

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

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Тарала Виталий Алексеевич

Ставрополь – 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 наноэлектроники 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 TMA, 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 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 °С 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 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 N_2/H_2 в режиме самоограничения составляет 210°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 ± 7 арксек.

4. Определено, что увеличение толщины покрытия AlN независимо от выбора подложки (Si , Al_2O_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 р-і-п фаски силовых диодов, разрабатываемых в АО «Оptron-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-спектроскопии, эллипсометрии, электронной Оже-спектроскопии, 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-спектроскопии и электронной Оже-спектроскопии.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе дана краткая характеристика структуры и свойств нитрида алюминия. Рассмотрены достижения в области получения пленок AlN методами физического и химического осаждения из газовой фазы. Приведены теоретические основы метода атомно-слоевого осаждения. Описаны современные представления о процессах получения пленок AlN методами атомно-слоевого осаждения, представлены данные об успехах применения различных способов активации процесса роста пленок и проведен критический анализ полученных результатов, на основании которого в завершении первой главы сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе представлена характеристика подложек (Si(100), Si(111), c-Al₂O₃) и химических реактивов (ТМА – Al(CH₃)₃, N₂, H₂), используемых для синтеза экспериментальных образцов. Приведены рецептуры и алгоритмы осаждения тонких пленок нитрида алюминия при помощи установки плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения TFS-200 (Beneq, Финляндия), оснащенной источником емкостно-связанной плазмы. Дано описание циклического процесса PEALD, каждый цикл которого состоял из четырех последовательных и разделенных во времени стадий (рисунок 1):

1-ая – подача ТМА длительностью ($\tau_{\text{ТМА}}$), посредством изменения которой задавалось количество Al(CH₃)₃, инжектируемого в реактор;
2-ая – продувка после подачи ТМА длительностью ($\tau_{\text{purТМА}}$). На данной стадии происходило удаление из реактора непрореагировавших молекул ТМА;
3-ья – плазменная экспозиция длительностью (τ_{PE}). В пределах 3-ей стадии в результате плазмохимических реакций осуществлялось превращение хемосорбированных реакционных групп ТМА в слой нитрида алюминия;

4-ая – продувка после плазменной экспозиции длительностью (τ_{PurPE}), посредством которой происходило удаление побочных продуктов плазмохимического синтеза.

Многократным повторением данного цикла достигалась требуемая толщина пленки. Важно отметить, скорость роста (V) оценивалась как отношение толщины покрытия к количеству циклов (нм/цикл).

