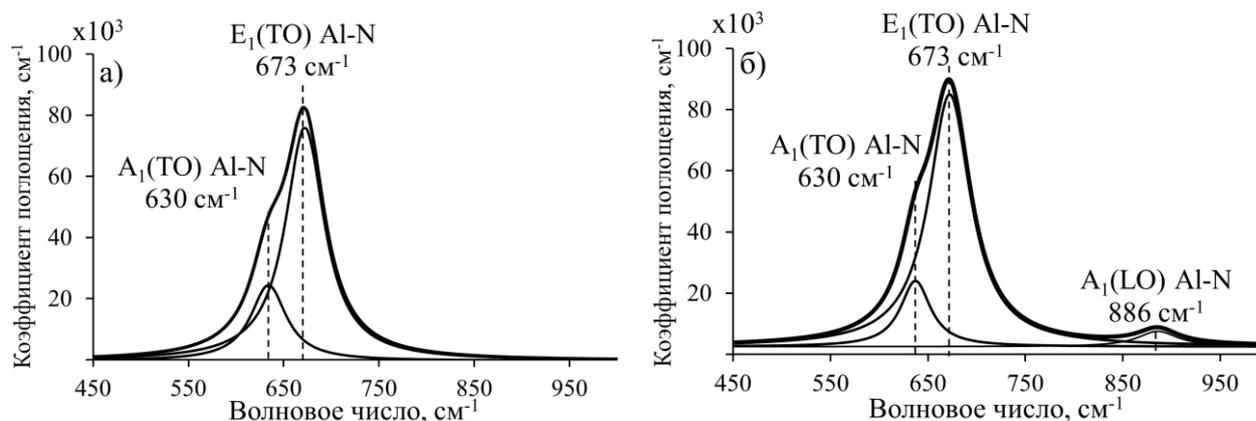


Рисунок 4.1 – Типичные спектры ИК-поглощения AlN/Si(100) в диапазоне 450 – 1000  $\text{см}^{-1}$ : а) по нормали, б) под углом 45°

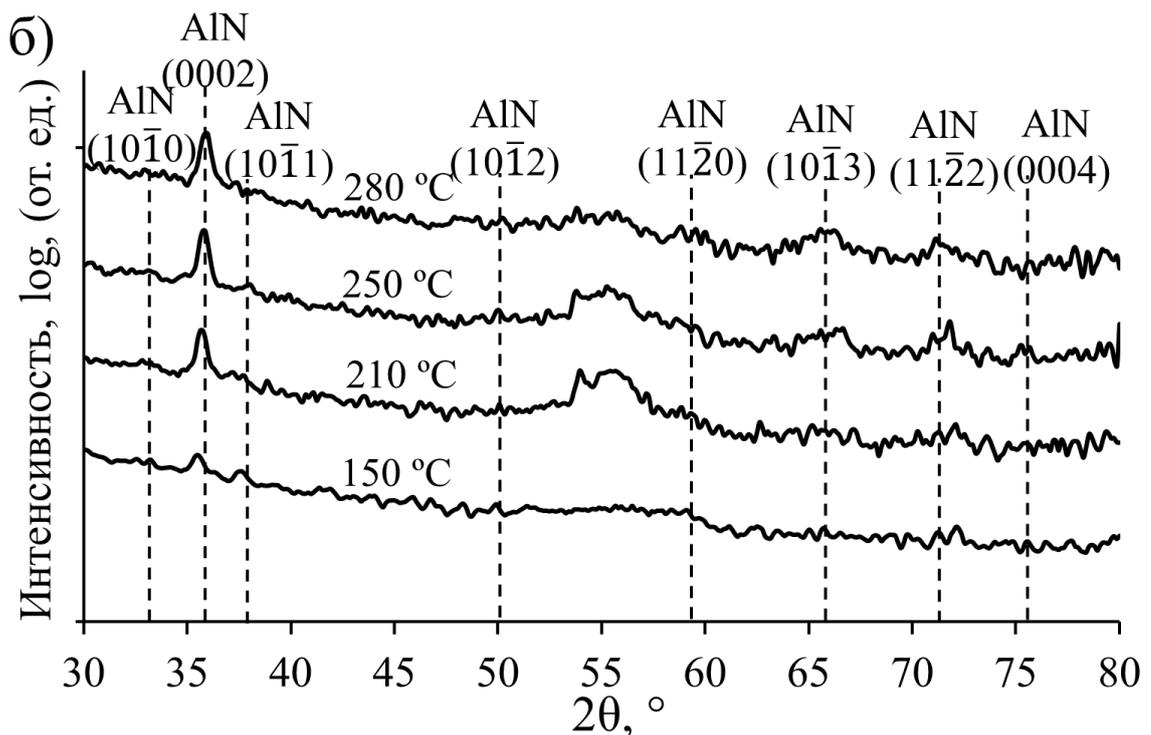
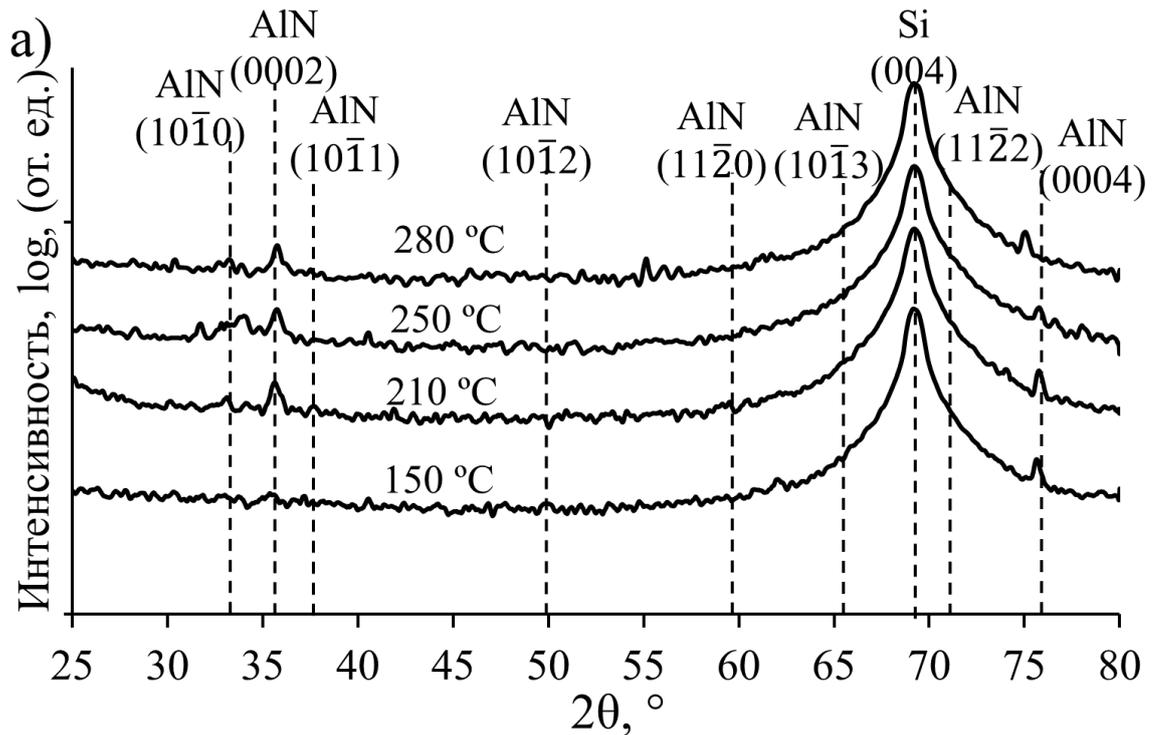
Согласно заключениям, представленным в работе [210], наличие колебательной моды  $A_1(\text{LO})$  на 886  $\text{см}^{-1}$  связано с поляризацией, направление которой параллельно [0001]. Таким образом, если наблюдается увеличение интенсивности  $A_1(\text{LO})$  полосы поглощения при увеличении угла падения ИК-излучения, то можно утверждать, что в структуре пленки преобладает концентрация нанокристаллитов, ориентированных вдоль с-оси. Что же касается полосы  $\sim 630 \text{ см}^{-1}$ , то за ее наличие могут быть ответственны колебания деформированных связей Al-N моды  $A_1(\text{TO})$  [6,134,226,227]. Стоит отметить, в работе [217] авторы считают, что причинами появления полос  $\sim 630 \text{ см}^{-1}$  могут являться оксидный или нестехиометрический состав AlN, а также образование кубической структуры нитрида алюминия. Однако, как показано в главе 1 данного диссертационного исследования, кубические модификации образуются только при давлениях свыше 12,5 ГПа. Так как давление во время проведения процессов осаждения поддерживалось в диапазоне 8 – 10 мбар ( $8 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-7}$  ГПа), то можно считать, что образование кубической фазы в выбранных режимах и условиях выращивания исключено. Таким образом, наблюдаемая совокупность полос поглощения позволяет

утверждать, что выращиваемые пленки AlN на Si(100) обладали гексагональным политипом структуры вюртцит.

Помимо влияния длительности плазменной экспозиции на кристалличность пленок, существенный вклад вносит температура процесса. Согласно рисунку 3.21 при увеличении температуры реактора наблюдалось возрастание коэффициента преломления. Данное обстоятельство указывает на изменение оптической плотности материала вследствие изменения микроструктуры покрытий AlN. Для детального исследования влияния температуры на микроструктуру была проведена серия экспериментов по осаждению AlN на подложки кремния и сапфира в режиме самоограничения процесса PEALD при температурах реактора от 150 до 280 °C. Толщина пленок составляла ~ 35 нм. Параметры процессов для всех экспериментов, проведенных в рамках исследований, представленных в четвертой главе, принимались равными:  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс,  $\tau_{\text{Pur(TMA)}} = 30$  с,  $\tau_{\text{PE}} = 20$  с,  $\tau_{\text{Pur(PE)}} = 10$  с,  $R(\text{N}_2)/R(\text{H}_2) = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин,  $R(\text{k}) = 200$  см<sup>3</sup>/мин,  $R(\text{r}) = 300$  см<sup>3</sup>/мин,  $W = 200$  Вт. На рисунке 4.2 представлены результаты XRD исследований в логарифмическом виде в геометрии Брэгг-Брентано ( $\theta/2\theta$ -скан) и в геометрии малоуглового рассеяния GIXRD ( $\omega/2\theta$ -скан) пленок AlN, выращенных на подложках Si(100) (рисунок 4.2а и 4.2б) и Si(111) (рисунок 4.2в и 4.2г) при различных температурах процесса. Все зависимости показаны со штрих-линиями положения рефлексов AlN, согласно №000-25-1133 JCPDS PDF2.

Исследования показали (рисунок 4.2а и 4.2в), что у образцов на подложках Si(100) и Si(111), выращенных при температуре менее 210 °C, на дифрактограммах  $\theta/2\theta$ -скан были обнаружены только рефлексы монокристаллического кремния с максимумами при углах  $2\theta = 28,44^\circ(111)$  и  $2\theta = 69,2^\circ(100)$  [228]. Полное отсутствие в этом случае рентгеновских рефлексов, характерных для AlN, или же их присутствие на уровне шума, может быть связано с тем, что при низкотемпературном синтезе образовывались преимущественно рентгеноаморфные пленки с низкой долей кристалличности. Увеличение температуры процесса приводило к тому, что у

образцов на рентгенограммах, измеренных в геометрии Брэгг-Брентано (рисунок 4.2а и 4.2в), появлялись наиболее интенсивные рефлексы в области углов  $2\theta = 35,7 \pm 0,15^\circ$ , которые соответствуют отражениям от плоскостей (0002) ( $2\theta = 36,04^\circ$  [229]). Таким образом можно утверждать, что формирование кристаллического материала происходит при температурах процесса PEALD выше  $210^\circ\text{C}$ .



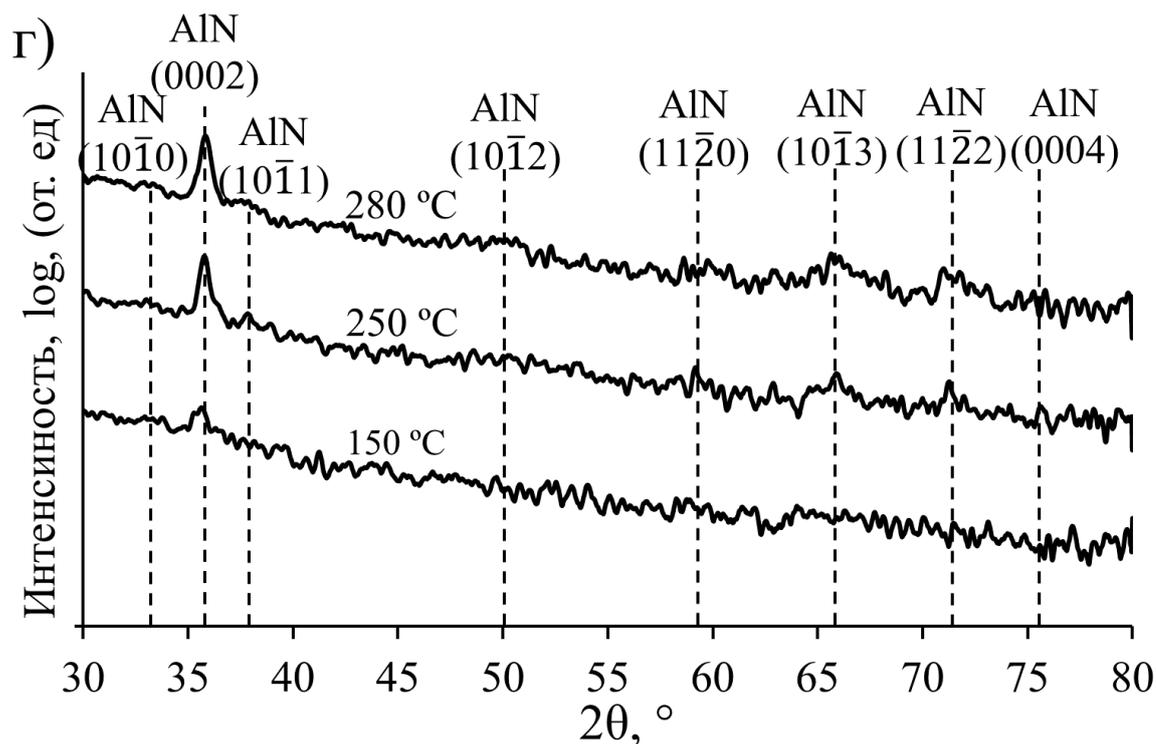
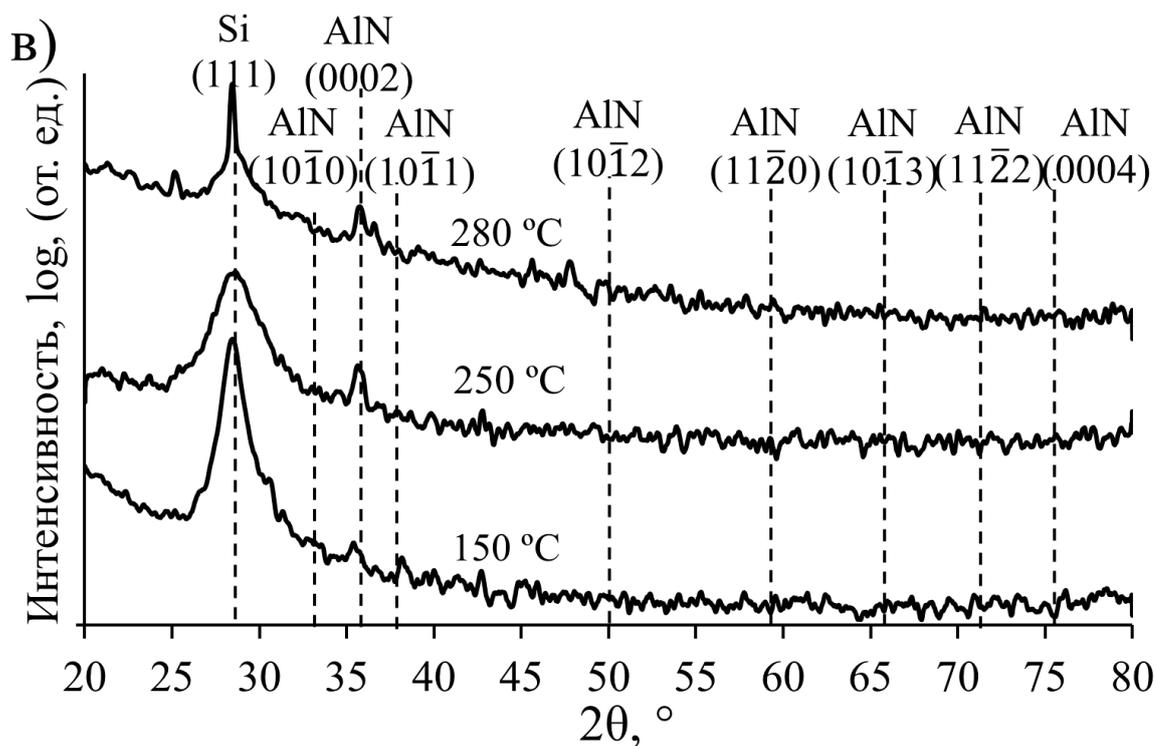


Рисунок 4.2 – XRD-спектры в геометрии Брэгг-Брентано и в геометрии малоуглового рассеяния образцов пленок AlN, выращенных при различных температурах на подложках Si(100) (а и б) и Si(111) (в и г)

Проведенные исследования образцов в геометрии малоуглового рассеяния ( $\omega/2\theta$ -сканы) показывают (рисунок 4.2б и 4.2г), что у пленок AlN,

кроме рефлекса (0002), идентифицировались рефлексы в области углов  $2\theta = 33,02^\circ$  ( $10\bar{1}0$ ) и  $2\theta = 37,9^\circ$  ( $10\bar{1}1$ ), а также – ( $10\bar{1}2$ ), ( $11\bar{2}0$ ), ( $10\bar{1}3$ ), ( $11\bar{2}2$ ), (0004) [229]. Такой набор рентгеновских рефлексов характерен для гексагонального политипа, что хорошо согласуется с результатами ИК-спектроскопии, представленными на рисунке 4.1. Стоит отметить, что на рентгенограммах ( $\omega/2\theta$ -сканах) пленок, выращенных при  $T = 150^\circ\text{C}$ , рентгеновские рефлексы, связанные с AlN, находились практически на уровне шума. Увеличение температуры процесса осаждения до  $210^\circ\text{C}$  приводило к росту интенсивностей отражения рентгеновского излучения от всех наблюдаемых наборов плоскостей, но при этом наибольшие изменения были зарегистрированы для рефлекса (0002). При дальнейшем повышении величины  $T$  свыше  $210^\circ\text{C}$  существенных изменений в наборе кристаллографических рефлексов и их интенсивностей не было обнаружено. Помимо этого, анализ рентгенограмм образцов, не выявил существенных различий в микроструктуре пленок, выращенных на подложках кремния с различной ориентацией.

Следовательно, был сделан вывод, что в выбранном режиме метода PEALD на подложках монокристаллического кремния осаждаются преимущественно поликристаллические пленки AlN с гексагональным политипом кристаллитов структуры.

На основании результатов рентгеноструктурного анализа было установлено, что при температурах в диапазоне  $210 - 280^\circ\text{C}$  на подложках кремния можно выращивать поликристаллические пленки AlN без преимущественной ориентации. Об этом говорит тот факт, что на рентгенограммах, измеренных в геометрии Брэгг-Брентано ( $\theta/2\theta$ ) (рисунок 4.2а и 4.2б) и в геометрии скользящего падения пучка ( $\omega/2\theta$ ) (рисунки 4.2в и 4.2г), наибольшей интенсивностью обладал один и тот же рефлекс (0002).

Результаты XRD-исследований микроструктуры пленок AlN, выращенных при различных температурах процесса осаждения на подложках сапфира, представлены на рисунке 4.3.

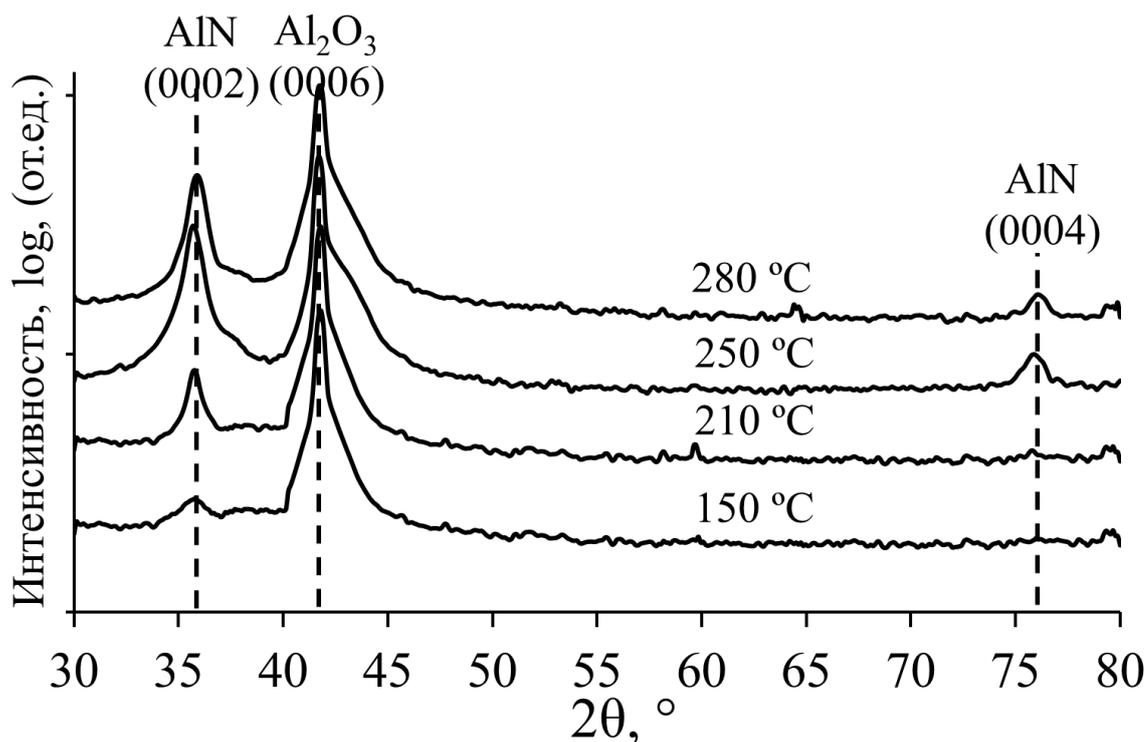


Рисунок 4.3 – XRD- сканы пленок AlN на подложках сапфира, выращенных при различных температурах

Было обнаружено, что, как и в случае использования подложек кремния, при температурах менее 210 °C практически отсутствовали рентгенографические рефлексы, характерные для AlN. Однако увеличение температуры приводило к появлению отражения рентгеновского излучения от плоскостей (0002) и плоскостей более высокого порядка (0004). Отсутствие каких-либо еще рефлексов на сканах  $\theta/2\theta$  и полное отсутствие отражения от плоскостей на  $\omega/2\theta$ -сканах свидетельствует о высокой кристалличности пленок AlN и их ориентации вдоль с-оси [0001].