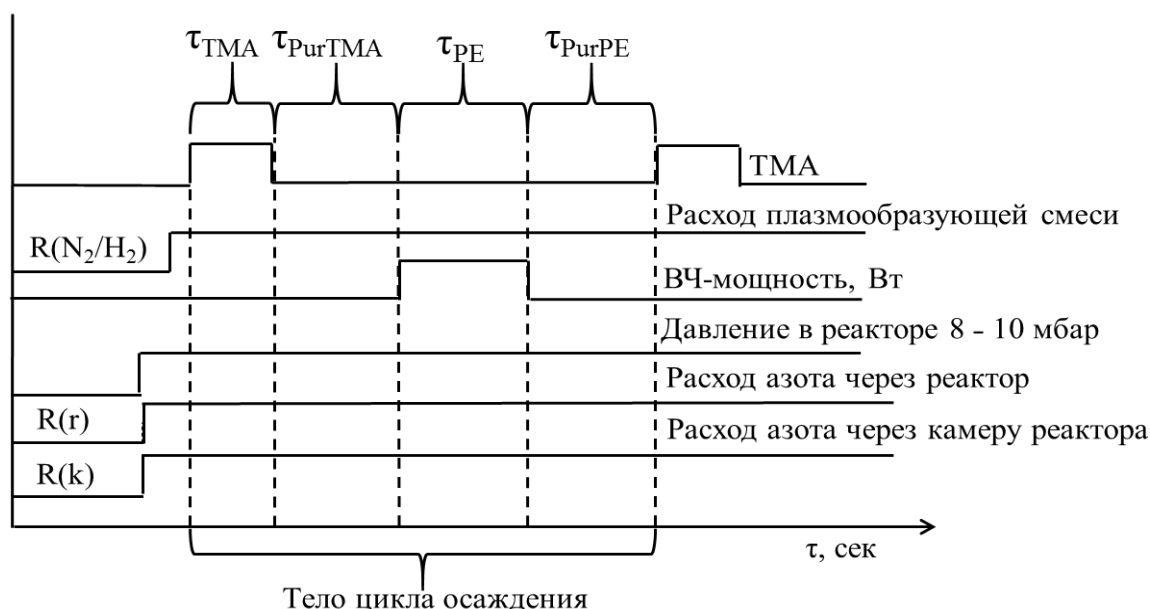


Рисунок 1 – Схематическое представление одного цикла метода PEALD с разделением стадий во времени

Кроме этого, приведены характеристики оборудования, использовавшегося для исследования экспериментальных образцов методами эллипсометрии (SE 800 Sentech Instruments), ИК-спектроскопии (ФСМ-1201), рентгеноструктурного анализа (ARL X'TRA), атомно-силовой (Ntegra Maximus) и сканирующей-электронной микроскопии (TESCAN Mira 3).

В третьей главе представлены результаты исследований, связанных с определением режимов самоограниченного роста пленок нитрида алюминия.

Исследования влияния состава плазмообразующей смеси азота (N_2) и водорода (H_2) на состав пленок (рисунок 2) позволили определить оптимальное соотношение газов $R(\text{N}_2)/R(\text{H}_2) = 20/80 \text{ см}^3/\text{мин}$, при котором выращиваются пленки нитрида алюминия стехиометрического состава. При этом было обнаружено, что уменьшение доли водорода в смеси N_2/H_2 приводило к увеличению в образцах концентрации примесей углерода (рисунок 2б), появление которого являлось следствием неполного химического превращения хемосорбированных реакционных групп $\text{Al}(\text{CH}_3)_n$ (где $1 \leq n \leq 2$) в нитрид алюминия. С другой стороны, при снижении доли азота в смеси N_2/H_2 наблюдалось уменьшение скорости роста, что было связано с недостатком активного азота для плазмохимических превращений реакционных групп TMA в нитрид алюминия.

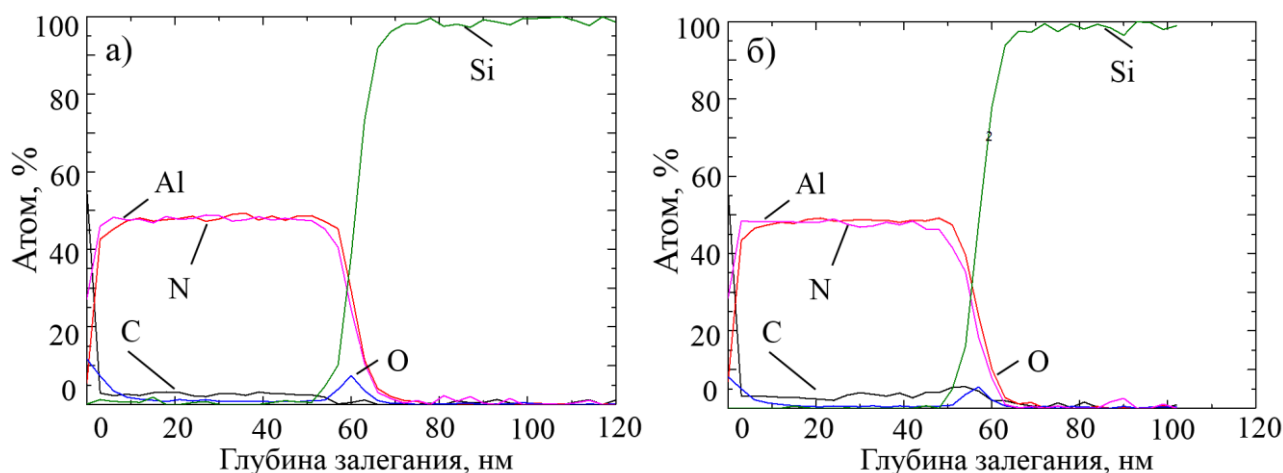


Рисунок 2 – Профили распределения элементов по глубине слоя AlN при а) $R(N_2)/R(H_2) = 20/80 \text{ см}^3/\text{мин}$, б) $R(N_2)/R(H_2) = 80/20 \text{ см}^3/\text{мин}$, $T = 250^\circ\text{C}$