Как уже отмечалось в первой главе диссертационной работы, преимущественный рост слоев нитрида алюминия вдоль направления [0001] обусловлен одновременным образованием двух типов химических связей элементарного зародыша  $V_1$  и  $V_2$ . Это обстоятельство указывает на то, что для получения плоскостей (0002) AlN требуется сообщение системе значительно большего количества энергии, чем в случае образования плоскостей (10 $\bar{1}$ 0). До настоящего времени методами ALD при низких значениях температуры и

мощности не было возможности выращивать пленки с преимущественной ориентацией (0002). Авторами исследования [198] сообщается, что при температуре процесса осаждения 250 °С и мощности ICP-плазмы 600 Вт удалось вырастить поликристаллические пленки AlN на подложках Si(100), Si(111) и сапфира. Во всех этих случаях покрытия обладали (10 $\bar{1}$ 0) ориентацией. Возможной причиной этого в выбранных условиях осаждения могла являться недостаточная длительность плазменной экспозиции. В рамках работы [186] на подложках Si(100) при низкотемпературном синтезе (T = 150 °С) и низких значениях мощности (W = 140 Вт) также не удалось получить слои AlN на кремнии, которые характеризовались бы наибольшей интенсивностью рефлекса (0002). Помимо этого, как показано в работах [15,179,192,212], увеличение температуры свыше 350 °С, не способствовало образованию кристаллографических плоскостей (0002). В [192,212] при мощности ВЧ-плазмы 300 Вт это происходило в следствие наблюдаемого выхода процесса ALD из режима самоограничения, а в [15,179], как отмечают сами авторы, из-за недостаточного количества сообщенной системе кинетической энергии, необходимой для миграции атомов по поверхности. С другой стороны, прекращение реализации режима самоограниченного роста не является основной причиной отсутствия преимущественной ориентации (0002). Так в работе [188] при мощности ВЧ-источника ICP-плазмы 300 Вт наблюдалось преобладание рефлекса (0002) на рентгенограммах только при достижении температуры процесса свыше 400 °С при том, что «окно ALD» в рамках этой работы находилось в пределах до 185 °С. Стоит отметить, что в работах [185,204] сообщается об успехах выращивания методом PEALD на подложках Si(100) покрытий AlN с наиболее интенсивным кристаллографическим рефлексом (0002) при температурах свыше 400 °С, однако этого удалось достичь только при мощности ВЧ-источника плазмы более 2000 Вт. В [184] авторами также показана возможность получения слоев нитрида алюминия с преимущественной ориентацией (0002), но при этом пленки выращивались методом термо-ALD при температуре 500 °С. Помимо

этого, согласно [194,199] дополнительными путями сообщения системе большей энергии для образования плоскостей (0002) могут служить использование плазмы полого катода или осуществление высокотемпературного отжига выращенных пленок при температуре свыше 800 °С. По сравнению с методами атомно-слоевого осаждения, высокоэнергетическими методами физического [47,130,136,137,151,157,230] и химического [18,92,165,175,177] осаждения из газовой фазы значительно лучше удается передавать большее количество энергии для образования покрытий с преимущественной ориентацией вдоль [0001] направления. Однако, как правило, во всех этих случаях температура осаждения принимает очень высокие значения (более 800 °С), что при гетероэпитаксиальном выращивании может служить основным риском возникновения дислокаций и несовершенств структуры.

Наиболее схожие результаты с результатами, полученными в данной диссертационной работе, были представлены в исследовании [197]. Согласно этой работе у пленок AlN, выращенных на подложках Si(100), при температуре менее 150 °С преобладал рефлекс (10 $\bar{1}$ 0), однако увеличение температуры до 250 °С и мощности ВЧ-источника ССР-плазмы до 200 Вт приводило к увеличению интенсивности рефлекса (0002) и уменьшению интенсивностей до фонового уровня у (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 3). Снижение температуры до 210 °С в рамках данного диссертационного исследования стало возможным благодаря применению ВЧ-источника с большей мощностью. Проведенные дополнительные исследования позволили обнаружить, что пленки, выращенные при  $W = 80$  Вт,  $T = 250$  °С и  $\tau_{PE} = 20$  с, обладали меньшей интенсивностью основного кристаллографического рефлекса, и как следствие, худшей кристалличностью по сравнению с образцами, синтезированными при  $W = 200$  Вт,  $T = 250$  °С и  $\tau_{PE} = 20$  с (рисунок 4.4). Этот результат хорошо согласуется с данными, представленными в работе [186], согласно которым при уменьшении мощности ВЧ-источника происходило уменьшение электронной плотности, что в свою очередь

приводило к менее эффективному удалению метильных групп и образованию аморфной структуры пленок.

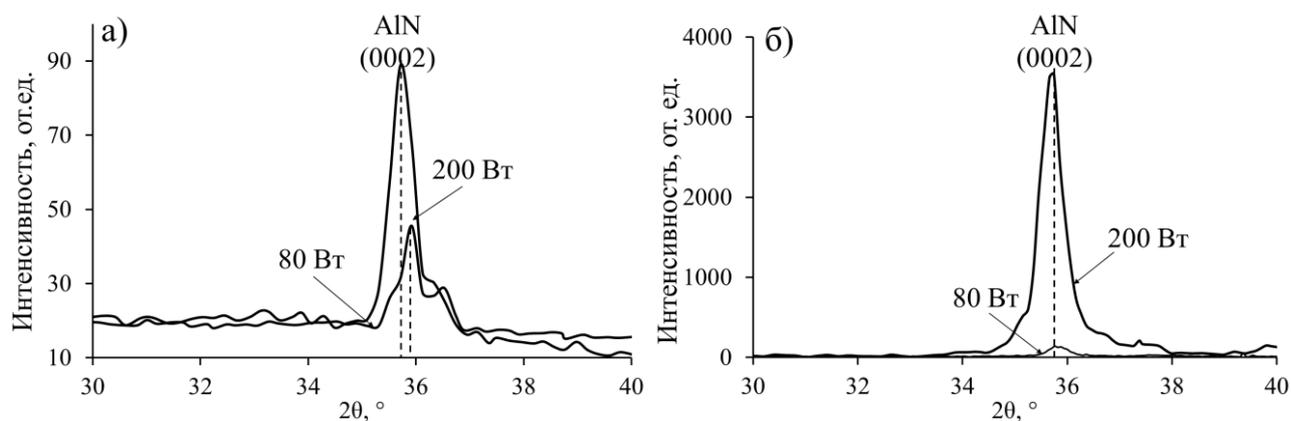


Рисунок 4.4 – Вид основного кристаллографического рефлекса (0002) пленок AlN при мощности  $W = 80$  Вт и  $W = 200$  Вт на подложках Si(100) (а) и с-сапфира (б)

Важно подчеркнуть, что в описанных и определенных как оптимальные в третьей главе данного диссертационного исследования условиях осаждения на подложках кремния и сапфира при температурах менее  $300$  °С методом PEALD с источником емкостно-связанной плазмы удалось вырастить кристаллические тонкие пленки нитрида алюминия. Именно в этих условиях синтеза наблюдалось получение системой необходимого количества энергии для выращивания пленок вдоль  $[0001]$  направления. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, представленными на рисунке 3.21, и подтверждают то, что микроструктура слоев на подложках кремния и сапфира отличается. При этом важно отметить, что кристаллическость пленок AlN, выращенных на подложках  $Al_2O_3$ , выше, чем у пленок, выращенных на подложках кремния. Принимая во внимание, что в работе [198] на дифрактограммах независимо от материала подложки (Si(100), Si(111) или сапфир) присутствовали рефлексы  $(10\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{2}0)$  и  $(11\bar{2}2)$ , можно утверждать, что структура пленок AlN на подложках кремния и сапфира, полученных в рамках данной диссертационной работы, различна.

## 4.2 Зависимость морфологии тонких пленок нитрида алюминия от температуры процесса осаждения

Для исследования влияния температуры на морфологию поверхности пленок AlN, а также определения зависимости средней квадратичной шероховатости (RMS) покрытий от микроструктуры, были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии пленок, выращенных при различной температуре процесса осаждения. Размер изображений при этом составил 1 мкм x 1 мкм. Результаты сканирования представлены на рисунке 4.5 в виде зависимостей значений RMS от T для AlN, полученных на подложках Si(100), Si(111) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

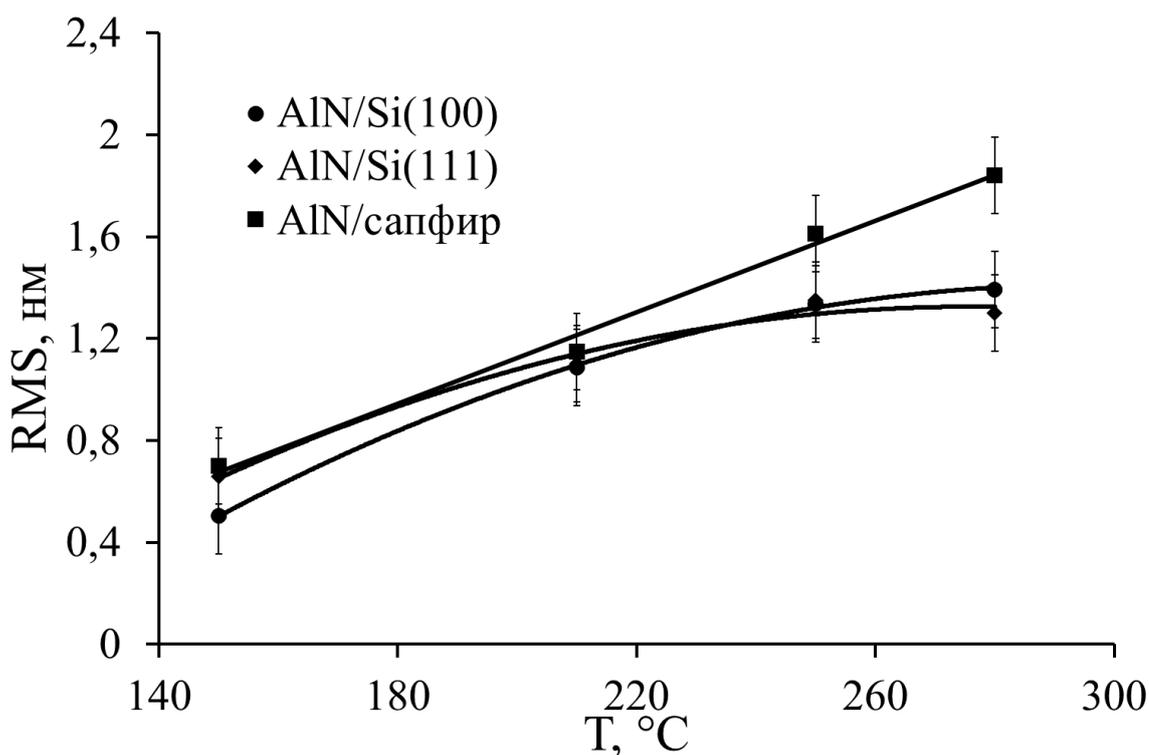


Рисунок 4.5 – Зависимость RMS пленок AlN от температуры процесса

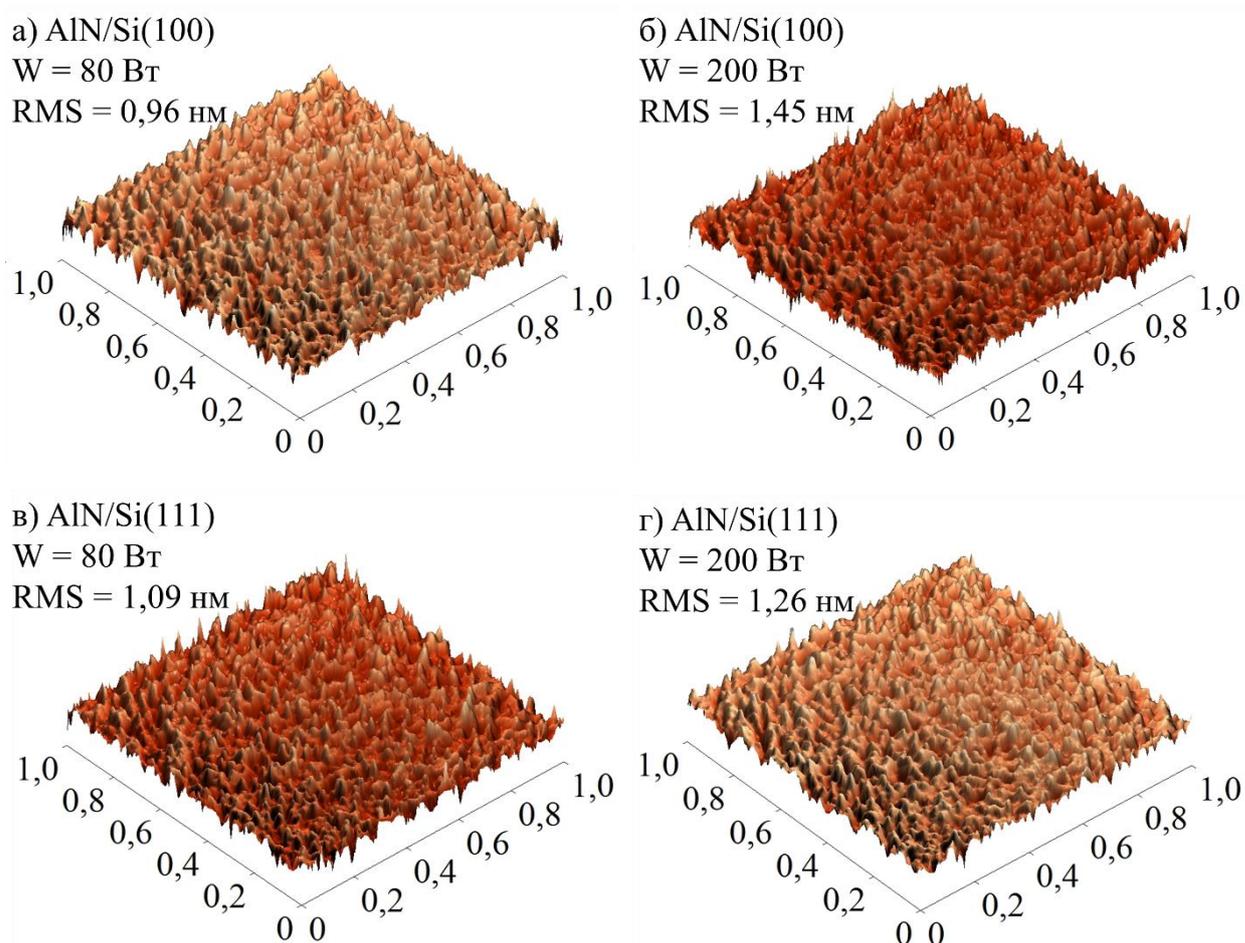
Как видно из рисунка 4.5 увеличение температуры процесса приводило к возрастанию значений средней шероховатости поверхности. Основываясь на литературных источниках касательно этого наблюдения, в настоящее время существуют определенные разногласия. В работе [19] при выращивании

пленок AlN методом РАМВЕ увеличение температуры синтеза практически не приводило к изменениям значений шероховатости. Напротив, с одной стороны авторы работ [90,130,225], сообщают об обнаружении уменьшения величины RMS с ростом температуры синтеза. Причем уменьшение шероховатости происходило на фоне увеличения кристалличности пленок. В работе [90] при выращивании слоев методом МOCVD снижение значений RMS связывают с увеличением процессов диффузии и переходом процесса синтеза к квази-послойному росту, а в работе [225] с реализацией островкового механизма. С другой стороны, наиболее схожие результаты с результатами, представленными в данной диссертационной работе на рисунке 4.5, были получены в рамках исследований [47,153,193,231]. Авторы работы [231] сообщают об увеличении значений шероховатости от 0,93 до 2,54 нм с ростом температуры от 100 до 400 °С при выращивании пленок методом атомно-слоевого осаждения. В работе [193] возрастание RMS связывают с протеканием более полных химических реакций при повышенных температурах синтеза.

Согласно рисунку 4.5, в случае использования подложек кремния с разными ориентациями не наблюдалось существенных различий в характере изменения зависимости и величине RMS в пределах допустимых погрешностей. Однако шероховатость пленок на подложках сапфира была незначительно выше по сравнению с величиной шероховатости для слоев AlN на подложках Si и принимала значения в пределах от 0,7 до 1,84 нм. При этом стоит отметить, что зависимость изменения RMS от температуры для пленок AlN на сапфире имела более линейный вид. Эти обстоятельства хорошо согласуются с результатами, представленными в рамках исследования [199], согласно которым величины шероховатости пленок, выращенных методом PEALD на подложках Si(100) и Si(111), существенно не отличались, однако напротив, принимали большие значения, чем RMS пленок, полученных на подложках сапфира.

Принимая во внимание тот факт, что согласно результатам XRD-исследований увеличение температуры осаждения приводило к росту степени кристалличности покрытий (рисунки 4.2 и 4.3) можно утверждать, что увеличение значений средней шероховатости при увеличении температуры также сопряжено с возрастанием кристалличности пленок. Этот результат хорошо согласуется с наблюдениями, показанными в работах [47,153,193].

На рисунке 4.6 представлены АСМ-изображения поверхностей пленок AlN, выращенных при оптимальных длительностях стадий режима самоограничения при мощности ВЧ-источника 80 и 200 Вт.



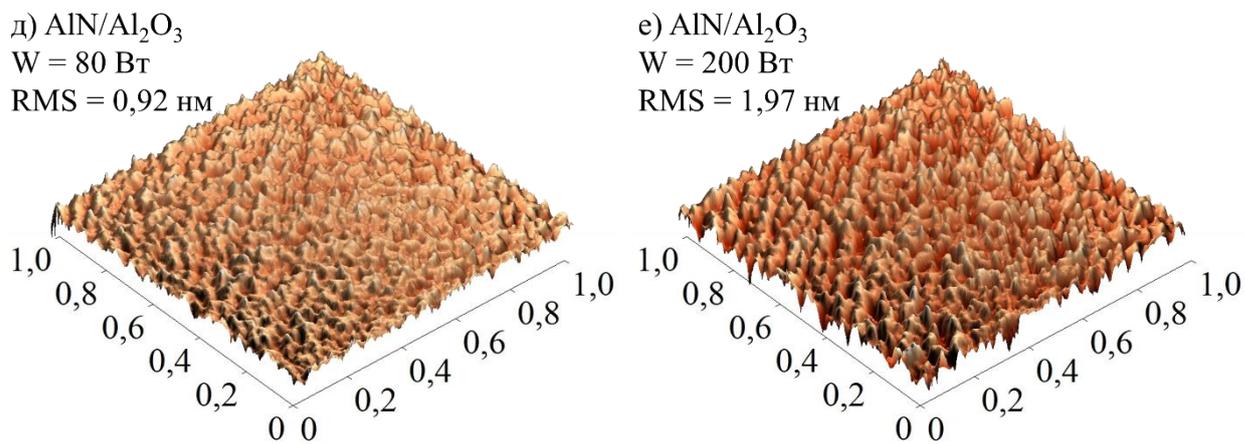


Рисунок 4.6 – АСМ-изображения поверхности пленок AlN, выращенных на подложках Si(100), Si(111) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при мощности 80 Вт (а, в, д) и 200 Вт (б, г, е)

Как видно из рисунка 4.6 увеличение мощности ВЧ-источника плазмы приводило к возрастанию средней шероховатости от 0,96 нм до 1,45 нм для AlN/Si(100), от 1,09 нм до 1,26 нм для AlN/Si(111) и от 0,92 нм до 1,97 нм для AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Учитывая, что согласно рисунку 4.4, увеличение величины  $W$  оказывало благоприятное влияние на кристалличность пленок, можно утверждать, что снижение RMS в этом случае также сопряжено с уменьшением степени кристалличности покрытий и получения более аморфных структур. Это обстоятельство подтверждает результаты, приведенные на рисунке 4.5, и хорошо согласуется с исследованиями, представленными в работе [103]. В рамках этой работы было показано, что при выращивании пленок AlN на подложках кремния методом DC-магнетронного распыления наблюдалось увеличение значений RMS при возрастании мощности ВЧ-источника. Наравне с этим также было обнаружено увеличение кристалличности и оптической плотности материала.

На рисунке 4.7 показаны ПЭМ-изображения слоев AlN, выращенных в режиме самоограничения на подложках сапфира диаметром до 100 мм с пирамидальной структурой. Исследования микроскопии высокого разрешения были проведены на базе АО «Монокристалл» (Ставрополь). Как видно из результатов сканирования на подложках со сложной геометрией удалось

получить равномерные и однородные покрытия, что является характерной особенностью метода атомно-слоевого осаждения и реализации режима самоограниченного роста. Толщина пленок AlN составила порядка  $22,5 \pm 1$  нм. Флуктуации значений были вызваны погрешностью средств измерения.

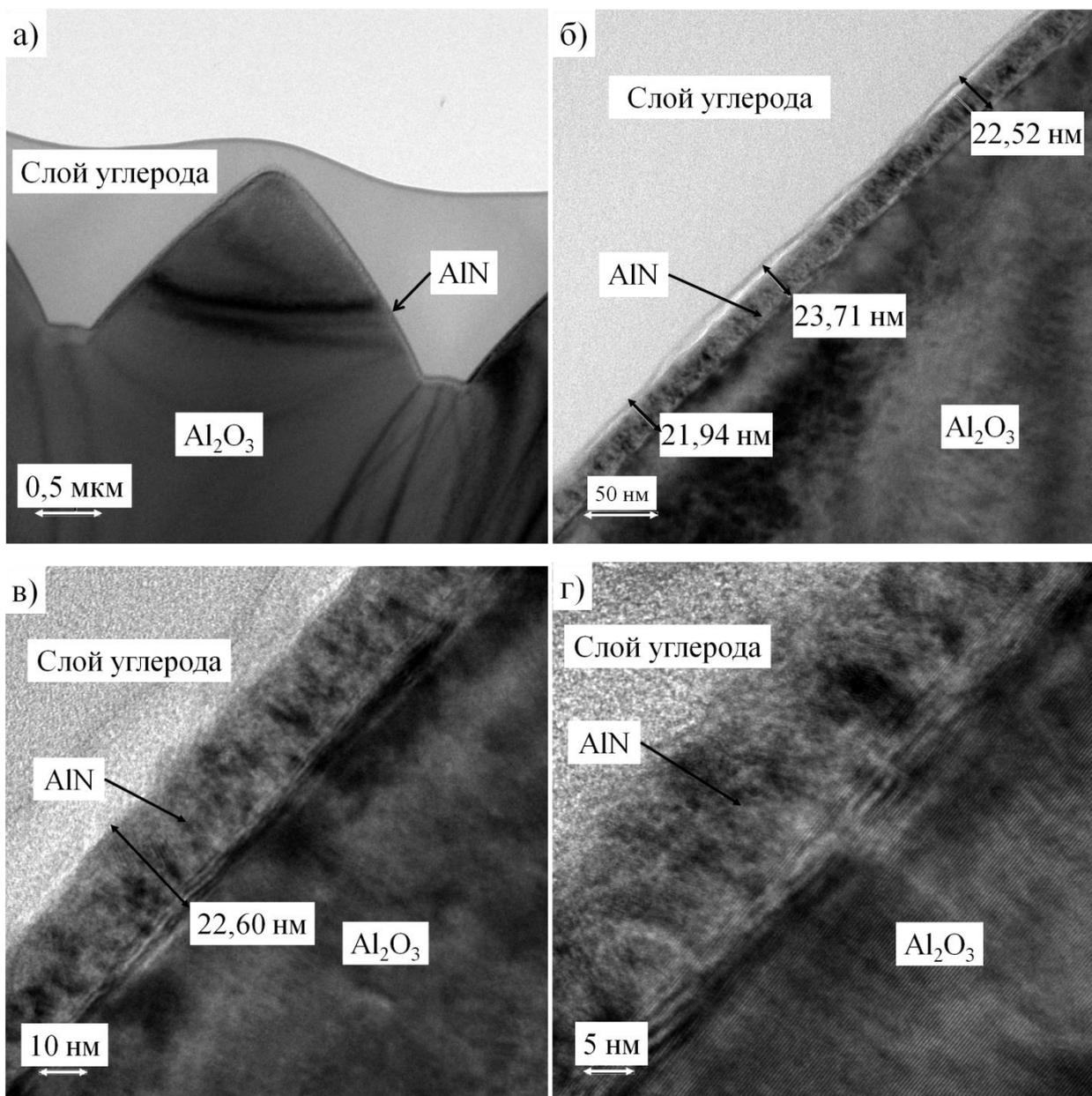


Рисунок 4.7 – ПЭМ-изображения слоев AlN на подложке сапфира со сложной пирамидальной геометрией: а) общий вид равномерного покрытия на каждом участке подложки с масштабом 0,5 мкм; б) распределение по толщине с масштабом 50 нм; в) слой AlN с масштабом 10 нм; г) вид границы пленка/подложка с масштабом 5 нм

Таким образом, исследование морфологии поверхности пленок нитрида алюминия показало, что увеличение значений средней квадратичной шероховатости сопряжено с ростом кристалличности структуры. Помимо этого, выращиваемые слои характеризовались однородным распределением толщины по подложке, даже в тех случаях, когда использовались подложки сложной геометрической формы.

#### 4.3 Зависимость микроструктуры тонких пленок нитрида алюминия от количества циклов процесса осаждения

Для исследования механизмов роста и зарождения, а также изменений микроструктуры от толщины покрытия, были проведены серии экспериментов по получению пленок нитрида алюминия с разной толщиной на подложках сапфира и кремния в режиме самоограничения. Для случая использования подложек сапфира количество циклов процессов PEALD составляло 80, 200, 300, 450 и 500. В случае применения подложек кремния количество циклов устанавливалось 80, 250, 300, 350, 450 и 500. Остальные параметры синтеза были постоянны для всех экспериментов серии и принимались равными  $\tau_{\text{TMA}} = 50$  мс,  $\tau_{\text{purTMA}} = 20$  с,  $\tau_{\text{PE}} = 20$  с при соотношении газов плазмообразующей смеси  $R(\text{N}_2)/R(\text{H}_2) = 1:4$ ,  $\tau_{\text{purPE}} = 10$  с,  $T = 250$  °С,  $R(r) = 300$  см<sup>3</sup>/мин и  $R(k) = 200$  см<sup>3</sup>/мин,  $W = 200$  Вт.

##### 4.3.1 Эллипсометрия

На рисунке 4.8 представлены результаты исследования образцов методом эллипсометрии для пленок AlN на подложках сапфира (рисунок 4.8а) и кремния (рисунок 4.8б). Как видно толщина покрытия ( $h$ ) практически линейно возрастала при увеличении количества циклов, что является характерной особенностью метода ALD [15,75,179,183,193,224]. При этом, однако, для пленок AlN, выращенных при 80 циклах процесса осаждения на

подложках сапфира, не удалось получить достоверные результаты величин  $h$  и коэффициента преломления ( $n$ ).

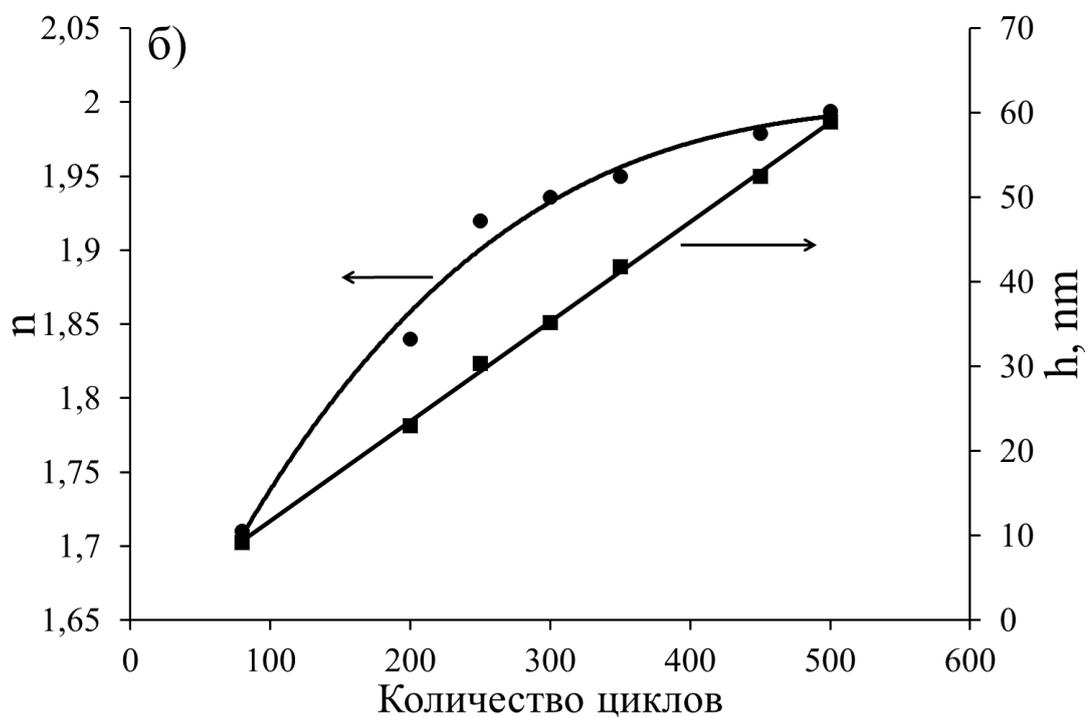
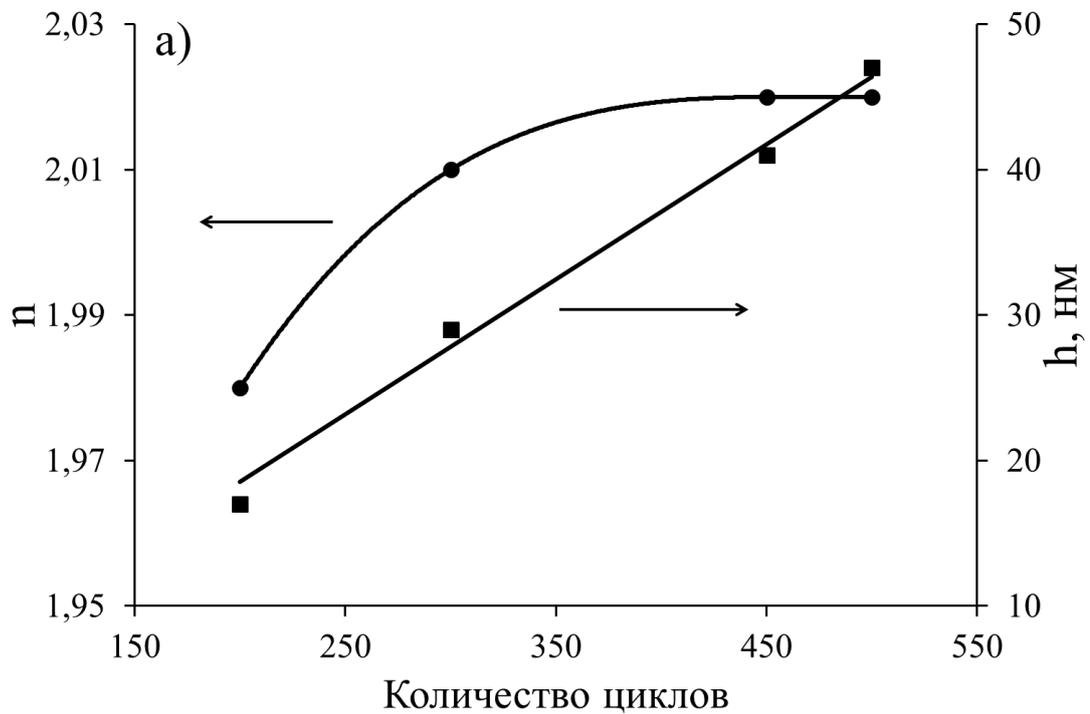


Рисунок 4.8 – Зависимость толщины и коэффициента преломления пленок AlN, выращенных на подложках: а) сапфира и б) кремния, от количества циклов

Расчётное значение скорости роста ( $V$ ) на подложках кремния составило порядка  $\sim 0,115$  нм/цикл, и оно было несколько выше, чем для образцов, выращенных на подложках сапфира ( $\sim 0,09$  нм/цикл). Этот результат косвенно указывает на более высокую плотность дефектов и меньшую кристалличность пленок, полученных на подложках кремния (AlN/Si). В подтверждение низкой степени кристалличности AlN/Si свидетельствует также тот факт, что их показатель преломления был меньше, чем у образцов AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2.01 \pm 0.02$ ).

Как известно, у пленок нитрида алюминия с высокой кристалличностью значения  $n$  составляют  $\sim 2.1$ . Для аморфных образцов этот показатель не превышает 1.9, а для поликристаллических находится в диапазоне 1.9 – 2.0 [214]. В соответствии с зависимостью коэффициента преломления от количества циклов осаждения, представленной на рисунке 4.8, снижение значений  $n$  при уменьшении толщины пленки в обоих случаях указывает на образование на начальных этапах роста пористой структуры с низкой кристалличностью. Кроме того, снижение величины показателя преломления может быть связано с окислением поверхности, которое происходило в момент извлечения образцов AlN из реактора на воздух. Наиболее же существенные изменения этого коэффициента были обнаружены при толщинах менее 30 нм. В образцах, выращенных при более 300 циклах осаждения, значения  $n$  были сопоставимы с величинами, полученными в работах [102,135,179,206] и соответствовали высокой степени кристалличности материала пленки.

#### 4.3.2 Рентгеноструктурный анализ

С целью анализа микроструктуры тонких пленок нитрида алюминия, выращенных на подложках сапфира, были проведены рентгеноструктурные исследования в геометрии Брэгг-Брентано ( $\theta/2\theta$ -скан), результаты которых в логарифмической зависимости приведены на рисунке 4.9. Рентгеновское отражение от плоскостей (0002) и плоскостей высшего порядка (0004),

характерное для гексагональной структуры порошка AlN при  $2\theta = 36,03^\circ$  (0002) и  $2\theta = 76,4^\circ$  (0004) ([229] или № 010-73-7288 в PDF2), указывает на высокую кристалличность пленок AlN и их ориентацию вдоль [0001] направления. Увеличение относительных значений интенсивности рефлексов (0002) и (0004) было результатом увеличения толщины покрытия AlN.

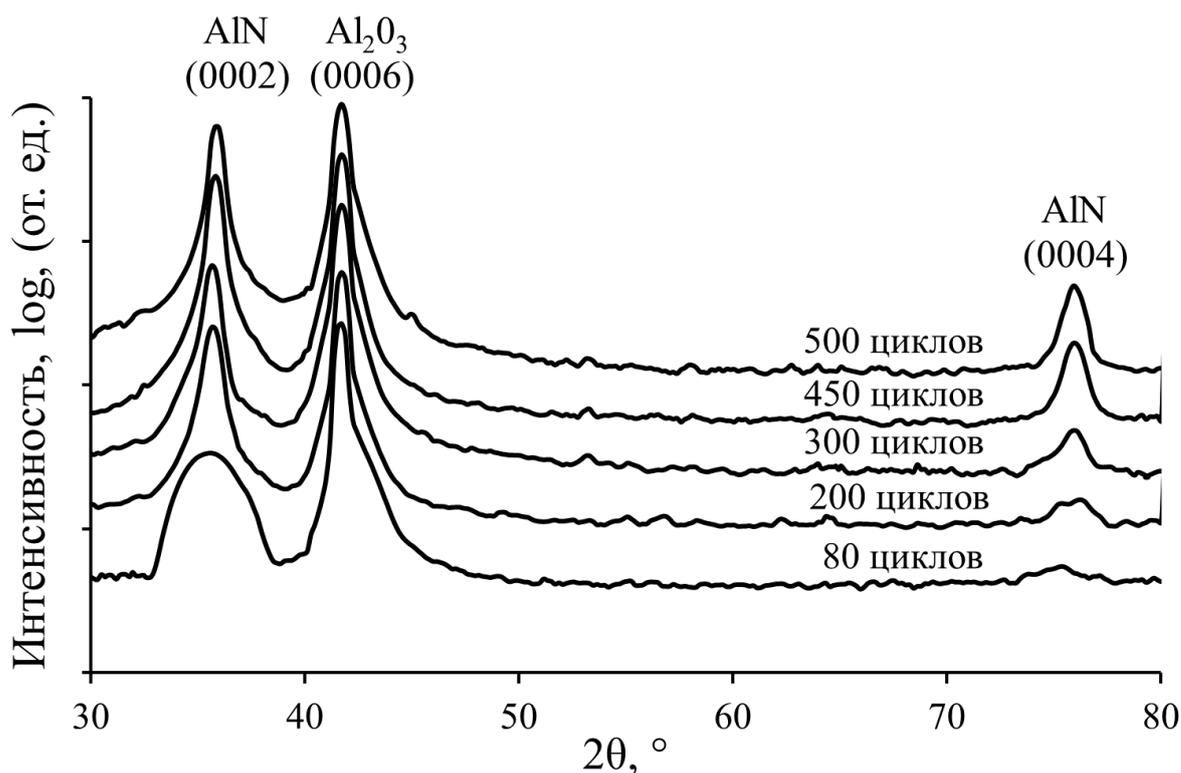


Рисунок 4.9 – XRD-сканы  $\theta/2\theta$  пленок AlN при различном количестве циклов осаждения

На рисунке 4.10 показан вид основного кристаллографического рефлекса (0002) на  $\theta/2\theta$ -сканах пленок AlN на сапфире при различном количестве циклов осаждения. Как видно из этого рисунка при увеличении количества циклов осаждения наблюдался сдвиг в положении максимума (0002) от значений  $2\theta = 35,62^\circ$  до значений  $2\theta = 35,95^\circ$  (таблица 4.1). Этот результат хорошо согласуется с данными, представленными в работах [184,232] и, наиболее вероятно, связан с наноразмерными эффектами и возникающими в результате этого изменениями межплоскостных расстояний.

Таблица 4.1. Результаты XRD анализа пленок AlN на подложках сапфира

Количество циклов	80	200	300	450	500
Позиция рефлекса (0002), $2\theta$ , град	35,62	35,71	35,71	35,83	35,95
FWHM (0002), град	2,13	0,5	0,31	0,29	0,25

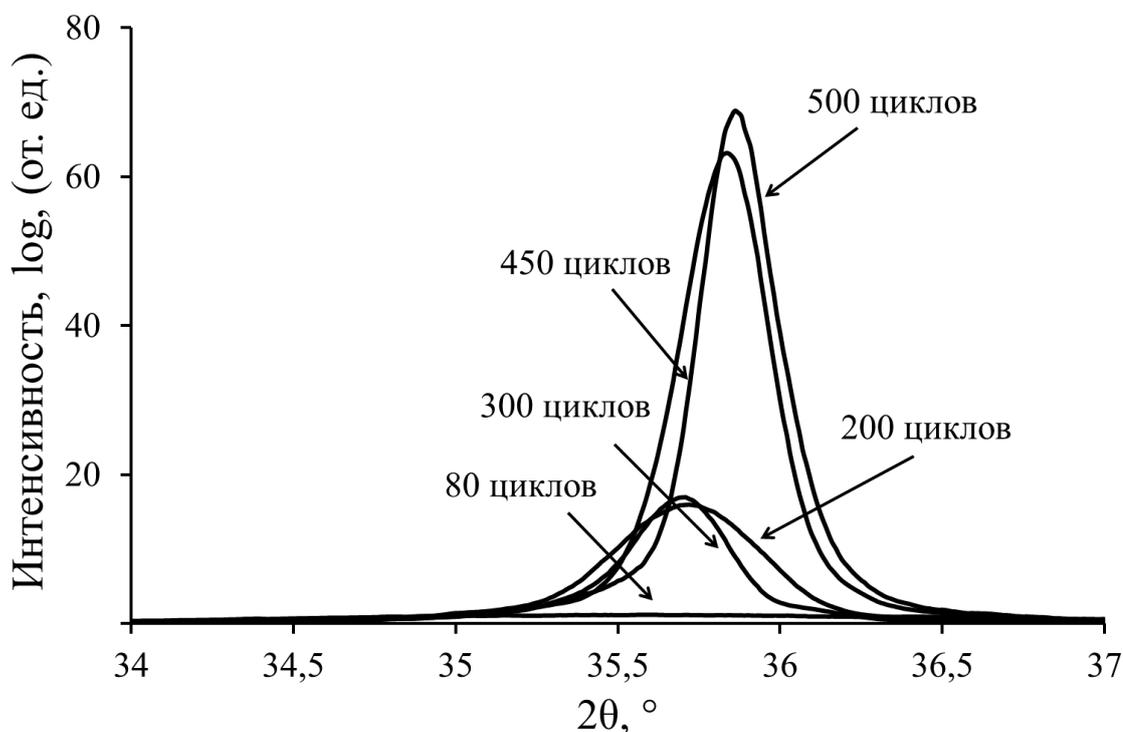


Рисунок 4.10 – Основной кристаллографический рефлекс (0002) на  $\theta/2\theta$ -сканах пленок AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 80, 200, 300, 450 и 500 циклах осаждения

Кроме того, было обнаружено изменение значений FWHM (ширины на половине максимума интенсивности) кристаллографического рефлекса (0002). С увеличением толщины слоя наблюдалось уменьшение величины FWHM (таблица 4.1), свидетельствующее об увеличении кристалличности пленок при увеличении числа циклов осаждения. Причиной этого является изменение полей деформации, создаваемых винтовыми и краевыми дислокациями, а также напряжений, возникающих в результате гетероэпитаксиального роста на границе раздела пленка/подложка. Кроме того, согласно [170,233], именно винтовые дислокации вносят основной вклад в искажения кристаллографического рефлекса (0002), в то время как краевой

тип дислокаций ответственен за изменения плоскостей с индексами Миллера  $h \neq 0$  или  $k \neq 0$ . Следовательно, можно предположить, что с увеличением толщины слоя AlN на подложках сапфира плотность дефектов уменьшается, что хорошо согласуется с результатами исследования образцов методом эллипсометрии.

С целью анализа микроструктуры пленок AlN на подложках кремния также были проведены XRD-исследования в геометрии Брэгг-Брентано ( $\theta/2\theta$ -скан) (рисунок 4.11а) и малоуглового рассеяния ( $\omega/2\theta$ -скан) (рисунок 4.11б).

Исследования показали, что у образцов, выращенных при количестве циклов менее 250, на дифрактограммах  $\theta/2\theta$ -скан были обнаружены только рефлексы монокристаллического кремния с максимумами при углах  $2\theta = 69,2^\circ(100)$  и  $2\theta = 28,44^\circ(111)$  [228] (рисунок 4.11 – представлены только результаты XRD анализа для AlN/Si(111)). Отсутствие рентгеновских рефлексов на  $\theta/2\theta$  и  $\omega/2\theta$  сканах, характерных для AlN, может быть связано с тем, что количества циклов осаждения менее 250 было недостаточно для формирования нанокристаллитов и на начальных этапах роста образовывались рентгеноаморфные пленки.

У образцов, синтезированных при количестве циклов свыше 250, на  $\theta/2\theta$  и  $\omega/2\theta$  сканах появлялись рентгеновские рефлексы гексагональной модификации нитрида алюминия. В геометрии Брэгг-Брентано (рисунок 4.11а) наиболее интенсивные рефлексы были обнаружены в области углов  $2\theta = 35,78 \pm 0,15^\circ$ , которые соответствуют отражениям от плоскостей (0002). На  $\omega/2\theta$ -сканах образцов, выращенных при более 300 циклах осаждения (рисунок 4.11б), кроме рефлекса (0002), идентифицировались менее интенсивные рефлексы в области углов  $2\theta = 33,02^\circ(10\bar{1}0)$  и  $2\theta = 37,9^\circ(10\bar{1}1)$  гексагонального политипа, а также –  $(10\bar{1}2)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}3)$ ,  $(11\bar{1}2)$ , (0004) [229]. Причем с повышением толщины покрытия интенсивности этих рефлексов возрастали. По сравнению с результатами, полученными в рамках данной диссертационной работы в подобранных режимах осаждения на рисунке 4.11, на подложках кремния в рамках исследования [187]

преобладание интенсивности кристаллографического рефлекса (0002) начиналось только при увеличении толщины слоя свыше 87 нм, а в работе [226] только от 335 нм.