Исследования влияния длительности 1-ой и 2-ой стадии на скорость роста (V), состав и свойства пленок AlN позволили обнаружить, что при увеличении длительности стадии подачи ТМА (τ_{TMA}) требовалось увеличивать длительность стадии продувки реактора τ_{purTMA} . Как показано на рисунке 3а, при $\tau_{\text{TMA}}=300 \text{ мс}$ с уменьшением τ_{purTMA} скорость роста пленки увеличивалась, что свидетельствовало о снижении эффективности удаления непрореагировавших молекул ТМА и об их вкладе в процесс образования пленки. В данных условиях осаждение образцов приобретало черты процесса, похожего на химическое осаждение из газовой фазы с отдельной подачей реагентов. В то же время, при $\tau_{\text{TMA}} = 50 \text{ мс}$ изменений скорости роста от величины τ_{purTMA} обнаружено не было.

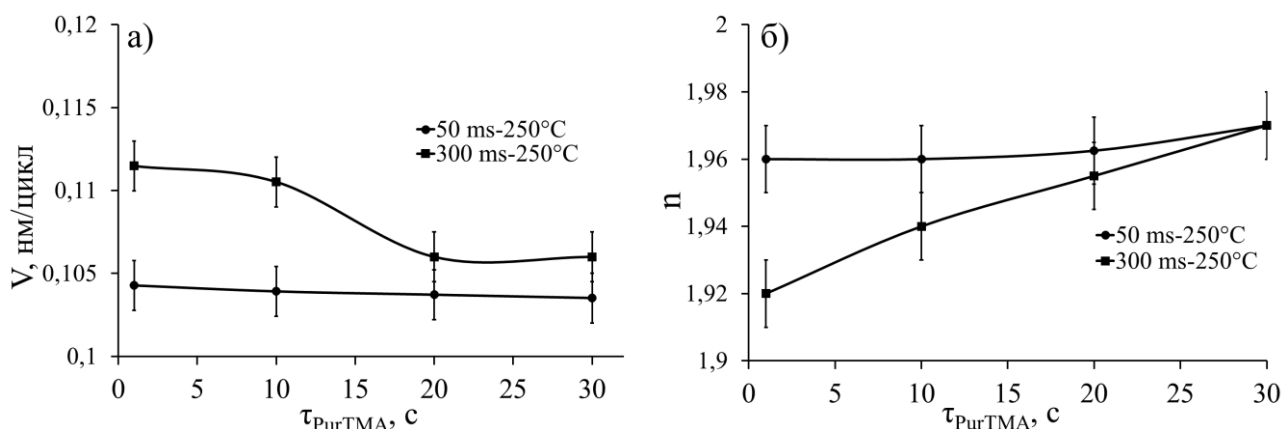


Рисунок 3 – Зависимости а) скорости роста и б) коэффициента преломления AlN/Si(100) от τ_{purTMA} при $\tau_{\text{TMA}} = 300 \text{ мс}$ и $\tau_{\text{TMA}} = 50 \text{ мс}$

Согласно рисунку 3б, для серии образцов, выращенных при $\tau_{\text{TMA}} = 300 \text{ мс}$, уменьшение τ_{purTMA} приводило к снижению коэффициента преломления (n). Принимая во внимание, что в ряду пленок AlN «аморфная-поликристаллическая-монокристаллическая» показатель преломления возрастает от 1.9 до 2.1, был сделан вывод, что непрореагировавшие молекулы ТМА оказывают негативное влияние на качество растущей пленки. Таким

образом установлено, что оптимальные длительности рассматриваемых стадий составляют для τ_{TMA} – 50 мс, а для τ_{PlazTMA} свыше 20 секунд.