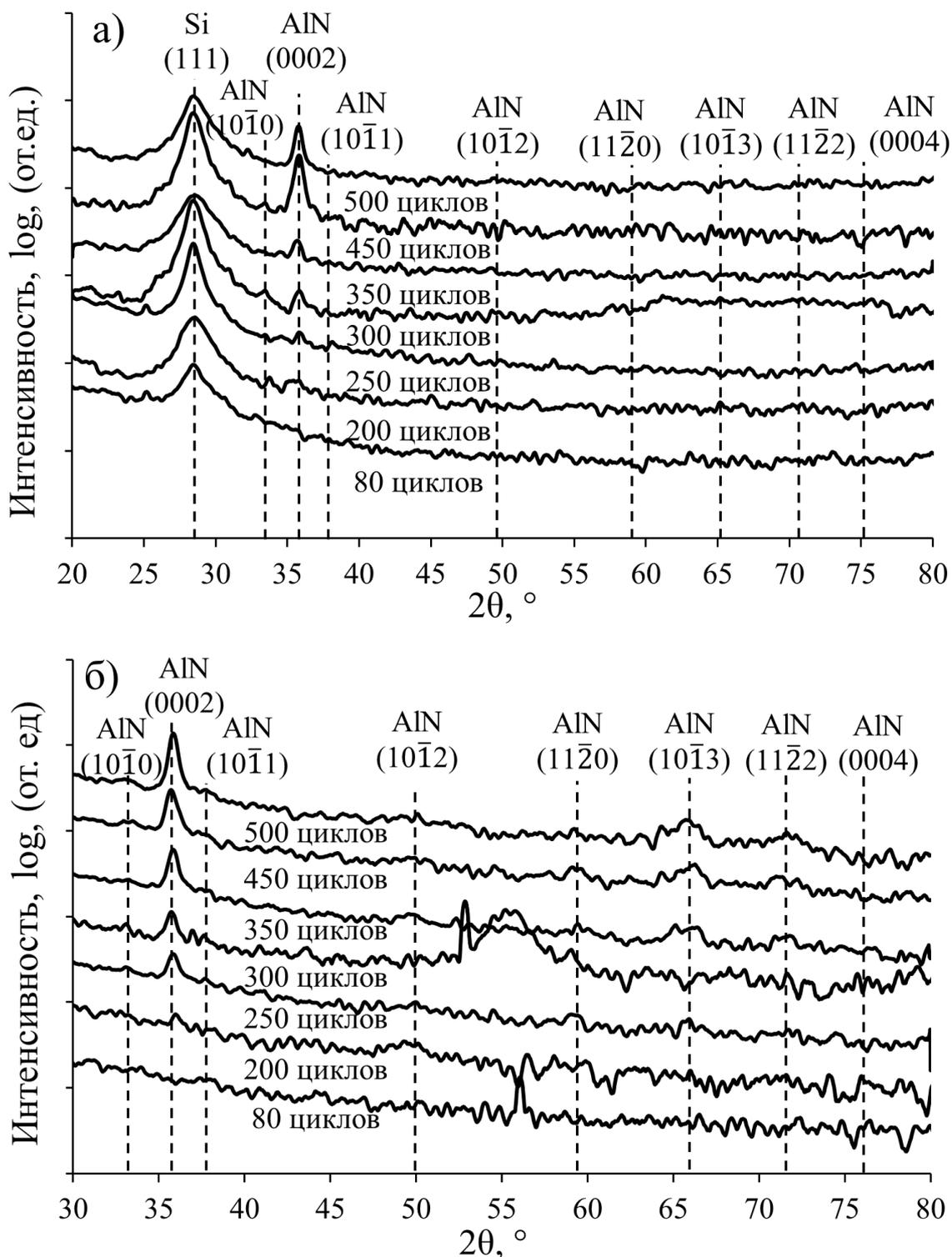


Рисунок 4.11 – XRD-сканы пленок AlN/Si(111) в геометрии: а) Брэгг-Брентано и б) GIXRD

В отличие от случаев использования подложек сапфира (рисунок 4.10) при увеличении толщины покрытия AlN на подложках Si(111) на XRD-сканах не было обнаружено явного смещения положения максимума кристаллографического рефлекса (0002) (таблица 4.2) к значениям  $2\theta = 36,04^\circ$  [229], характерных для ненапряженного порошкообразного нитрида алюминия.

Таблица 4.2. Результаты XRD анализа пленок AlN на подложках кремния

Количество циклов	80	200	250	300	350	450	500
Позиция рефлекса (0002), $2\theta$ , град	–	–	35,8	35,79	35,77	35,75	35,78
FWHM (0002), град	–	–	1,2	1,22	0,92	0,84	0,51

Наблюдаемые отклонения от  $2\theta = 36,04^\circ$ , как и в случае выращивания AlN на подложках сапфира, связаны с наноразмерными эффектами и возникающими при этом изменениями в межплоскостных расстояниях. Однако стоит отметить, что аналогично с AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для случая AlN/Si при увеличении количества циклов было обнаружено снижение величины FWHM кристаллографического рефлекса (0002) (таблица 4.2). Это обстоятельство свидетельствует о повышении степени кристалличности пленок нитрида алюминия на подложках кремния при увеличении толщины покрытия, что подтверждается данными эллипсометрии (рисунок 4.8б). Кроме того, о благоприятном влиянии толщины пленки на ее кристалличность сообщается в работах [142,164,171] на подложках сапфира и в работах [94,234] на подложках кремния. Авторами этих работ установлено, что снижение значений FWHM рефлексов (0002) было сопряжено с увеличением толщины выращиваемого покрытия.

На основе рентгеноструктурного анализа были проведены расчеты, оценивающие двухосное напряжение (biaxial stress – ( $\sigma$ )), размеры кристаллитов (D) и значений пьезоэлектрической поляризации. Внеплоскостные напряжения вдоль с-оси (out-of-plane strain –  $\varepsilon_c$ ) могут быть

рассчитаны с помощью  $\varepsilon_c = (c - c_0)/c_0$ , где  $c_0$  – параметр решетки ненапряженного порошкообразного AlN ( $c_0 = 4,979 \text{ \AA}$ ),  $c$  – значение параметра решетки синтезированных пленок нитрида алюминия, который был определен согласно закону Брэгга:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , где  $c = 2d$ ,  $\lambda$  – длина волны излучения Cu-трубки  $k\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $\theta$  – положение кристаллографического рефлекса в радианах. Напряжения вдоль с-оси ( $\varepsilon_c$ ) связаны с внутривоскостными напряжениями (in-plane strain –  $\varepsilon_a$ ) вдоль а-оси соотношением:

$$\varepsilon_a = -\varepsilon_c(1 - \nu)/2\nu, \quad (4.1)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона, равный 0,21 [[235], С. 30].

Согласно закону Гука, внутривоскостные двухосные напряжения (in-plane biaxial stress) могут быть определены из уравнения [122], которое зависит от  $\varepsilon_a$  и коэффициентов эластичности:

$$\sigma_a = (C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}}) \cdot \varepsilon_a, \quad (4.2)$$

где  $C_{ij}$  – коэффициенты эластичности, которые принимаются равными  $C_{11} = 397 \text{ ГПа}$ ,  $C_{12} = 145 \text{ ГПа}$ ,  $C_{13} = 113 \text{ ГПа}$ ,  $C_{33} = 392 \text{ ГПа}$  [[235], С. 26].

Расчет размеров кристаллов производился по уравнению Шеррера:

$$D = \frac{0.94 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}, \quad (4.3)$$

где  $\lambda$  – длина волны Cu-трубки  $k\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$ ,  $B$  – FWHM кристаллографического рефлекса (0002) в радианах,  $\theta$  – позиция кристаллографического рефлекса (0002) в радианах.

Величина пьезоэлектрической поляризации ( $P_{PE}$ ) синтезированных пленок определялась по уравнению [9], которое в свою очередь зависело от напряжений структуры и пьезоэлектрических постоянных:

$$P_{PE} = e_{33}\varepsilon_{33} + e_{31}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}), \quad (4.4)$$

где  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_a$ ;  $\varepsilon_{33} = \varepsilon_c$ ;  $e_{ij}$  – пьезоэлектрические постоянные, причем  $e_{33} = 1,46 \text{ С/м}^2$ , а  $e_{31} = -0,6 \text{ С/м}^2$ .

Результаты расчетов для покрытий нитрида алюминия на подложках сапфира представлены в таблице 4.3, а на подложках кремния в таблице 4.4.

Таблица 4.3. Характеристики пленок AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе XRD-анализа

Количество циклов	80	200	300	450	500
c, Å	5,036	5,024	5,024	5,007	4,9919
σ, ГПа	-10,2	-8,2	-8,2	-5,2	-2,3
D, Å	41,4	174,87	281,73	292,67	354,04
P <sub>PE</sub> , C/м <sup>2</sup>	0,045	0,036	0,036	0,024	0,012

Таблица 4.4. Характеристики пленок AlN/Si на основе XRD-анализа

Количество циклов	80	200	250	300	350	450	500
c, Å	–	–	5,015	5,016	5,019	5,021	5,018
σ, ГПа	–	–	-6,46	-6,71	-7,2	-7,69	-6,95
D, Å	–	–	72,7	71,5	94,8	103,8	171
P <sub>PE</sub> , C/м <sup>2</sup>	–	–	0,027	0,028	0,03	0,032	0,029

Согласно результатам, представленным в таблице 4.3, увеличение толщины пленок AlN на подложках сапфира приводило к стремлению параметра кристаллической решетки (c) к значениям ненапряженного нитрида алюминия ( $c_0 = 4,979 \text{ Å}$ ), а также к снижению величины внутренних напряжений и, как следствие, к уменьшению пьезоэлектрической поляризации в 4 раза, причиной которой, как уже отмечалось в первой главе диссертационной работы, являются ненулевые напряжения в структуре. Эти обстоятельства указывают на то, что с увеличением толщины пленки происходило повышение кристалличности материала. В случае использования подложек кремния (таблица 4.4) было обнаружено, что при увеличении толщины покрытия AlN/Si до ~ 60 нм существенных изменений величин внутренних механических напряжений и, соответственно, поляризации не происходило. Это обстоятельство является вполне закономерным, так как,

согласно работам [226,234], релаксация механических напряжений в AlN/Si начинается только после достижения толщины покрытия 120 – 150 нм.

Что же касается размеров кристаллитов ( $D$ ), то как в случае использования подложек сапфира, так и в случае применения подложек кремния, наблюдалось постоянное увеличение величины  $D$  с ростом толщины покрытия, что хорошо согласуется с результатами, представленными в работах [35,47]. Однако было обнаружено, что для AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размеры кристаллитов были практически сопоставимы с толщиной пленки, в то время как для AlN/Si величина  $D$  принимала значения в 3 – 4 раза меньшие, чем толщина слоя. Это обстоятельство объясняет результаты, представленные на рисунке 4.5, согласно которым средняя квадратичная шероховатость для AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была выше, чем для AlN/Si.

Необходимо обратить внимание на то, что отрицательные значения  $\sigma$  в обоих случаях свидетельствуют о наличии механических напряжений сжатия ( $\sigma_{\text{compressive}}$ ), которым соответствуют положительные значения поляризации. Согласно [124], при гетероэпитаксиальном выращивании пленок существует некая критическая толщина, которая характеризуется нулевыми значениями механических напряжений и при которой происходит переход отрицательных механических напряжений сжатия в положительные напряжения растяжения ( $\sigma_{\text{tensile}}$ ). Подобный переход и наблюдение тенденции к увеличению растягивающих напряжений в [18] авторы связывают с ростом кристалличности покрытий. В работе [226] для случая выращивания пленок AlN на подложках кремния было установлено, что таким критическим значением толщины является 900 нм, а для случая использования подложек сапфира в работе [142] – 190 нм. Учитывая эти обстоятельства и результаты, представленные в таблице 4.3, можно предположить, что для AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалась явная тенденция к уменьшению механических напряжений сжимающего типа до нулевых значений и их последующий переход в растягивающие при дальнейшем увеличении толщины пленки свыше 50 нм.

### 4.3.3 Влияние количества циклов осаждения метода PEALD на степень кристалличности пленок AlN, выращенных на подложках сапфира

Для анализа степени кристалличности пленок нитрида алюминия на подложках сапфира, а также для определения величины плотности винтовых дислокаций, были проведены исследования методом кривых качания. Полученные  $\Delta\omega$ -сканы измерены для кристаллографического рефлекса (0002) и представлены на рисунке 4.12 (R-кривая). R-кривые всех образцов по форме и виду были схожи и представляли собой сумму двух кривых: широкая кривая (W-пик) с низкой интенсивностью ( $I_W$ ) и узкая симметричная кривая (N-пик) высокой интенсивности ( $I_N$ ). При этом R-кривые пленок, выращенных при 200, 300 и 450 циклах осаждения, удалось описать разложением по функции Гаусса, тогда как для самых толстых образцов (500 циклов) наилучшая аппроксимация наблюдалась в случаях разложения по функции Лоренца. Данное обстоятельство дополнительным образом может свидетельствовать в пользу увеличения кристалличности пленок с повышением их толщины.

Принимая во внимание, что природа N-пика связана с дифракцией рентгеновских лучей от плоскости (0002), можно утверждать, что значение его  $\text{FWHM}_N$  характеризует степень структурного совершенства кристаллитов в пленках. Проведенные исследования показали, что величина FWHM для всех образцов составила порядка  $0,045^\circ \pm 0,002^\circ$  ( $162 \pm 7$  арксек). Эти значения сопоставимы с FWHM R-кривой. Следовательно, выращенные пленки можно классифицировать как «с-ориентированные». Этот результат хорошо согласуется с работой [200], в которой однако сообщается, что пленки выращивались с применением источника индуктивно-связанной плазмы, и, помимо этого, в каждом цикле осаждения проводилась дополнительная стадия обработки в плазме Ar, без которой слои AlN обладали аморфной структурой. В более ранних работах Nepal и др. [205] сообщали, что ориентированные пленки AlN были получены на сапфировых подложках с подслоем GaN при  $500^\circ\text{C}$ , минимальное значение FWHM для которого составило 670 арксек.

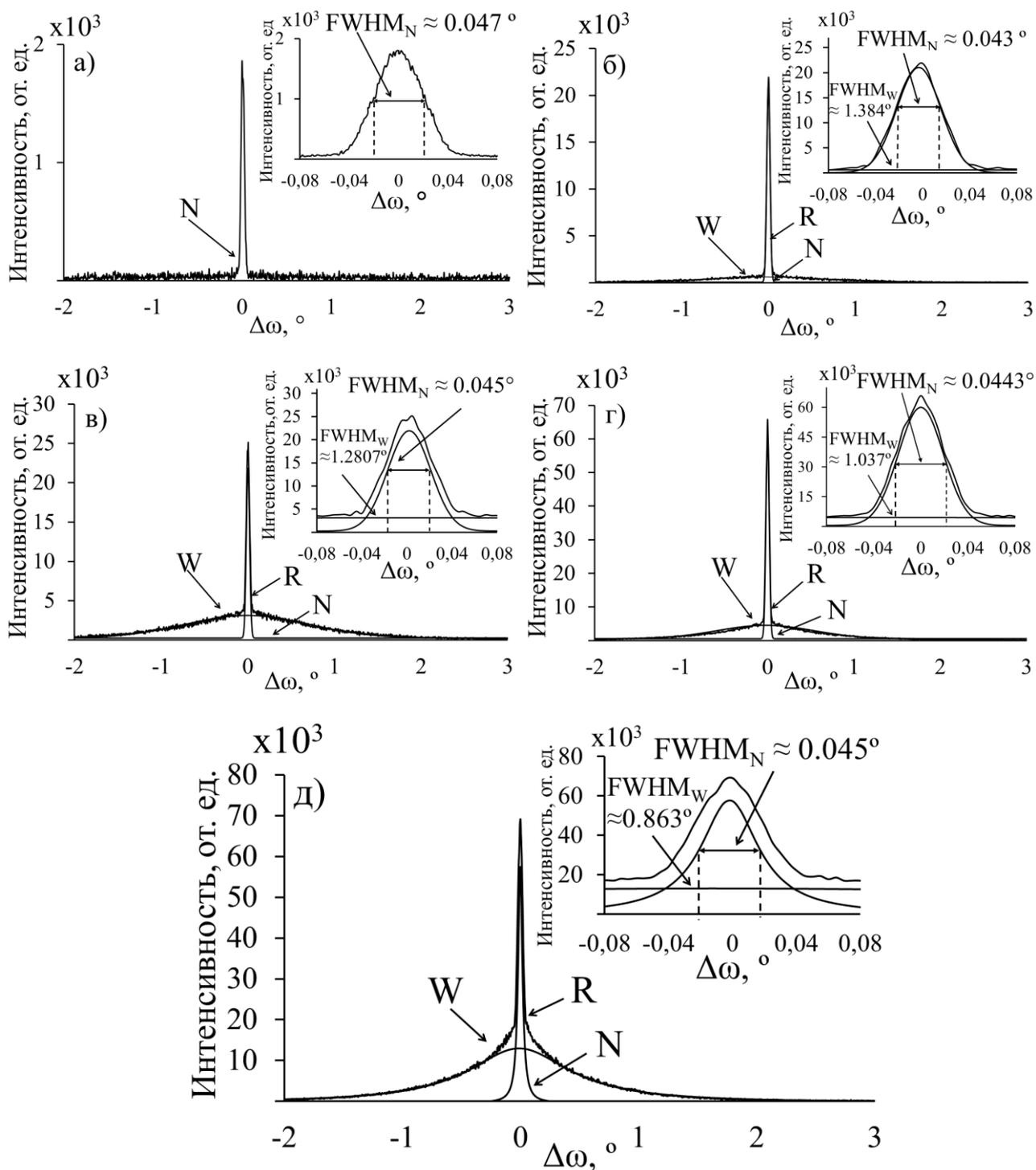


Рисунок 4.12 – Кривые качания экспериментальных образцов AlN/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенных при различном количестве циклов осаждения: а) 80, б) 200, в) 300, г) 450, д) 500

Природа W-пика обусловлена диффузионным рассеянием рентгеновского излучения [232,233,236]. Появление его связано с качеством границы раздела пленка/подложка [137], диаметром кристаллитов, наличием

пор или дислокаций винтового и краевого типа, возникающих вследствие наклона (tilt) и вращения (twist) кристаллитов относительно направления [0001] [232].

На основании мозаичной модели, предложенной в [237], были проведены расчеты значений плотности винтовых дислокаций (таблица 4.5). Для расчета использовалось соотношение:

$$\rho = \frac{\alpha_{tilt}^2}{4.35 \cdot b_c^2} \quad (4.5)$$

где  $\rho$  – плотность дислокаций,  $\alpha_{tilt}$  – FWHM<sub>w</sub> области диффузионного рассеяния,  $b_c$  – вектор Бюргерса <0001> параллельный с-оси ( $b_c = 0,4982$  нм).

Таблица 4.5. Характеристика AlN на подложках сапфира методом кривых качания

Количество циклов	80	200	300	450	500
FWHM <sub>w</sub>	-	1,38	1,28	1,03	0,86
$\rho \cdot 10^{14}, \text{cm}^{-2}$	-	1,8	1,55	1,017	0,7
$I_N/I_w$	-	21	7,09	3,8	1,8

На основании проведенных исследований образцов методами рентгеноструктурного анализа можно сделать заключение, что с увеличением толщины в пленках AlN плотности дефектов снижаются, что хорошо согласуется с результатами, представленными в работах [151,168].

#### 4.3.4 Влияние количества циклов осаждения на морфологию пленок AlN

Результаты АСМ-исследований морфологии поверхности пленок AlN на подложках сапфира представлены на рисунке 4.13 (а-д). Результаты АСМ и РЭМ анализа поверхности пленок AlN на подложках кремния приведены на рисунке 4.14.

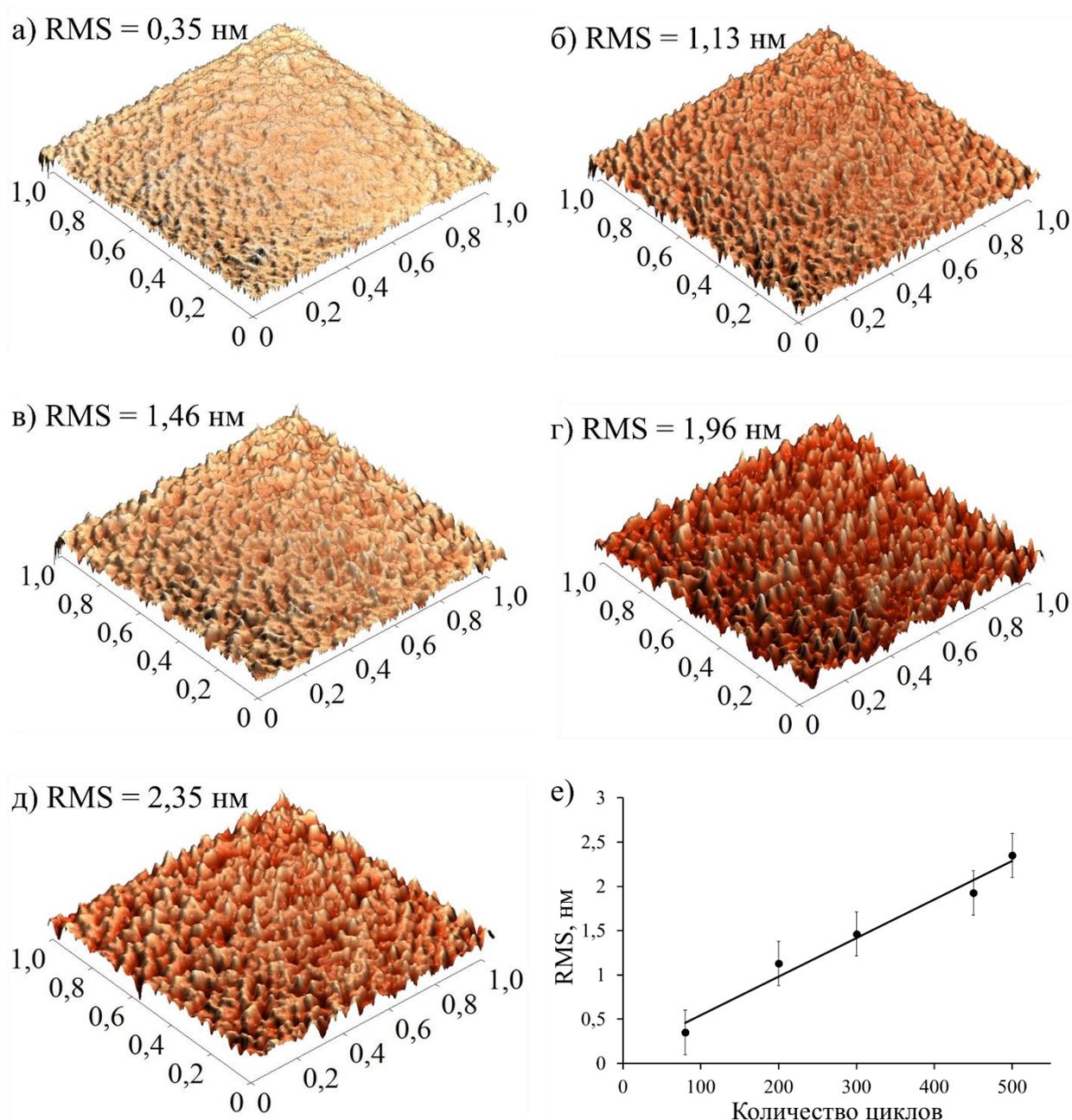


Рисунок 4.13 – АСМ-сканы морфологии поверхности пленок нитрида алюминия на сапфире при различном количестве циклов: а) 80; б) 200; в) 300; г) 450; д) 500; е) зависимость RMS пленок AlN от количества циклов

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (рисунки 4.13е и 4.14д), увеличение толщины покрытия приводило к линейному возрастанию средних значений RMS, что хорошо согласуется с результатами, представленными в работах [137,141,191] для пленок AlN на подложках сапфира, и в работах [136,138,211,234] на подложках кремния.

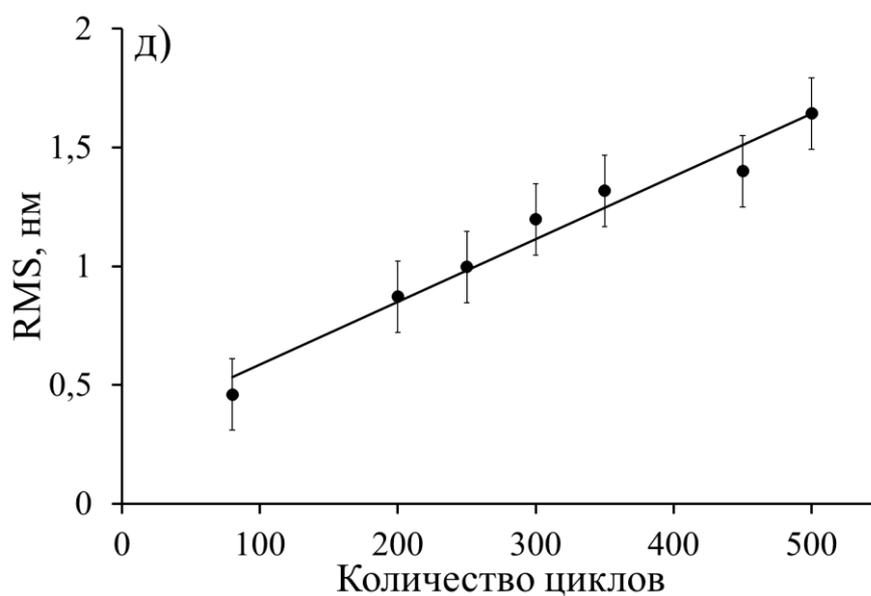
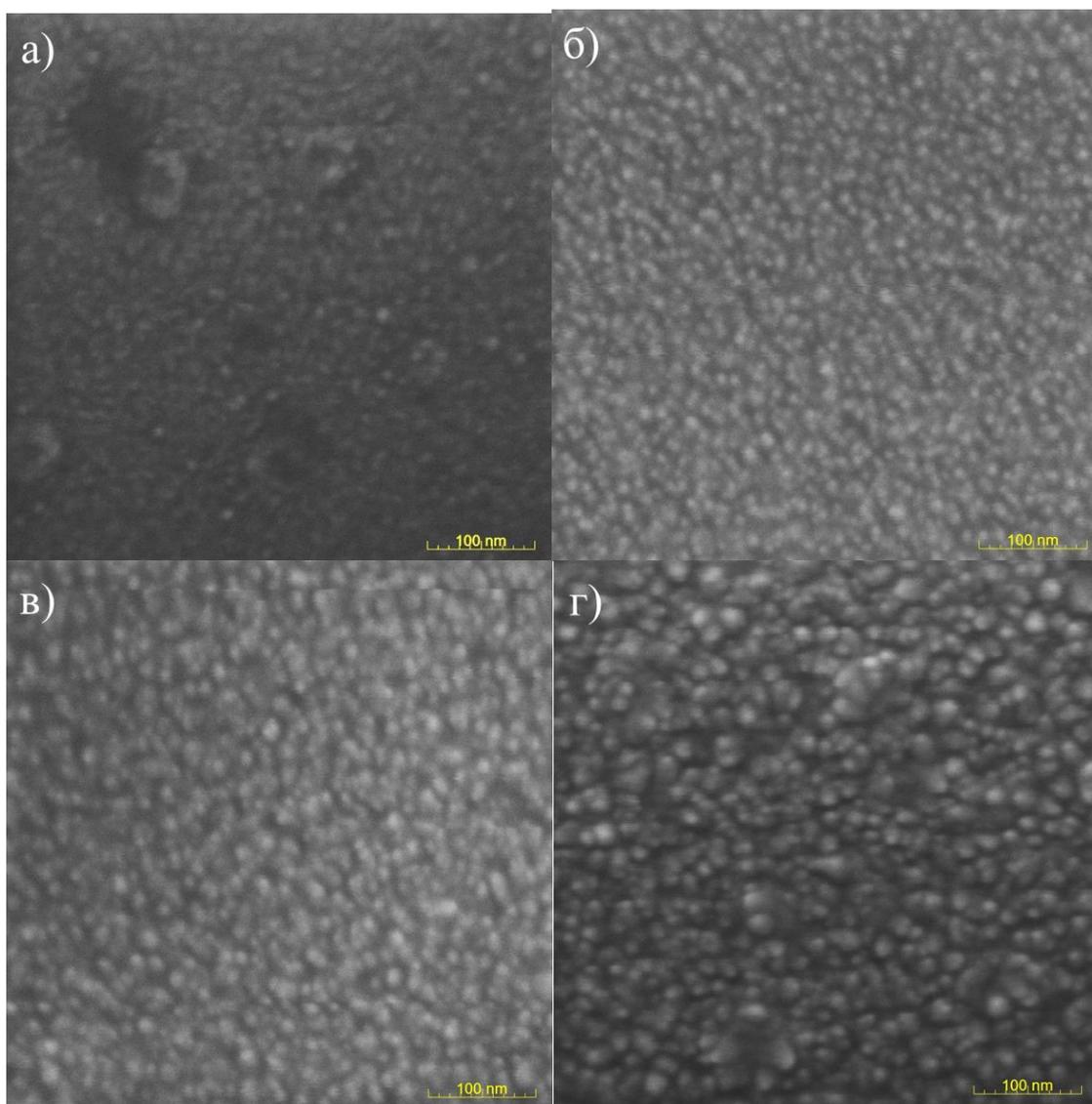


Рисунок 4.14 – РЭМ микрофотографии поверхности пленок нитрида алюминия на кремнии при различном количестве циклов: а) 200; б) 250; в) 350; г) 500; д) зависимость RMS пленок AlN от количества циклов

Следует отметить, что в случае изменения режимов PEALD (при  $\tau_{PE} < 10$  с и  $T < 210$  °C) были получены образцы пленок AlN с меньшими значениями RMS, которые не зависели от толщины, но данные покрытия имели низкую кристалличность. На  $\Delta\omega$ -сканах этих образцов на подложках сапфира отсутствовали W- и N-пики, а также рефлексы на рентгенограммах, измеренных в геометрии Брэгг-Брентано ( $\theta/2\theta$ -скан). В данных условиях осуществлялся послойный механизм роста, который обеспечивал сохранение топологии поверхности подложки и приводил к образованию аморфных покрытий. Для этих пленок шероховатости были сопоставимы с шероховатостью образцов, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) [23,160,170] (таблица 4.6).

Таблица 4.6. Значения RMS пленок AlN, выращенных различными методами

Метод осаждения	Материал подложки	Температура, °C	RMS, нм	FWHM(0002) R-кривая, °	Ссылка
MOCVD	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	0,11	0,015	[23]
MOCVD	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1150	0,09	0,012	[170]
MOCVD	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1215	0,181	0,003	[160]
MOCVD	Si(111)	1390	1,6	0,17	[172]
MBE	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	830	0,51	0,12	[152]
MBE	Si(111)	930	0,85	0,75	[115]
PEMBE	Si(111)	800–850	0,3	0,91	[158]
PEMBE	Si(111)	825	3,11	0,41	[159]
RF-MS	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	0,91	0,035	[141]
RF-MS	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0,36	0,5	[137]
DC-MS	Si(100)	400	6,26	0,24	[143]
PEALD	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300 – 400	0,51	–	[191]
PEALD	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	0,35 – 2,35	0,045±0,002	Данная работа
	Si(100) и Si(111)	250	0,5 – 1,6	–	

Сравнительный анализ шероховатости пленок, выращенных различными методами, показывает, что наименьшими значениями шероховатости обладают пленки, выращенные методом MOCVD [23,160,170]. Однако они получены при значительно более высоких температурах осаждения. Методами молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE)

[115,152,158,159], магнетронного распыления (MS) [137,143] и плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) [191] удалось добиться меньшего или соизмеримого значений шероховатости со значениями RMS, полученными в диссертационной работе, но кристалличность пленок в этих случаях была значительно хуже.

Таким образом на основании исследования образцов методом АСМ и РЭМ можно отметить, что при низких температурах процессов осаждения снижение шероховатости сопряжено с уменьшением кристалличности пленок. Это обстоятельство подтверждает результаты, представленные на рисунке 4.5. Вместе с этим, при увеличении толщины покрытия наблюдалось возрастание размеров кристаллитов, что хорошо согласуется с результатами XRD-расчетов (таблицы 4.3 и 4.4) и указывает на островковый механизм зарождения и роста Фольмера-Вебера.

#### 4.3.5 Обсуждение механизмов зарождения и роста тонких пленок нитрида алюминия на подложках сапфира и кремния методом PEALD

В рамках данной диссертационной работы были получены с-ориентированные пленки нитрида алюминия на подложках сапфира (рисунки 4.3, 4.9 и 4.12), для которых ширина на половине интенсивности кривой качания основного кристаллографического рефлекса (0002) составила  $0,045^{\circ} \pm 0,002^{\circ}$  ( $162 \pm 7$  арксек). На основании сравнительного анализа данных, представленных в таблице 4.6, можно отметить, что в настоящее время существует возможность синтеза пленок нитрида алюминия с более высокой степенью кристалличности методами химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) [23,160,170]. Однако, как правило, достигнуть высокого качества выращиваемых слоев удалось только при осуществлении высокотемпературного синтеза ( $T > 1150^{\circ}\text{C}$ ). В работе [141] методом ВЧ-магнетронного распыления (RF-MS) при более низкой температуре процесса  $T = 600^{\circ}\text{C}$  также сообщается об успехах осаждения слоев AlN, для которых

FWHM (0002) кривой качания составила  $0,035^\circ$ , но достигнуто это было только при мощности ВЧ-источника 3000 Вт. Во всех же остальных из рассмотренных случаев выращивания методами физического осаждения [115,137,143,152,158,159] не удавалось получить пленки AlN соизмеримого или лучшего качества по сравнению с пленками на подложках сапфира, синтезированными в рамках диссертационного исследования. На основании этого можно утверждать, что покрытия AlN, полученные методом PEALD с источником ёмкостно-связанной плазмы, по степени кристалличности и совершенства структуры занимают промежуточное место между пленками, выращиваемыми физическими и химическими способами осаждения.

Отличительным признаком атомно-слоевого осаждения является реализация послойного роста пленки в режиме самоограничения. Образующееся при послойном режиме роста покрытие должно повторять морфологию подложки, а RMS поверхности не должен изменяться. Проведенные исследования показывают, что в режиме самоограниченного роста с увеличением толщины с-ориентированных пленок AlN шероховатость поверхности увеличивается. Сам факт повышения значений RMS, наблюдаемый в проведенных исследованиях данной диссертационной работы, указывает на роль процессов поверхностной диффузии в формировании кристаллической пленки. Несмотря на то, что рост пленок осуществлялся при низких температурах, эти диффузионные процессы могли протекать на стадиях плазменной экспозиции и активироваться плазмой. В этом случае хемосорбированные реакционные группы  $\text{Al}(\text{CH}_3)_n$ , где  $0 < n < 3$ , плотность которых самоограничена условиями протекания стадии обработки подложки в парах ТМА и последующей стадией продувки реактора, при взаимодействии с плазмой газовой смеси азота и водорода образовывали атомы, молекулы и радикалы, обладающие энергией, достаточной для поверхностной диффузии. Вероятнее всего, именно эти процессы ответственны за образование зародышей (нанокристаллитов) нитрида алюминия. В пользу данного

предположения говорит тот факт, что уменьшение длительности плазменной экспозиции приводило к образованию аморфных и более гладких покрытий.

В случае использования подложек сапфира при толщине покрытия  $h < 15$  нм кристаллиты AlN имели малые размеры и, вероятно, не образовывали сплошной пленки. Как видно на рисунке 4.12а для пленки AlN, полученной при 80 циклах осаждения,  $FWHM_W$  области диффузионного рассеяния (W-кривой) точно не определена на выбранном диапазоне и, по всей видимости, принимает наибольшее значение. Появление высоких значений механических напряжений ( $\sigma$ ) сопряжено с рассогласованием структуры кристаллических решеток нитрида алюминия и сапфира. В этом случае наличие N-кривой и малые значения  $FWHM_N$  свидетельствуют о существовании наноразмерных островков, ориентированных вдоль направления [0001]. Основываясь на этих результатах, можно сделать вывод, что при толщине пленки  $h < 15$  нм доля площади соприкосновения островков с поверхностью подложки и атмосферой превосходила площадь непосредственного контакта островков между собой.

При увеличении толщины покрытия свыше  $h > 15$  нм наблюдалось уменьшение значений  $FWHM_W$  W – кривой (таблица 4.5) и возрастание RMS поверхности (рисунок 4.13). Это свидетельствует об увеличении размера кристаллитов в несколько раз и снижении плотности дислокацией вследствие срастания островков. При толщинах более 15 нм можно говорить о формировании сплошного слоя.

В рамках данного исследования достижение толщины покрытия 45 – 50 нм характеризовалось минимальными значениями напряженности структуры, максимальными размерами кристаллитов и значений шероховатости. Учитывая постоянное снижение величины отношений интенсивностей  $I_N/I_W$  N-кривой и W-кривой (таблица 4.5) и постепенное их слияние (рисунок 4.12д), а также результаты эллипсометрии (рисунок 4.8а), при дальнейшем повышении толщины покрытия следует ожидать еще

большее уменьшение внутренних механических напряжений ( $\sigma$ ) и плотностей дефектов в пленках.

В случае использования подложек монокристаллического кремния при толщине покрытия  $h < 25$  нм не было обнаружено отражения рентгеновского излучения от кристаллографических плоскостей (0002) (рисунок 4.11). Это обстоятельство не позволило определить размеры кристаллитов и судить о наличии механических напряжений в столь тонких пленках. Однако, учитывая результаты АСМ и РЭМ исследований, а также сам факт отсутствия преимущественной кристаллографической ориентации на  $\theta/2\theta$  и  $\omega/2\theta$  сканах при малых толщинах может свидетельствовать об образовании на начальных этапах роста рентгеноаморфных пленок с низкой долей хаотически расположенных нанокристаллитов.

Дальнейшее увеличение толщины слоя свыше 30 нм приводило к появлению и возрастанию интенсивностей всех кристаллографических рефлексов на  $\theta/2\theta$  и  $\omega/2\theta$  сканах. Согласно [226], наличие островков с разной ориентацией является доказательством образования покрытий со «столбчатой» структурой. В пользу этого предположения также могут служить результаты расчетов размеров кристаллитов (таблица 4.4), которые показали, что кристаллиты в пленках AlN/Si далеки от сферической формы, так как в отличие от AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> их размеры были на 3 – 4 порядка ниже толщины выращиваемых слоев. Это подтверждается в работах [137,195], в которых показано, что для «столбчатой» микроструктуры характерно отсутствие сферической формы зерен [137] и меньшие размеры кристаллитов. Кроме того, подтверждением предположения о «столбчатой» структуре пленок AlN, выращенных на подложках кремния, является тот факт, что на  $\theta/2\theta$  и  $\omega/2\theta$  сканах был наиболее интенсивным только рефлекс (0002). Если учесть, что для с-ориентированных пленок AlN на  $\omega/2\theta$  сканах рефлексы (0002) отсутствуют, то можно утверждать, что на подложках кремния были получены слои со «столбчатой» микроструктурой. Важно отметить,

«столбчатая» структура предполагает осуществление островкового механизма процесса зарождения и роста.

Согласно результатам расчетов, приведенных в таблице 4.4, при дальнейшем увеличении толщины пленок AlN до 40 – 50 нм не наблюдалось существенных изменений величины внутренних механических напряжений. Это обстоятельство является основанием для утверждения, что в пределах полученных значений толщины пленок AlN на подложках кремния были сформированы мелкозернистые нанокристаллические слои без четко выраженной ориентации. Основываясь на результатах работы [234], в которой авторы сообщают о переходе островкового механизма в послойный и получении сплошной пленки AlN на подложках кремния только при достижении толщины порядка 120 нм, можно предположить, что дальнейшее увеличение толщины слоя более 50 нм может привести к релаксации механических напряжений.

#### 4.4 Моделирование процессов зарождения пленок нитрида алюминия на подложках монокристаллического кремния

С целью исследования термодинамики формирования пленок нитрида алюминия в режиме самоограничения было проведено моделирование процессов зарождения слоев AlN с алюминиевой или азотной гранями. Для этого на подложке монокристаллического кремния (1×2 элементарной ячейки) были построены модели зародышей AlN с Al-гранью и N-гранью в направлении [0001]AlN/[001]Si (рисунки 4.15 и 4.16).

Построение моделей осуществлялось с использованием среды HyperChem. Свободные связи для стабильности структуры были закрыты атомами водорода. При этом важно отметить, что моделирование зародышей AlN было произведено для идеального случая, при котором плазменная обработка подложек в газовой смеси N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> приводила к образованию на поверхности либо Si-H связи (рисунок 4.15), либо Si-N-H связей (рисунок

4.16). Влиянием естественного оксида, существующего на поверхности подложки кремния, пренебрегали.

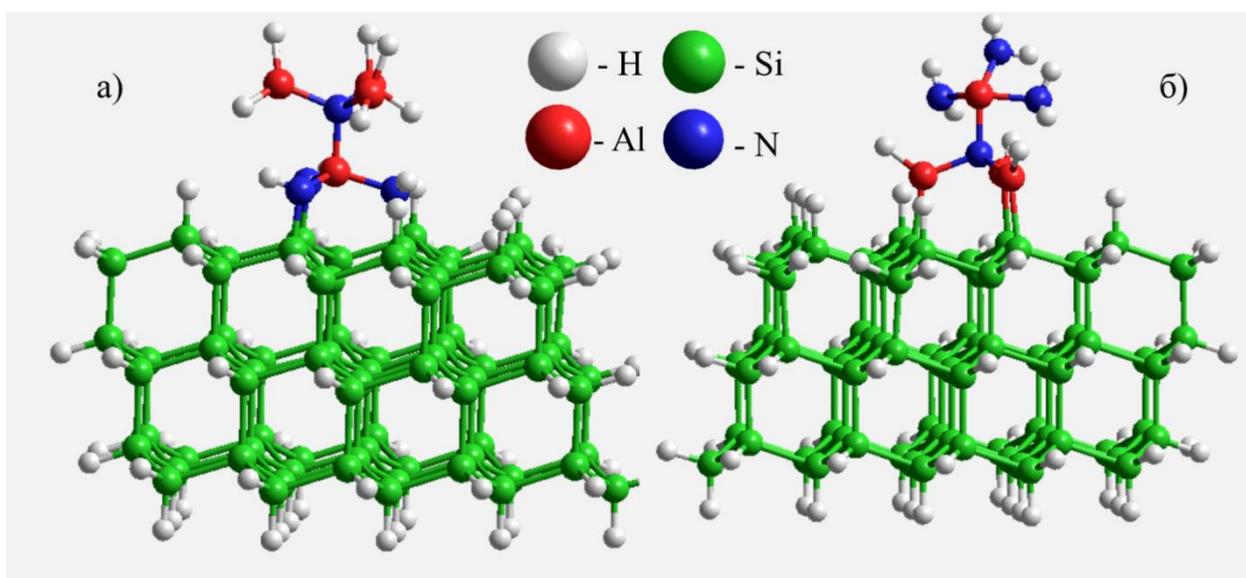


Рисунок 4.15 – Модели зародышей AlN: с а) Al-гранью и б) N-гранью на подложках гидрогенизированного кремния (Si-H)

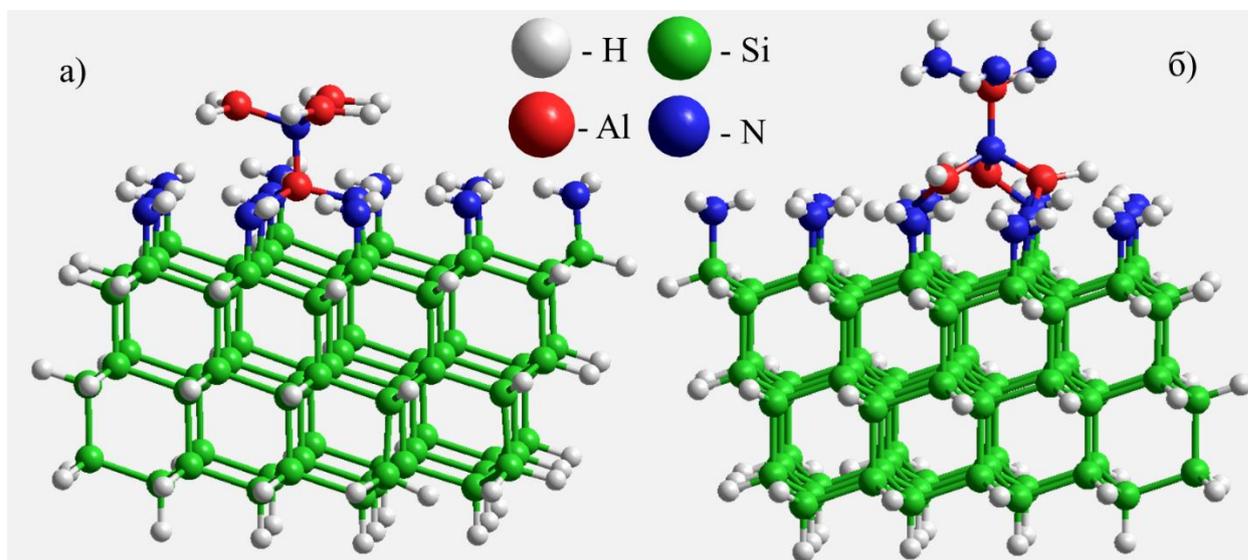


Рисунок 4.16 – Модели зародышей AlN: с а) Al-гранью и б) N-гранью на подложках нитро-гидрогенизированного кремния (Si-N-H)

Как утверждают авторы работы [238], зародыши AlN могут располагаться в двух позициях (рисунок 4.17): 1 – позиция в узле решетки; 2 – позиция в междоузлии решетки. Исходя из этих представлений, построение

моделей зародышей и расчет энергий образования для обоих случаев (рисунки 4.15 и 4.16) осуществлялся для каждой грани в двух позициях. Обозначениями 1' и 2' на рисунке 4.17 отмечены тетрагональные позиции атомов, с которыми зародыши AlN образовывали связи при их расположении соответственно в узле или междуузлии решетки кремния.

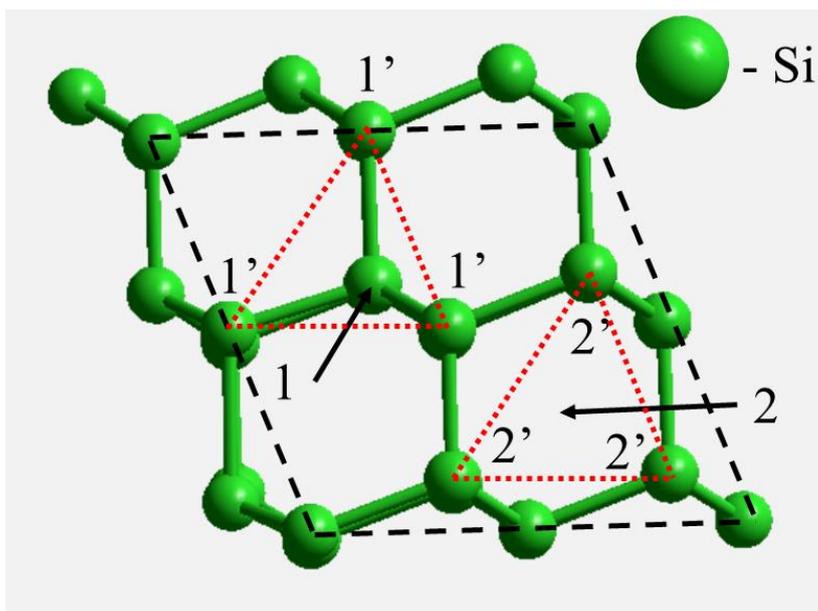
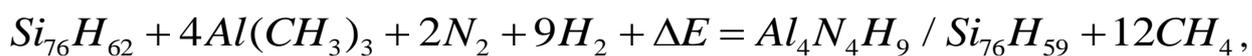


Рисунок 4.17 – Модель подложки монокристаллического кремния (вид сверху): 1 – позиция зародыша AlN в узле решетки Si; 2 – позиция зародыша AlN в междузлии решетки Si

Численные расчеты реализованы с использованием интегрированной программной среды для расчетов электронных структур и моделирования материалов на наноуровне Quantum Espresso. Вычисления функционала электронной плотности были основаны на численном решении уравнения Кона-Шэма [239] с базисом функции плоской волны в приближении LDA (Local-density approximations). Расчет проводился методом самосогласованного поля.

1. В случае осаждения тонких пленок нитрида алюминия на подложках гидрогенизированного кремния (рисунок 4.15) образование Al- и N-граней может быть описано следующим уравнением химической реакции:



где  $E(Si_{76}H_{62}) = -1,458 \cdot 10^{-15}$  Дж – энергия участка подложки Si-H ( $1 \times 2$ ),  $E(TMA) = -1,066 \cdot 10^{-16}$  Дж – энергия TMA,  $E(N_2) = -8,602 \cdot 10^{-17}$  Дж – энергия молекулы азота,  $E(H_2) = -5,031 \cdot 10^{-18}$  Дж – энергия молекулы водорода,  $E(CH_4) = -3,52 \cdot 10^{-17}$  Дж – энергия молекулы побочного продукта плазмохимической реакции.

Энергия протекания химической реакции ( $\Delta E$ ) рассчитывалась как разность энергий продуктов и исходных компонентов:

$$\Delta E = E(\text{прод}) - E(\text{исход}) \quad (5).$$

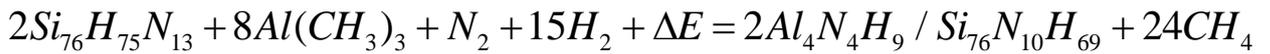
В таблице 4.7 представлены значения энергий образования Al- и N-граней в различных позициях для случая моделирования AlN/Si-H, а также рассчитанные значения  $\Delta E$  плазмохимических реакций.

Таблица 4.7. Результаты моделирования и расчета для случая AlN/Si-H

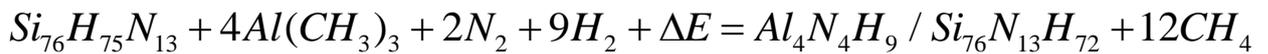
Соединение		Энергия образования, Дж	$\Delta E$ , Дж
Позиция 1 (узел)	Al-грань	$-1,6850 \cdot 10^{-15}$	$-5,81 \cdot 10^{-18}$
	N-грань	$-1,6844 \cdot 10^{-15}$	$-5,25 \cdot 10^{-18}$
Позиция 2 (междоузлие)	Al-грань	$-1,6824 \cdot 10^{-15}$	$-3,15 \cdot 10^{-18}$
	N-грань	$-1,6829 \cdot 10^{-15}$	$-3,63 \cdot 10^{-18}$

Как видно из таблицы 4.7 в случае получения пленок AlN на подложках Si-H в каждой из позиции Al- и N-границы находятся в одинаковых энергетических состояниях. Однако, согласно принципу наименьшей энергии, при расположении зародыша AlN в узле решетки более энергетически выгодным является формирование Al-границы, в то время как преимущественное образование N-границы происходит при зарождении в междоузельных позициях.

2. При моделировании процесса осаждения пленок AlN на подложках нитро-гидрогенизированного кремния (рисунок 4.16а) образование Al-границы может быть описано, как:



Осаждение пленок AlN/Si-N-H с образованием N-границ (рисунок 4.16б) можно представить, как:



где  $E(Si_{76}H_{75}N_{13}) = -2,06 \cdot 10^{-15}$  Дж – энергия участка подложки Si-N-H (1×2). Энергия, необходимая для осуществления химических реакций ( $\Delta E$ ), рассчитывалась по формуле (5). Результаты, полученные при моделировании процессов осаждения зародышей AlN на нитро-гидрогенизированной подложке кремния, приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8. Результаты моделирования и расчета для случая AlN/Si-N-H

Соединение		Энергия образования, Дж	$\Delta E$ , Дж
Позиция 1 (узел)	Al-грань	$-2,1419 \cdot 10^{-15}$	$1,55 \cdot 10^{-18}$
	N-грань	$-2,28 \cdot 10^{-15}$	$-0,809 \cdot 10^{-18}$
Позиция 2 (междуузلية)	Al-грань	$-2,1446 \cdot 10^{-15}$	$-3,69 \cdot 10^{-18}$
	N-грань	$-2,2795 \cdot 10^{-15}$	$-0,225 \cdot 10^{-18}$

Согласно проведенным расчетам (таблица 4.8), обнаружено, что при расположении зародышей в междуузельных позициях термодинамически стабильным является образование кристаллитов с Al-гранью. С другой стороны, полученное для узловых позиций положительное значение энергии Al-границ ( $\Delta E = 1,55 \cdot 10^{-18}$  Дж) свидетельствует об ее метастабильном состоянии. В этом случае энергетически более выгодным представляется формирование зародышей с N-гранью.

На основании проведенных исследований показано, что образование зародышей с Al- и N-гранями осаждаемой пленки AlN представляет собой конкурирующий процесс. Это обстоятельство хорошо согласуется с

результатами, представленными на рисунке 4.11, и подтверждает предположение о том, что на начальных этапах зарождения пленки AlN/Si представляют собой рентгеноаморфные покрытия с хаотически расположенными кристаллитами. Формирование в узловых и междоузельных позициях подложки термодинамически стабильных зародышей с разными гранями исключает срастание нанокристаллитов. На основании этого можно предположить, что процессы зарождения и роста пленок нитрида алюминия на подложках кремния могут быть описаны конкурирующими механизмами репликации и модификации структуры, предложенными в работах [240–242]. Сущность этих механизмов при росте пленки заключается в формировании каждого слоя путем образования зародышей, содержащих ограниченное количество атомов. Для случая нитрида алюминия в направлении роста [0001] такие зародыши ( $Al_4N_4$ ) способны реплицировать (повторять) или же модифицировать (изменять) структуру последующего слоя по сравнению с предыдущим.

В рамках данной диссертационной работы не было проведено моделирования процессов образования зародышей на подложках сапфира. Однако, основываясь на результатах XRD-анализа (таблицы 4.3, 4.5), можно предположить, что в случае AlN/ $Al_2O_3$  зарождение пленки на начальных этапах роста также представляет собой конкурирующий процесс образования Al- и N-граней, о чем свидетельствует высокая плотность прорастающих дислокаций (таблица 4.5). Это обстоятельство хорошо согласуется с результатами моделирования процессов AlN/ $Al_2O_3$ , представленными в работе [238], согласно которым энергия формирования зародышей Al- и N-граней принимает схожие значения. При этом наблюдаемое с увеличением количества циклов осаждения снижение внутренних механических напряжений структуры и плотности дефектов (таблица 4.5) указывает на срастание нанокристаллитов, что свидетельствует о доминировании зародышей с одним из типов граней при дальнейшем увеличении толщины покрытия. Возможной причиной этого может являться тот факт, что

плазменная обработка подложек сапфира в газовой смеси  $N_2/H_2$  приводила к образованию на поверхности переходных слоев  $Al_x-O_y-N_z$  [132,243], наличие которых увеличивало плотность центров зарождения и кристаллизации в отличие от случаев использования подложек кремния. Согласно работе [243], отсутствие  $Al_x-O_y-N_z$  способствовало возникновению отклонений роста нанокристаллитов AlN от направления  $[0001]$ . В условиях конкурирующего роста Al- и N-граней наиболее вероятно, что именно отсутствие или наличие слоев  $Al_x-O_y-N_z$  соответственно служило причиной осаждения мелкозернистых нанокристаллических пленок без четко выраженной ориентации на подложках кремния и «с-ориентированных» покрытий на подложках сапфира. При этом важно отметить, что детальное изучение механизмов образования Al- и N- граней пленок нитрида алюминия в режиме самоограниченного роста представляют собой отдельную научную задачу, выходящую за рамки данного диссертационного исследования.

#### 4.5 Выводы к четвертой главе

На основании представленных в четвертой главе результатов исследований установлено:

1) В режиме самоограничения кристаллические пленки нитрида алюминия с гексагональной структурой типа вюртцит на подложках кремния и сапфира синтезируются методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения при температурах процесса свыше  $210\text{ }^\circ\text{C}$ . Причем, на основании результатов XRD-анализа показано, что с увеличением температуры реактора микроструктура пленок изменялась от аморфной к кристаллической. При этом степень кристалличности пленок нитрида алюминия, выращенных на подложках сапфира, выше, чем у пленок, полученных на подложках кремния.

2) На подложках сапфира в режиме самоограничения метода PEALD синтезируются «с-ориентированные» пленки нитрида алюминия, для которых ширина на половине интенсивности кривых качания кристаллографического

рефлекса (0002) составляет  $0,045^{\circ} \pm 0,002^{\circ}$  ( $162 \pm 7$  арксек). В случае же использования подложек кремния осаждаются поликристаллические пленки AlN без четко выраженной ориентации, которые можно классифицировать как зернистые нанокристаллические покрытия.

3) Увеличение значений средней квадратичной шероховатости поверхности пленок нитрида алюминия сопряжено с повышением кристалличности структуры. При этом показано, что методом PEALD удается синтезировать равномерные и однородные покрытия AlN на подложках различной геометрической формы и размера.

4) С увеличением толщины пленок нитрида алюминия независимо от выбора подложки (Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) степень кристалличности, шероховатость поверхности и размер кристаллитов увеличиваются. При этом для AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ростом толщины характерно снижение внутренних механических напряжений структуры и плотности прорастающих дислокаций.

5) Формирование кристаллических пленок нитрида алюминия в режиме самоограничения методом PEALD осуществляется по островковому механизму Фольмера-Вебера. Об этом свидетельствует тот факт, что с увеличением толщины покрытия линейно увеличиваются значения шероховатости и размеров кристаллитов, что указывает на непосредственную роль процессов поверхностной диффузии. Данные диффузионные процессы протекают на стадии плазменной экспозиции и ответственны за образование нанокристаллитов нитрида алюминия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании экспериментальных исследований зависимости скорости роста, структуры и состава пленок нитрида алюминия от условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения определен режим самоограничения процесса роста для реакторов с источником ёмкостно-связанной плазмы. Для диапазона температур от 150 до 280 °С данный режим, обеспечивающий полное химическое превращение хемосорбированных реакционных групп ТМА в слои нитрида алюминия, реализуется при следующих длительностях стадий: подача ТМА  $\tau_{\text{ТМА}} = 50$  мс; продувка после подачи ТМА  $\tau_{\text{purТМА}} \geq 20$  с; плазменная экспозиция  $\tau_{\text{PE}} \geq 20$  с; продувка после плазменной экспозиции  $\tau_{\text{purPE}} = 10$  с; и при следующих условиях осаждения: состав газов плазмообразующей смеси  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 20/80$  см<sup>3</sup>/мин, потоки азота в камеру реактора и непосредственно в сам реактор  $R(k) = 200$  см<sup>3</sup>/мин,  $R(r) = 300$  см<sup>3</sup>/мин, мощность ВЧ-источника плазмы  $W = 200$  Вт.

2. Установлено, что в режиме самоограничения с использованием в качестве источника алюминия ТМА скорость роста пленок AlN составляет порядка  $0,105 \pm 0,015$  нм/цикл. При этом с повышением кристалличности покрытий скорость роста уменьшается.

3. Показано, что в режиме самоограничения кристаллические пленки нитрида алюминия образуются при температурах процесса осаждения более 210 °С. С увеличением температуры процесса кристалличность повышается. При этом кристалличность пленок нитрида алюминия, выращенных на подложках сапфира, выше, чем у пленок, полученных на подложках кремния. Пленки AlN на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> классифицируются как «с-ориентированные» покрытия, для которых ширина кривой качания на половине интенсивности составляет  $162 \pm 7$  арксек. Слои AlN, выращенные на подложках Si, не имеют четко выраженной ориентации и могут быть классифицированы как мелкозернистые нанокристаллические покрытия.

4. Установлено, что в режиме самоограничения при фиксированной температуре процесса осаждения на микроструктуру выращиваемых покрытий AlN критическое влияние оказывает длительность стадии плазменной экспозиции, с повышением которой кристалличность пленок увеличивается.

5. Обнаружено, что при увеличении толщины покрытия AlN независимо от выбора материала подложки (Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) происходит повышение кристалличности, оптической плотности материала, шероховатости поверхности и размеров кристаллитов. Наряду с этим, для гетероэпитаксиальных пленок AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается снижение величин внутренних механических напряжений и плотности дислокаций.

6. В режиме самоограничения доминирующим механизмом зарождения и роста кристаллических пленок нитрида алюминия при их выращивании методом PEALD с источником ёмкостно-связанной плазмы является островковый механизм Фольмера-Вебера.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Claudel Arnaud. Elaboration et caracterisation de couches de nitrure d'aluminium AlN par CVD haute temperature en chimie chloree. 2009. 202 p.
2. Xia Q., Xia H., Ruoff A.L. Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73, № 12. P. 8198 – 8200.
3. Christensen N.E., Gorczyca I. Calculated structural phase transitions of aluminum nitride under pressure // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, № 8. P. 4307 – 4314.
4. AlN Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” / Springer Materials [Electronic resource] // URL: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0313886](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0313886). (дата обращения 01.12.2019).
5. Bernardini F., Fiorentini V., Vanderbilt D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 1997. Vol. 56, № 16. P. R10024 – R10027.
6. Zhang J.X. et al. Growth of AlN films on Si (100) and Si (111) substrates by reactive magnetron sputtering // Surf. Coatings Technol. 2005. Vol. 198, № 1-3 SPEC. ISS. P. 68 – 73.
7. AlN Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” / SpringerMaterials [Electronic resource] // URL: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1521717](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1521717). (дата обращения 01.12.2019).
8. Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” / SpringerMaterials [Electronic resource] // URL: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0530414](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0530414). (дата обращения 01.12.2019).
9. Ambacher O. Growth and applications of group III-nitrides // J. Phys. D. Appl. Phys. 1998. Vol. 31, № 20. P. 2653 – 2710.

10. Rodriguez-Clemente R. et al. Morphological properties of chemical vapour deposited AlN films // *J. Cryst. Growth*. 1993. Vol. 133. P. 59 – 70.
11. Sun C.J. et al. A crystallographic model of (00·1) aluminum nitride epitaxial thin film growth on (00·1) sapphire substrate // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 75, № 8. P. 3964 – 3967.
12. Xu X.H. et al. Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 388, № 1–2. P. 62 – 67.
13. Chiu K.H. et al. Deposition and characterization of reactive magnetron sputtered aluminum nitride thin films for film bulk acoustic wave resonator // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, № 11. P. 4819 – 4825.
14. Thapa S.B. *Studies of AlN grown by MOVPE for Electronic and Optoelectronic Applications*. 2010. 165 p.
15. Van Bui H. et al. Initial growth, refractive index, and crystallinity of thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition AlN films // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 2015. Vol. 33, № 1. P. 01A111-1 – 01A111-6.
16. Mirpuri C. et al. Low-temperature plasma-assisted growth of optically transparent, highly oriented nanocrystalline AlN // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, № 2. P. 024312-1 – 024312-8.
17. Kar J.P., Bose G., Tuli S. A study on the interface and bulk charge density of AlN films with sputtering pressure // *Vacuum*. 2006. Vol. 81, № 4. P. 494 – 498.
18. Sánchez G. et al. Microstructure and mechanical properties of AlN films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44, № 22. P. 6125 – 6134.
19. Faria F.A. et al. Low temperature AlN growth by MBE and its application in HEMTs // *J. Cryst. Growth*. Elsevier, 2015. Vol. 425. P. 133 – 137.
20. Riuttanen L. *Thermal Annealing of AlN Thin Films Fabricated by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for GaN Epitaxy*. 2010. 56 p.

21. Lei W. et al. One-step synthesis of the pine-shaped nanostructure of aluminum nitride and its photoluminescence properties // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, № 35. P. 13353 – 13358.
22. Yim W.M. et al. Epitaxially grown AlN and its optical band gap // *J. Appl. Phys.* 1973. Vol. 44, № 1. P. 292 – 296.
23. Yan J. et al. High quality AlGa<sub>0.1</sub>N grown on a high temperature AlN template by MOCVD // *J. Semicond.* 2009. Vol. 30, № 10. P. 103001-1 – 103001-4.
24. Wu J., Walukiewicz W. Band gaps of InN and group III nitride alloys // *Superlattices Microstruct.* 2003. Vol. 34, № 1–2. P. 63 – 75.
25. Song X., Fu R., He H. Frequency effects on the dielectric properties of AlN film deposited by radio frequency reactive magnetron sputtering // *Microelectron. Eng. Elsevier B.V.*, 2009. Vol. 86, № 11. P. 2217 – 2221.
26. Perng Y.C., Kim T., Chang J.P. Effect of residual H<sub>2</sub>O on epitaxial AlN film growth on 4H-SiC by alternating doses of TMA and NH<sub>3</sub> // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 314. P. 1047 – 1052.
27. Karch K., Bechstedt F. Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1997. Vol. 56, № 12. P. 7404 – 7415.
28. Sahu T., Nayak S.K., Acharya R.N. Diamagnetic and dielectric susceptibilities of III-V nitride compound semiconductors // *Phys. B Phys. Condens. Matter.* 1991. Vol. 173, № 3. P. 257 – 264.
29. Taylor K.M., Lenie C. Some Properties of Aluminum Nitride // *J. Electrochem. Soc.* 1960. Vol. 107, № 4. P. 308 – 314.
30. Slack G.A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity // *J. Phys. Chem. Solids.* 1973. Vol. 34. P. 321 – 335.
31. An Z. et al. Electrical properties of AlN thin films prepared by ion beam enhanced deposition // *Surf. Coatings Technol.* 2005. Vol. 196, № 1-3 SPEC. ISS. P. 130 – 134.
32. Zhang J. et al. Bipolar resistive switching properties of AlN films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*,

2014. Vol. 315, № 1. P. 110 – 115.
33. Prinz G.M. et al. Photoluminescence, cathodoluminescence, and reflectance study of AlN layers and AlN single crystals // *Superlattices Microstruct.* 2006. Vol. 40, № 4-6 SPEC. ISS. P. 513 – 518.
  34. Kim S.-M. et al. Nanopatterned aluminum nitride template for high efficiency light-emitting diodes // *Opt. Express.* 2009. Vol. 17, № 17. P. 14791 – 14799.
  35. Hanser D. et al. PVD of AlN nucleation layers for GaN-based LED structures: A cheaper and brighter alternative // 2009 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology, CS MANTECH 2009. 2009. P. 1 – 6.
  36. Ponce F.A., Bour D.P. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices // *Nature.* 1997. Vol. 386, № 6623. P. 351 – 359.
  37. Khan A., Balakrishnan K., Katona T. Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides // *Nat. Photonics.* 2008. Vol. 2, № 2. P. 77 – 84.
  38. Taniyasu Y., Kasu M., Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres // *Nature.* 2006. Vol. 441, № 7091. P. 325 – 328.
  39. Hardy M.T. et al. Group III-nitride lasers: A materials perspective // *Mater. Today.* Elsevier Ltd, 2011. Vol. 14, № 9. P. 408 – 415.
  40. Yin Z., Tang X. A review of energy bandgap engineering in III-V semiconductor alloys for mid-infrared laser applications // *Solid. State. Electron.* 2007. Vol. 51, № 1. P. 6 – 15.
  41. Tsai D.S. et al. Solar-blind photodetectors for harsh electronics // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3. P. 2628-1 – 2628-5.
  42. Sowers A.T. et al. Thin films of aluminum nitride and aluminum gallium nitride for cold cathode applications // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71, № 16. P. 2289 – 2291.
  43. Shi S.C. et al. Field emission from quasi-aligned aluminum nitride nanotips // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87, № 7. P. 073109 – 073112.
  44. Serina F. et al. Pd/AlN/SiC thin-film devices for selective hydrogen sensing //

- Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79, № 20. P. 3350 – 3352.
45. Ivaldi P. et al. 50 nm thick AlN resonant micro-cantilever for gas sensing application // 2010 IEEE International Frequency Control Symposium, FCS 2010. 2010. P. 81 – 84.
  46. Samman A. et al. Platinum-aluminum nitride-silicon carbide diodes as combustible gas sensors // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87, № 6. P. 3101–3107.
  47. Stan G.E. et al. Electric and pyroelectric properties of AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering on Si substrate // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2015. Vol. 353. P. 1195 – 1202.
  48. Slack G.A. et al. The intrinsic thermal conductivity of AlN // J. Phys. Chem. Solids. 1987. Vol. 48, № 7. P. 641 – 647.
  49. Yonenaga I. Thermo-mechanical stability of wide-bandgap semiconductors: High temperature hardness of SiC, AlN, GaN, ZnO and ZnSe // Phys. B Condens. Matter. 2001. Vol. 308–310. P. 1150 – 1152.
  50. Lin J. et al. Nanometer scale chemistry and microstructure of CrN/AlN multilayer films // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2013. Vol. 274. P. 392–396.
  51. Yim W.M., Paff R.J. Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45, № 3. P. 1456 – 1457.
  52. Dodd S.P. et al. Ultrasonic study of the elastic and nonlinear acoustic properties of ceramic aluminum nitride // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36, № 3. P. 723 – 729.
  53. Cleland A.N., Pophristic M., Ferguson I. Single-crystal aluminum nitride nanomechanical resonators // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79, № 13. P. 2070 – 2072.
  54. Dubois M.A., Muralt P. Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74, № 20. P. 3032 – 3034.
  55. Karabalin R.B. et al. Piezoelectric nanoelectromechanical resonators based on aluminum nitride thin films // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95, № 10. P. 103111-1 – 103111-3.

56. Assouar M.B. et al. Synthesis and microstructural characterisation of reactive RF magnetron sputtering AlN films for surface acoustic wave filters // *Diam. Relat. Mater.* 2004. Vol. 13, № 4–8. P. 1111 – 1115.
57. Sahyoun W., Duchamp J.M., Benech P. Acoustic, piezoelectric, and dielectric nonlinearities of AlN in coupled resonator filters for high RF power levels // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2011. Vol. 58, № 10. P. 2162 – 2170.
58. Melo-Máximo L. et al. Deposition of AlN films for acoustic biosensors by deep oscillation magnetron sputtering: effect of bias voltage // *Thin Solid Films.* Elsevier, 2018. Vol. 664. P. 83 – 89.
59. Yang C.-M., Kim S.-K. AlN Epitaxial Film Growth Using MOCVD For a GHz-band FBAR // *J. Korean Phys. Soc.* 2009. Vol. 55, № 3(1). P. 1132 – 1135.
60. Aissa K.A. et al. AlN films deposited by dc magnetron sputtering and high power impulse magnetron sputtering for SAW applications // *J. Phys. D. Appl. Phys.* IOP Publishing, 2015. Vol. 48, № 14. P. 145307-1 – 145307-6.
61. Olivares J. et al. Piezoelectric actuation of microbridges using AlN // *Sensors Actuators, A Phys.* 2005. Vol. 123–124. P. 590 – 595.
62. Trolier-Mckinstry S., Muralt P. Thin film piezoelectrics for MEMS // *J. Electroceramics.* 2004. Vol. 12, № 1–2. P. 7 – 17.
63. Mohammad S.N., Salvador A.A., Morkoç H. Emerging Gallium Nitride Based Devices // *Proc. IEEE.* 1995. Vol. 83, № 10. P. 1306 – 1355.
64. Tonisch K. et al. Piezoelectric properties of polycrystalline AlN thin films for MEMS application // *Sensors Actuators, A Phys.* 2006. Vol. 132, № 2. P. 658 – 663.
65. Gupta N. et al. Influence of residual stress on performance of AlN thin film based piezoelectric MEMS accelerometer structure // *Microsyst. Technol.* Springer Berlin Heidelberg, 2019. Vol. 25, № 10. P. 3959 – 3967.
66. Usman M. et al. Toward the Understanding of Stacked Al-Based High-k Dielectrics for Passivation of 4H-SiC Devices // *J. Electrochem. Soc.* 2011.

Vol. 158, № 1. P. H75 – H79.

67. Bosund M. et al. GaAs surface passivation by plasma-enhanced atomic-layer-deposited aluminum nitride // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 256, № 24. P. 7434 – 7437.
68. Mattila P. et al. Properties of atomic-layer-deposited ultra-thin AlN films on GaAs surfaces // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 314. P. 570 – 574.
69. Xu Y. et al. Initial reaction mechanism of H-passivated Ge surface passivation by atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN // *Thin Solid Films.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 519, № 18. P. 6000 – 6003.
70. Huang S. et al. ALD-grown ultrathin AlN film for passivation of AlGaN/GaN HEMTs // 2012 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology, CS MANTECH 2012. 2012. № 852. P. 1 – 4.
71. Koehler A.D. et al. Investigation of AlGaN/GaN HEMTS passivated by AlN films grown by atomic layer epitaxy // 2013 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology, CS MANTECH 2013. 2013. P. 135 – 138.
72. Shen L. et al. AlGaN/AlN/GaN high-power microwave HEMT // *IEEE Electron Device Lett.* 2001. Vol. 22, № 10. P. 457 – 459.
73. Liu X.Y. et al. AlGaN/GaN MISHEMTs with AlN gate dielectric grown by thermal ALD technique // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. Vol. 10, № 1. P. 4 – 9.
74. Zhao S.X. et al. Impacts of Thermal Atomic Layer-Deposited AlN Passivation Layer on GaN-on-Si High Electron Mobility Transistors // *Nanoscale Res. Lett.* Nanoscale Research Letters, 2016. Vol. 11, № 1. P. 1 – 5.
75. Eom D. et al. Properties of Aluminum Nitride Thin Films Deposited by an Alternate Injection of Trimethylaluminum and Ammonia under Ultraviolet Radiation // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 4. P. 229 – 234.
76. Shahrjerdi D. et al. Fabrication of Self-Aligned Enhancement-Mode In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As MOSFETs With TaN/HfO<sub>2</sub> Gate Stack // *IEEE Electron Device Lett.* 2008. Vol. 29, № 6. P. 557 – 560.
77. Kueck D. et al. Passivation of H-terminated diamond with MOCVD-

- aluminium nitride - a key to understand and stabilize its surface conductivity // *Phys. Status Solidi*. 2010. Vol. 207, № 9. P. 2035 – 2039.
78. Pietzka C. et al. Analysis of diamond surface channel field-effect transistors with AlN passivation layers // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114, № 11. P. 114503-1 – 114503-5.
  79. Deen D.A. et al. AlN/GaN insulated gate HEMTs with HfO<sub>2</sub> gate dielectric // *Electron. Lett.* 2009. Vol. 45, № 8. P. 423 – 424.
  80. Oikawa H. et al. Deposition and characterization of amorphous aluminum nitride thin films for a gate insulator // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 574. P. 110 – 114.
  81. Lee Y.J. Formation of aluminum nitride thin films as gate dielectrics on Si (1 0 0) // *J. Cryst. Growth*. 2004. Vol. 266, № 4. P. 568 – 572.
  82. De Souza M.M., Jejurikar S., Adhi K.P. Impact of aluminum nitride as an insulator on the performance of zinc oxide thin film transistors // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, № 9. P. 093509-1 – 093509-4.
  83. Naiini M.M. et al. ALD high-k layer grating couplers for single and double slot on-chip SOI photonics // *Solid. State. Electron*. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 74. P. 58 – 63.
  84. Liu C. et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of AlN epitaxial thin film for AlN/GaN heterostructure TFTs // *IEEE Electron Device Lett.* 2013. Vol. 34, № 9. P. 1106 – 1108.
  85. Liu C. et al. AlN/GaN heterostructure TFTs with plasma enhanced atomic layer deposition of epitaxial AlN thin film // *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 2014. Vol. 11. P. 953 – 956.
  86. Ou K.-L. et al. Application of Aluminum Nitride Thin Film on Biosensing of Cell Differentiation // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154, № 2. P. P11 – P15.
  87. Lee M.S. et al. Memory and electrical properties of (100)-oriented AlN thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering // *J. Nanomater.* 2014. Vol. 2014, № 100. P. 250439-1 – 250439-6.
  88. Jang K. et al. Effect of rapid thermal annealing of sputtered aluminium nitride

- film in an oxygen ambient // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2006. Vol. 9, № 6. P. 1137 – 1141.
89. Chuah L.S. et al. Structural properties of doped GaN on si(111) studied by x-ray diffraction techniques // *J. Nondestruct. Eval.* 2009. Vol. 28, № 3–4. P. 125 – 130.
90. Pan L. et al. Influence of the AlN nucleation layer on the properties of AlGaIn/GaN heterostructure on Si (1 1 1) substrates // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 447. P. 512 – 517.
91. Lin G.Q. et al. Influence of AlN buffer thickness on GaN grown on Si(111) by gas source molecular beam epitaxy with ammonia // *Chinese Phys. Lett.* 2008. Vol. 25, № 11. P. 4097 – 4100.
92. Ni X. et al. Growth and characterization of GaN films on Si(111) substrate using high-temperature AlN buffer layer // *Surf. Coatings Technol.* 2005. Vol. 198. P. 350 – 353.
93. Lu H. et al. Effect of an AlN buffer layer on the epitaxial growth of InN by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79, № 10. P. 1489 – 1491.
94. Venkatachalapathy V. et al. Engineering of nearly strain-free ZnO films on Si(1 1 1) by tuning AlN buffer thickness // *Phys. B Condens. Matter. Elsevier*, 2012. Vol. 407, № 10. P. 1476 – 1480.
95. El Hakiki M. et al. ZnO/AlN/diamond layered structure for SAW devices combining high velocity and high electromechanical coupling coefficient // *Diam. Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 1175 – 1178.
96. Shin Y.R. et al. Structural and electrical properties of ternary Ru-AlN thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition // *Mater. Res. Bull. Elsevier Ltd*, 2012. Vol. 47, № 3. P. 790 – 793.
97. Mortet V. et al. Structural characterisations of AlN/diamond structures used for surface acoustic wave device applications // *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 2003. Vol. 199, № 1. P. 145 – 150.
98. Assouar M.B. et al. High-frequency surface acoustic wave devices based on

- AlN/diamond layered structure realized using e-beam lithography // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, № 11. P. 114507-1 – 114507-5.
99. Benetti M. et al. Growth of AlN piezoelectric film on diamond for high-frequency surface acoustic wave devices // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2005. Vol. 52, № 10. P. 1806 – 1811.
  100. Iriarte G.F., Rodríguez J.G., Calle F. Synthesis of c-axis oriented AlN thin films on different substrates: A review // *Mater. Res. Bull.* 2010. Vol. 45, № 9. P. 1039 – 1045.
  101. Assouar M.B. et al. Study of structural and microstructural properties of AlN films deposited on silicon and quartz substrates for surface acoustic wave devices // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2004. Vol. 22, № 4. P. 1717 – 1722.
  102. García-Méndez M. et al. Characterization of ALN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering // *Rev. Mex. Fis.* 2008. Vol. 54, № 4. P. 271 – 278.
  103. Kumari N., Singh A.K., Barhai P.K. Study of Properties of AlN Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering // *Int. J. Thin Film. Sci. Technol.* 2014. Vol. 3, № 2. P. 43 – 49.
  104. Aubert T. et al. Highly textured growth of AlN films on sapphire by magnetron sputtering for high temperature surface acoustic wave applications // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 2011. Vol. 29, № 2. P. 1 – 6.
  105. Hertkorn J. et al. Optimization of nucleation and buffer layer growth for improved GaN quality // *J. Cryst. Growth.* 2007. Vol. 308, № 1. P. 30–36.
  106. Lim W.T. et al. Structural properties of AlN films grown on Si, Ru/Si and ZnO/Si substrates // *Thin Solid Films.* 2001. Vol. 382. P. 56 – 60.
  107. Balakrishnan K. et al. Critical aspects of high temperature MOCVD growth of AlN epilayers on 6H-SiC substrates // *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 2006. Vol. 3, № 6. P. 1392 – 1395.
  108. Chen Z. et al. High quality AlN grown on SiC by metal organic chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93, № 19. P. 1 – 4.

109. Fardeheb-Mammeri A. et al. Growth and characterization of c-axis inclined AlN films for shear wave devices // *Semicond. Sci. Technol.* 2008. Vol. 23, № 9. P. 1 – 7.
110. Nepal N. et al. Growth of AlN/Pt heterostructures on amorphous substrates at low temperatures via atomic layer epitaxy // *Scr. Mater. Acta Materialia Inc.*, 2014. Vol. 93. P. 44 – 47.
111. Olivares J. et al. Combined assessment of piezoelectric AlN films using X-ray diffraction, infrared absorption and atomic force microscopy // *Diam. Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. P. 1421 – 1424.
112. Liu J.M. et al. Pulsed-laser-deposited epitaxial aluminum nitride films on (111) Si for surface acoustic-wave applications // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2003. Vol. 76, № 1. P. 93 – 96.
113. Stevens K.S. et al. Microstructure of AlN on Si (111) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65, № 3. P. 321 – 323.
114. Schenk H.P.D. et al. Epitaxial growth of AlN and GaN on Si(1 1 1) by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Cryst. Growth.* 1999. Vol. 201. P. 359 – 364.
115. Tamariz S., Martin D., Grandjean N. AlN grown on Si(1 1 1) by ammonia-molecular beam epitaxy in the 900–1200 °C temperature range // *J. Cryst. Growth. The Authors*, 2017. Vol. 476. P. 58 – 63.
116. Sanz-Hervás A. et al. Comparative study of c-axis AlN films sputtered on metallic surfaces // *Diam. Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 1198 – 1202.
117. Akiyama M. et al. Preparation of highly oriented aluminum nitride thin films on molybdenum bottom electrodes using metal interlayers // *J. Mater. Sci.* 2005. Vol. 40, № 5. P. 1159 – 1162.
118. Guo Y. et al. Improved structural quality of AlN grown on sapphire by 3D/2D alternation growth // *J. Cryst. Growth. Elsevier B.V.*, 2017. Vol. 464. P. 119 – 122.
119. Imura M. et al. High-temperature metal-organic vapor phase epitaxial growth

- of AlN on sapphire by multi transition growth mode method varying V/III ratio // Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. 2006. Vol. 45, № 11. P. 8639 – 8643.
120. Andersson H.A. et al. Analysis and improvement of the position nonlinearity caused by a residual stress in MOS-type position-sensitive detectors with indium tin oxide gate contact // Semicond. Sci. Technol. 2008. Vol. 23, № 7. P. 075012-1 – 075012-10.
  121. Jang B.E., Hong S.J. Spectroscopic Analysis of Film Stress Mechanism in PECVD Silicon Nitride // Trans. Electr. Electron. Mater. The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers (KIEEME), 2018. Vol. 19, № 1. P. 1 – 6.
  122. Rong X. et al. Residual stress in AlN films grown on sapphire substrates by molecular beam epitaxy // Superlattices Microstruct. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 93. P. 27 – 31.
  123. Nemoz M. et al. Dislocation densities reduction in MBE-grown AlN thin films by high-temperature annealing // J. Cryst. Growth. Elsevier, 2017. Vol. 461. P. 10 – 15.
  124. Palmieri V. et al. The Way of Thick Films toward a Flat Q-curve in Sputtered Cavities // 18th International Conference on RF Superconductivity, SRF2017, Lanzhou, China. 2017. P. 378 – 381.
  125. Kim K.B., Oh Y.T., Song Y.H. Simulation of residual stress and its impact on a poly-silicon channel for three-dimensional, stacked, vertical-NAND flash memories // J. Korean Phys. Soc. 2017. Vol. 70, № 12. P. 1041 – 1048.
  126. Iborra E. et al. Assessment of the piezoelectric response of sputtered AlN films by X-ray diffraction // Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium. 2005. Vol. 3. P. 1808 – 1811.
  127. Sanz-Hervás A. et al. Degradation of the piezoelectric response of sputtered c-axis AlN thin films with traces of non-(0002) x-ray diffraction peaks // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 161915-1 – 161915-3.
  128. Slack G.A., Bartram S.F. Thermal expansion of some diamondlike crystals //

- J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46, № 1. P. 89 – 98.
129. Khan A.A. X- ray determination of thermal expansion of zinc oxide // Acta Crystallogr. Sect. A. 1968. Vol. 24, № 3. P. 403 – 403.
130. Yang M. et al. Epitaxial growth of high quality AlN films on Si substrates // Mater. Lett. Elsevier, 2016. Vol. 182. P. 277 – 280.
131. Bakalova S. et al. Optical properties of aluminium nitride films obtained by pulsed laser deposition: An ellipsometric study // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2006. Vol. 85, № 1. P. 99 – 102.
132. Tokumoto Y. et al. Atomic structure of AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces fabricated by pulsed-laser deposition // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41, № 9. P. 2553 – 2557.
133. Goh Y.W. et al. Influence of substrate temperature and ion-beam energy on the syntheses of aluminium nitride thin films by nitrogen-ion-assisted pulsed-laser deposition // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2003. Vol. 77. P. 433 – 439.
134. Hajakbari F. et al. Optical properties of amorphous AlN thin films on glass and silicon substrates grown by single ion beam sputtering // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. Vol. 49, № 9 PART 1. P. 095802-1 – 095802-6.
135. Matsunami N. et al. Modifications of AlN thin films by ions // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2007. Vol. 257, № 1-2 SPEC. ISS. P. 433 – 437.
136. Matsunami N. et al. Ion beam characterization of rf-sputter deposited AlN films on Si(1 1 1) // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2008. Vol. 266, № 8. P. 1522 – 1526.
137. Matsunami N. et al. XRD Characterization of AlN Thin Films Prepared by Reactive RF-Sputter Deposition // Adv. Mater. Phys. Chem. 2013. Vol. 3, № 1. P. 101 – 107.
138. Reusch M. et al. Microstructure and mechanical properties of stress-tailored piezoelectric AlN thin films for electro-acoustic devices // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 407. P. 307 – 314.
139. Meng W.J., Perry T.A. Strain effects in epitaxial GaN grown on AlN-buffered

- Si(111) // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76, № 12. P. 7824 – 7828.
140. Chen L. xian et al. Growth of high quality AlN films on CVD diamond by RF reactive magnetron sputtering // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2018. Vol. 431. P. 152 – 159.
  141. Zhao L. et al. AlGaN-based ultraviolet light-emitting diodes on sputter-deposited AlN templates with epitaxial AlN/AlGaN superlattices // Superlattices Microstruct. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 113. P. 713 – 719.
  142. Tanaka S. et al. Quantitative evaluation of strain relaxation in annealed sputter-deposited AlN film // J. Cryst. Growth. Elsevier B.V., 2019. Vol. 512. P. 16 – 19.
  143. Assouar M.B. et al. Reactive DC magnetron sputtering of aluminum nitride films for surface acoustic wave devices // Diam. Relat. Mater. 2002. Vol. 11. P. 413 – 417.
  144. Aubert T. et al. Surface acoustic wave devices based on AlN/sapphire structure for high temperature applications // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96, № 20. P. 203503-1 – 203503-3.
  145. Yarar E. et al. Low temperature aluminum nitride thin films for sensory applications // AIP Adv. 2016. Vol. 6, № 7. P. 075115-1 – 075115-11.
  146. Pandey A. et al. Electrical and structural characteristics of sputtered c-oriented AlN thin films on Si (100) and Si (110) substrates // Thin Solid Films. Elsevier, 2018. Vol. 666. P. 143 – 149.
  147. Ke G. et al. Highly c-axis oriented AlN film grown by unbalanced magnetron reactive sputtering and its electrical properties // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2015. Vol. 646. P. 446 – 453.
  148. Liu W. et al. Optical properties of aluminum nitride thin film // J. Chinese Ceram. Soc. 2007. Vol. 35, № 5. P. 616 – 618.
  149. Stafiniak A. et al. Properties of AlN<sub>x</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering // Opt. Appl. 2009. Vol. 39, № 4. P. 717 – 722.
  150. Jose F. et al. Nanomechanical and optical properties of highly a-axis oriented AlN films // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. P. 254102-1 – 254102-3.

151. Makimoto T. et al. A new AlON buffer layer for RF-MBE growth of AlN on a sapphire substrate // *J. Cryst. Growth*. Elsevier, 2015. Vol. 425. P. 138 – 140.
152. Koyama T. et al. Strain-relaxation in NH<sub>3</sub>-source molecular beam epitaxy of AlN epilayers on GaN epitaxial templates // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2006. Vol. 203, № 7. P. 1603 – 1606.
153. Liu B. et al. Preparation and rapid thermal annealing of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy // *Solid State Commun.* Elsevier Ltd, 2009. Vol. 149. P. 715 – 717.
154. Luo M.C. et al. Structural properties and Raman measurement of AlN films grown on Si (1 1 1) by NH<sub>3</sub>-GSMBE // *J. Cryst. Growth*. 2002. Vol. 244. P. 229 – 235.
155. Matta S. et al. Properties of AlN layers grown on c-sapphire substrate using ammonia assisted MBE // *J. Cryst. Growth*. 2018. Vol. 499. P. 40 – 46.
156. Chaumeton F., Gauthier S., Martrou D. In-situ NC-AFM measurements of high quality AlN(0001) layers grown at low growth rate on 4H-SiC(0001) and Si(111) substrates using ammonia molecular beam epitaxy // *AIP Adv.* 2015. Vol. 5, № 6. P. 067108-1 – 067108-10.
157. Mohd Yusoff M.Z. et al. Plasma-assisted MBE growth of AlN/GaN/AlN heterostructures on Si (1 1 1) substrate // *Superlattices Microstruct.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 60. P. 500 – 507.
158. Yasutake K. et al. Molecular beam epitaxial growth of AlN single crystalline films on Si (111) using radio-frequency plasma assisted nitrogen radical source // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 1998. Vol. 16, № 4. P. 2140 – 2147.
159. Jain S.K. et al. Influence of temperature and Al/N ratio on structural, chemical & electronic properties of epitaxial AlN films grown via PAMBE // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 455. P. 919 – 923.
160. Xi Y.A. et al. Optimization of high-quality AlN epitaxially grown on (0001) sapphire by metal-organic vapor-phase epitaxy // *J. Electron. Mater.* 2007. Vol. 36, № 4. P. 533 – 537.

161. Okada N. et al. Growth of high-quality and crack free AlN layers on sapphire substrate by multi-growth mode modification // J. Cryst. Growth. 2007. Vol. 298. P. 349 – 353.
162. Morita M. et al. Epitaxial growth of AlN on sapphire using MOCVD // Jpn. J. Appl. Phys. 1981. Vol. 20, № 1. P. 17 – 23.
163. Bai J. et al. A study of dislocations in AlN and GaN films grown on sapphire substrates // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 282. P. 290 – 296.
164. Thapa S. Studies of Si Doped AlN Layers for n-type Electrical Conductivity // Annual Report 2007, Institute of Optoelectronics, Ulm University. 2007. 85 – 90 p.
165. Dai Y. et al. Properties of AlN film grown on Si (111) // J. Cryst. Growth. 2016. Vol. 435. P. 76 – 83.
166. Han M. et al. Characteristics of aluminum nitride films on hexagonal boron nitride buffer layers using various growth methods through metal organic chemical vapor deposition // J. Cryst. Growth. Elsevier B.V., 2019. Vol. 507. P. 316 – 320.
167. Luo W. et al. Influence of the nucleation layer morphology on the structural property of AlN films grown on c-plane sapphire by MOCVD // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2017. Vol. 697. P. 262 – 267.
168. Liu B. et al. Effect of high-temperature buffer thickness on quality of AlN epilayer grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition // Chinese Phys. B. 2013. Vol. 22, № 5. P. 057105-1 – 057105-4.
169. Feng Y. et al. Competitive growth mechanisms of AlN on Si (111) by MOVPE // Sci. Rep. 2014. Vol. 3. P. 1 – 5.
170. Çörekçi S. et al. Characterization of an AlN buffer layer and a thick-GaN layer grown on sapphire substrate by MOCVD // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 46, № 6. P. 1606 – 1612.
171. Pantha B.N. et al. Correlation between optoelectronic and structural properties and epilayer thickness of AlN // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90, № 24. P. 241101-1 – 241101-3.

172. Tran B.T. et al. High-quality AlN template grown on a patterned Si(111) substrate // *J. Cryst. Growth*. Elsevier, 2017. Vol. 468, № 111. P. 225 – 229.
173. Katagiri Y. et al. Low-pressure HVPE growth of crack-free thick AlN on a trench-patterned AlN template // *J. Cryst. Growth*. 2009. Vol. 311, № 10. P. 2831 – 2833.
174. Su X. et al. Defect structure of high temperature hydride vapor phase epitaxy-grown epitaxial (0 0 0 1) AlN/sapphire using growth mode modification process // *J. Cryst. Growth*. 2017. Vol. 467. P. 82 – 87.
175. Ha J.S. et al. Reduction of dislocations in GaN films on AlN/sapphire templates using CrN nanoislands // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, № 9. P. 091906-1 – 091906-4.
176. Huang L. et al. Growth of high-quality AlN epitaxial film by optimizing the Si substrate surface // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 435. P. 163 – 169.
177. Mogilatenko A. et al. Crystal defect analysis in AlN layers grown by MOVPE on bulk AlN // *J. Cryst. Growth*. Elsevier B.V., 2019. Vol. 505. P. 69 – 73.
178. Guerrero R.M., García J.R.V. Growth of AlN Films by Chemical Vapor Deposition // *Superf. y vacío*. 1999. Vol. 2, № 9. P. 82 – 84.
179. Riihelä D. et al. Low Temperature Deposition of AlN Films by an Alternate Supply of Trimethyl Aluminum and Ammonia // *Chem. Vap. Depos.* 1996. Vol. 2, № 6. P. 277 – 283.
180. George S.M. Atomic layer deposition: An overview // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, № 1. P. 111 – 131.
181. Puurunen R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97, № 12. P. 121301-1 – 121301-52.
182. Leskelä M., Ritala M. Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 409. P. 138 – 146.
183. Lee Y.J., Kang S.W. Growth of aluminum nitride thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 446,

- № 2. P. 227 – 231.
184. Chen Z. et al. Batch processing of aluminum nitride by atomic layer deposition from AlCl<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> // J. Vac. Sci. Technol. A. 2019. Vol. 37, № 2. P. 020925-1 – 020925-7.
  185. Rontu V. et al. Atomic layer deposition of AlN from AlCl<sub>3</sub> using NH<sub>3</sub> and Ar/NH<sub>3</sub> plasma // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2018. Vol. 36, № 2. P. 021508-1 – 021508-7.
  186. Goerke S. et al. Atomic layer deposition of AlN for thin membranes using trimethylaluminum and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> plasma // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2015. Vol. 338. P. 35 – 41.
  187. Liu S. et al. PEALD-Grown Crystalline AlN Films on Si (100) with Sharp Interface and Good Uniformity // Nanoscale Res. Lett. Nanoscale Research Letters, 2017. Vol. 12, № 1. P. 1 – 6.
  188. Alevli M. et al. Optical properties of AlN thin films grown by plasma enhanced atomic layer deposition // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2012. Vol. 30, № 2. P. 021506-1 – 021506-6.
  189. Kim K.H. et al. Atomic layer deposition of insulating nitride interfacial layers for germanium metal oxide semiconductor field effect transistors with high-κ oxide/tungsten nitride gate stacks // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90, № 21. P. 88 – 91.
  190. Buttera S.C., Mandia D.J., Barry S.T. Tris(dimethylamido)aluminum(III): An overlooked atomic layer deposition precursor // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2017. Vol. 35, № 1. P. 01B128-1 – 01B128-7.
  191. Ozgit C. et al. Self-limiting low-temperature growth of crystalline AlN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2012. Vol. 520, № 7. P. 2750 – 2755.
  192. Liu X. et al. Atomic layer deposition of aluminum nitride thin films from trimethyl aluminum (TMA) and ammonia // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. Vol. 811. P. D1.9.1 – D1.9.6.
  193. Bosund M. et al. Properties of AlN grown by plasma enhanced atomic layer

- deposition // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 257, № 17. P. 7827 – 7830.
194. Cao D. et al. Effects of rapid thermal annealing on the properties of AlN films deposited by PEALD on AlGaIn/GaN heterostructures // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 47. P. 37881 – 37886.
  195. Kim Y. et al. Effect of growth temperature on AlN thin films fabricated by atomic layer deposition // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, № 14. P. 17447 – 17452.
  196. Sadeghpour S., Ceysens F., Puers R. Crystalline growth of AlN thin films by atomic layer deposition // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 757, № 1. P. 012003-6 – 012003-11.
  197. Mohammad A. et al. Real-time in situ ellipsometric monitoring of aluminum nitride film growth via hollow-cathode plasma-assisted atomic layer deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2019. Vol. 37, № 2. P. 020927-1 – 020927-14.
  198. Motamedi P., Cadien K. Structural and optical characterization of low-temperature ALD crystalline AlN // *J. Cryst. Growth.* Elsevier, 2015. Vol. 421. P. 45 – 52.
  199. Ozgit-Akgun C. et al. Hollow cathode plasma-assisted atomic layer deposition of crystalline AlN, GaN and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N thin films at low temperatures // *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2. P. 2123 – 2136.
  200. Shih H.Y. et al. Low-temperature atomic layer epitaxy of AlN ultrathin films by layer-by-layer, in-situ atomic layer annealing // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2017. Vol. 7. P. 1 – 8.
  201. Ki K.H., Kwak N.W., Lee S.H. Fabrication and properties of AlN Film on GaN substrate by using remote plasma atomic layer deposition method // *Electron. Mater. Lett.* 2009. Vol. 5, № 2. P. 83 – 86.
  202. Alevli M. et al. The influence of N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and ammonia N source materials on optical and structural properties of AlN films grown by plasma enhanced atomic layer deposition // *J. Cryst. Growth.* Elsevier, 2011. Vol. 335, № 1. P. 51 – 57.

203. Kot M. et al. Comparison of plasma-enhanced atomic layer deposition AlN films prepared with different plasma sources // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2019. Vol. 37, № 2. P. 020913-1 – 020913-11.
204. Tian L. et al. Aluminum nitride thin films deposited by hydrogen plasma enhanced and thermal atomic layer deposition // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier, 2018. Vol. 347. P. 181 – 190.
205. Nepal N. et al. Epitaxial growth of AlN films via plasma-assisted atomic layer epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103, № 8. P. 082110-1 – 082110-5.
206. Alevli M. et al. Structural properties of AlN films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition at different growth temperatures // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2012. Vol. 209, № 2. P. 266 – 271.
207. Broas M. et al. Structural and chemical analysis of annealed plasma-enhanced atomic layer deposition aluminum nitride films // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 2016. Vol. 34, № 4. P. 041506-1 – 041506-10.
208. Лисовский В.А. Особенности Alpha-Gamma-Перехода В Вч Разряде Низкого Давления В Аргоне // “Журнал Технической Физики.” 1998. Vol. 68, № 5. P. 52 – 60.
209. Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высокочастотный емкостный разряд. Москва, 1995. 320 p.
210. Antonova K. et al. Orientation of the nanocrystallites in AlN thin film determined by FTIR spectroscopy // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 682, № 1. P. 012024-1 – 012024-5.
211. Auger M.A. et al. Structure and morphology evolution of ALN films grown by DC sputtering // *Surf. Coatings Technol.* 2004. Vol. 180–181. P. 140 – 144.
212. Anderson V.R. et al. Plasma-assisted atomic layer epitaxial growth of aluminum nitride studied with real time grazing angle small angle x-ray scattering // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 2017. Vol. 35, № 3. P. 031508-1 – 031508-6.
213. Tarala V.A. et al. Growth of aluminum nitride films by plasma-enhanced atomic layer deposition // *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51, № 7. P. 728 – 735.

214. Joo H.-Y. et al. Spectrophotometric analysis of aluminum nitride thin films // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 1999. Vol. 17, № 3. P. 862 – 870.
215. Bouchkour Z. et al. Aluminum nitride nano-dots prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition on Si(111) // Surf. Coatings Technol. Elsevier B.V., 2011. Vol. 205, № SUPPL. 2. P. S586 – S591.
216. Park M.H., Kim S.H. Thermal conductivity of AlN thin films deposited by RF magnetron sputtering // Mater. Sci. Semicond. Process. Elsevier, 2012. Vol. 15, № 1. P. 6 – 10.
217. Kuchibhatla S., Rodak L.E., Korakakis D. Fourier transform infrared spectroscopy characterization of AlN thin films grown on sacrificial silicon oxide layers via metal organic vapor phase epitaxy // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2010. Vol. 519, № 1. P. 117 – 121.
218. Brown, W. H., Foote, C. S. Iverson, B. L., Anslyn E. Organic Chemistry // Belmont: Cengage Learning. 2010. 1232 p.
219. Yate L. et al. Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering // Surf. Coatings Technol. 2009. Vol. 203. P. 1904 – 1907.
220. Manzoli M. et al. Spectroscopic features and reactivity of CO adsorbed on different Au/CeO<sub>2</sub> catalysts // J. Catal. 2007. Vol. 245. P. 308 – 315.
221. Perros A.P. et al. Influence of plasma chemistry on impurity incorporation in AlN prepared by plasma enhanced atomic layer deposition // J. Phys. D. Appl. Phys. 2013. Vol. 46, № 50. P. 505502-1 – 505502-8.
222. Zhang Y., Binner J. Hydrolysis process of a surface treated aluminum nitride powder - A FTIR study // J. Mater. Sci. Lett. 2002. Vol. 21, № 10. P. 803 – 805.
223. Амбарцумов М.Г. et al. Синтез тонких пленок нитрида алюминия методом PEALD при различных длительностях плазменной экспозиции .pdf // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. 2016. Vol. 2, № 53. P. 7 – 12.

224. Lei W., Chen Q. Crystal AlN deposited at low temperature by magnetic field enhanced plasma assisted atomic layer deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 2013. Vol. 31, № 1. P. 01A114-1 – 01A114-7.
225. Khan S. et al. Texture of the nano-crystalline AlN thin films and the growth conditions in DC magnetron sputtering // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int. Elsevier*, 2015. Vol. 25, № 4. P. 282 – 290.
226. Molleja J.G. et al. AlN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering: Effect of oxygen on film growth // *EPJ Appl. Phys.* 2013. Vol. 64, № 2. P. 20302-1 – 20302-9.
227. Sanz-Hervás A. et al. Influence of crystal properties on the absorption IR spectra of polycrystalline AlN thin films // *Diam. Relat. Mater.* 2003. Vol. 12. P. 1186 – 1189.
228. McMurdie H.F. et al. Methods of Producing Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns // *Powder Diffr.* 1986. Vol. 1, № 1. P. 40 – 43.
229. Paszkowicz W., Podsiadło S., Minikayev R. Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 382. P. 100 – 106.
230. Placidi M. et al. Interfacial properties of AlN and oxidized AlN on Si // *Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2010. Vol. 604, № 1. P. 63 – 67.
231. Alevli M., Ozgit C., Donmez I. The Influence of Growth Temperature on the Properties of AlN Films Grown by Atomic Layer Deposition // *Acta Phys. Pol. A*. 2011. Vol. 120, № 6A. P. A-58 – A-60.
232. Bläsing J. et al. Oxygen induced strain field homogenization in AlN nucleation layers and its impact on GaN grown by metal organic vapor phase epitaxy on sapphire: An x-ray diffraction study // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, № 3. P. 033504-1 – 033504-9.
233. Duan H., Hao Y., Zhang J. Effect of a high temperature AlN buffer layer grown by initially alternating supply of ammonia on AlGaN/GaN heterostructures // *J. Semicond.* 2009. Vol. 30, № 9. P. 093001-1 – 093001-4.
234. Lin Y. et al. High-quality crack-free GaN epitaxial films grown on Si

- substrates by a two-step growth of AlN buffer layer // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 14. P. 2446 – 2454.
235. Ayers J.E. Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, and Characterization. 2007. 439 p.
  236. Faleev N., Lu H., Schaff W.J. Low density of threading dislocations in AlN grown on sapphire // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101, № 9. P. 093516-1 – 093516-5.
  237. Lee S.R. et al. Effect of threading dislocations on the Bragg peakwidths of GaN, AlGaN, and AlN heterolayers // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86, № 24. P. 241904-1 – 241904-3.
  238. Di Felice R., Northrup J.E. Energetics of AlN thin films on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73, № 7. P. 936 – 938.
  239. Yi Z. Ab-initio Study of Semi-conductor and Metallic Systems : from Density Functional Theory to Many Body Perturbation Theory. 2009. 106 p.
  240. Tarala V.A., Sinel'nikov B.M. Model of the nucleation and growth of amorphous and crystalline films of diamond-like materials: The (100) plane // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. Vol. 86, № 4. P. 658 – 663.
  241. Tarala V.A. Simulating the deposition and synthesis of amorphous hydrogenated carbon films // Russ. Microelectron. 2013. Vol. 42, № 4. P. 230 – 237.
  242. Sinel'nikov B.M., Tarala V.A. Modeling and simulating the nucleation of amorphous or crystalline films of diamond-like materials // Russ. Microelectron. 2011. Vol. 40, № 8. P. 578 – 586.
  243. Wang J. et al. High quality AlN epilayers grown on nitrated sapphire by metal organic chemical vapor deposition // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 7, № January. P. 1 – 7.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2658503

**Способ низкотемпературной плазмоактивированной гетерозитаксии наноразмерных пленок нитридов металлов третьей группы таблицы Д.И. Менделеева**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Северо-Кавказский федеральный университет" (RU)*

Авторы: *Амбарцумов Михаил Георгиевич (RU),  
Тарала Виталий Алексеевич (RU)*

Заявка № 2017120866

Приоритет изобретения 14 июня 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 июня 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 14 июня 2037 г.



*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Излиев*

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б



УТВЕРЖДАЮ:

Директор АО «Оптрон-Ставрополь»  
П.А. Бороданенко

«14» сентября 2020 г.

М.П.

### АКТ

об использовании (внедрении) результатов диссертационного исследования Амбарцумова М. Г. на тему: «Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру, состав и свойства пленок нитрида алюминия» для создания пассивирующих слоев р-і-n фаски диодов на основе GaAs

Настоящий акт составлен нижеподписавшейся комиссией о том, что Акционерное общество «Оптрон-Ставрополь» использовало оптимизированные режимы плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) пленок AlN, установленные в рамках диссертационного исследования Амбарцумова М. Г. на тему: «Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру, состав и свойства пленок нитрида алюминия», при разработке пассивирующих покрытий прототипов силовых диодов, с рабочим диапазоном напряжения 600÷1700 В, предназначенных для выпрямительных блоков отбора мощности военно-транспортных самолетов ИЛ-76Д.

Режимы осаждения PEALD позволили получить однородные пленки AlN стехиометрического состава с равномерным распределением слоя по поверхности подложек с р-і-n - гетероструктурой на основе GaAs. Для созданных прототипов диодов на основе GaAs с пассивацией р-і-n фаски слоями нитрида алюминия измеренные токи утечки не превышали  $10^{-7}$  А. Токи утечки полностью соответствовали планируемому значению для разрабатываемых моделей диодов.

В соответствии с достигнутыми результатами Акционерное общество «Оптрон-Ставрополь» рассматривает возможность внедрения технологий атомно-слоевого осаждения в производстве перспективных силовых диодов.

Председатель комиссии:

Заместитель директора по научной работе и инновационному развитию АО «Оптрон-Ставрополь», д.т.н.

(Подпись)

А.В. Саутиев

Члены комиссии:

Начальник технического отдела АО «Оптрон-Ставрополь»

(Подпись)

С.В. Москаленко

Начальник испытательной лаборатории ОТК АО «Оптрон-Ставрополь»

(Подпись)

П.С. Теторенко

Ведущий инженер-конструктор технического отдела АО «Оптрон-Ставрополь»

(Подпись)

М.И. Анненко

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

**УТВЕРЖДАЮ:**

Генеральный директор

ООО НПФ «Экситон»

 Б. М. Синельников

« 22 » \_\_\_\_\_ 2020 г.



использования результатов диссертационного исследования Амбарцумова М. Г. на тему:  
«Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру,  
состав и свойства пленок нитрида алюминия»

Настоящий акт свидетельствует о том, что Общество с ограниченной ответственностью научно-производственная фирма «Экситон» (ООО НПФ «ЭКСИТОН») использовала результаты диссертационной работы Амбарцумова М. Г. на тему: «Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру, состав и свойства пленок нитрида алюминия» для изготовления методом PEALD многослойных просветляющих покрытий прототипов сапфировых окон специального назначения.

Комиссией установлено, что указанные в диссертационной работе режимы самоограниченного роста пленок AlN в случаях применения плазмы кислорода вместо плазмы газовой смеси азота и водорода позволяют выращивать слои Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с показателем преломления 1.72. Измеренные значения показателей преломления (2,01) слоев AlN, выращенных методом PEALD полностью соответствовали заявленным в диссертационной работе. Изготовленные двухслойные покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN обладали высокой механической прочностью и обеспечивали изделиям требуемые значения коэффициентов светопропускания в диапазонах длин волн 450-500 нм и 1000-1100 нм.

На основании проведенных испытаний однородности оптических свойств изготовленных сапфировых окон специального назначения, Комиссией рекомендовано внедрение в ООО НПФ «ЭКСИТОН» технологий на основе PEALD для нанесения прецизионных оптических покрытий, в том числе просветляющих покрытий перспективных элементов широкоапертурных лазеров.

Председатель комиссии:

Директор по производству



Дзиов Д.Т.

Члены комиссии:

Начальник цеха по пр-ву МК



Воробьев В.И.

Начальник участка роста МК



Миронов С.В.

Начальник СТК



Иванкина В.Ю.

Начальник ГКК



Ашифина Т.В.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### УТВЕРЖДАЮ:

и.о. Проректор по учебной работе  
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский  
федеральный университет»  
канд. физ.-мат. наук

\_\_\_\_\_ О. С. Мезенцева

\_\_\_\_\_ 2020 г.



### АКТ

об использовании в учебном процессе материалов диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Амбарцумова Михаила Георгиевича

Комиссия в составе: председатель Испирян А. Г., и.о. заведующего кафедрой физики и технологии наноструктур и материалов, канд. физ.-мат. наук; члены комиссии: Воробьев В. А., д-р тех. наук., профессор, с.н.с., Ясная М. А., канд. хим. наук, доц., Тимченко В. П., канд. хим. наук, доц., установила, что результаты диссертационной работы Амбарцумова М. Г. на тему: «Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру, состав и свойства пленок нитрида алюминия», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, используются в учебном процессе физико-технического факультета в курсе «Основы технологии материалов» при проведении лекционных, практических и лабораторных занятий для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия», и в курсе «Пленочные технологии» при проведении лекционных, практических и лабораторных занятий для студентов направления подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Комиссия рекомендует к дальнейшему использованию в учебном процессе результатов диссертационных исследований Амбарцумова М. Г.

Председатель комиссии

Испирян А. Г.

Члены комиссии:

Воробьев В. А.

Ясная М. А.

Тимченко В. П.