Результаты исследования влияния длительности стадии плазменной экспозиции (τ_{PE}) и температуры осаждения на скорости роста представлены на рисунке 4.

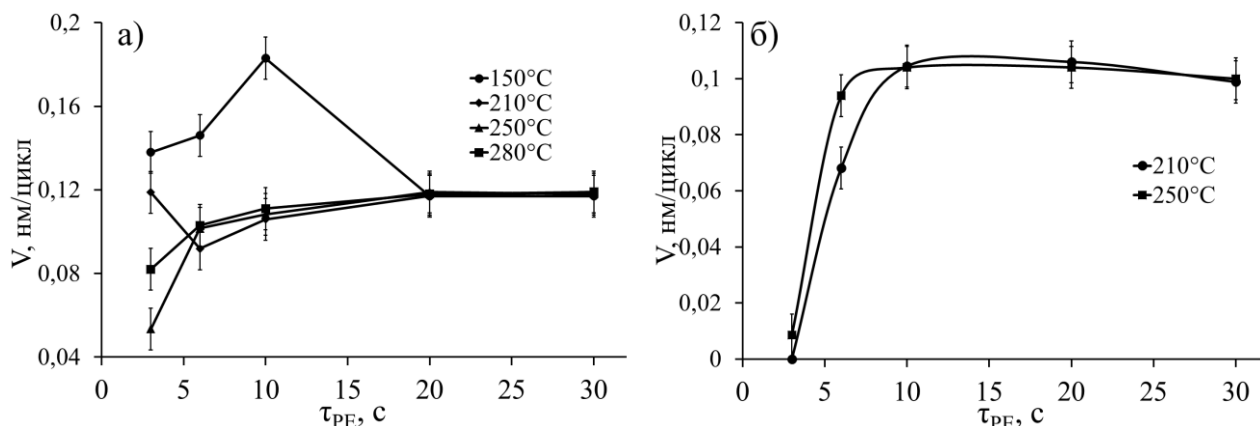


Рисунок 4 – Зависимости скорости роста пленок AlN от длительности плазменной экспозиции на подложках: а) Si(100) при $T = 150^\circ\text{C}$, 210°C , 250°C и 280°C ; б) Al₂O₃ при $T = 210^\circ\text{C}$ и 250°C

Согласно рисунку 4а, в случаях реализации процессов при температурах 150°C зависимость V от τ_{PE} имела экстремум. Причиной этого являлось то, что синтез пленок AlN при температурах меньших 210°C приводил к наличию в объеме пленки лигандов $-\text{CH}_n$ ($0 < n < 3$). Как показано в диссертации (глава 3, параграф 3.5), образцы, полученные при $\tau_{\text{PE}} < 20$ с, обладали аморфной структурой и не являлись пленками нитрида алюминия, о чем свидетельствовало отсутствие полос ИК-поглощения, характерных для колебаний связей Al-N. Кроме этого, данные пленки имели низкие значения показателя преломления (рисунок 5а).

Для процессов при $T \geq 210^\circ\text{C}$ с увеличением длительности стадии плазменной экспозиции с 3 до 10 секунд наблюдалось возрастание V независимо от выбора материала подложки (Si, Al₂O₃). С ростом τ_{PE} от 10 до 20 секунд происходило повышение степени насыщения поверхности активными частицами азота, что способствовало уплотнению материала покрытия. Дальнейшее увеличение τ_{PE} с 20 до 30 секунд не оказывало существенного влияния на значения V , так как процесс входил в стадию насыщения.

Согласно представленным на рисунке 5 зависимостям коэффициента преломления от длительности плазменной экспозиции и температуры, увеличение τ_{PE} и T сопровождалось возрастанием показателя преломления, что являлось прямым доказательством повышения оптической плотности и кристалличности осаждаемых пленок AlN. Представленные в диссертации спектры ИК-поглощения данных образцов имели четко выраженные полосы с максимумами $665 - 680\text{ см}^{-1}$ и $600 - 620\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых увеличивалась с повышением T и τ_{PE} .

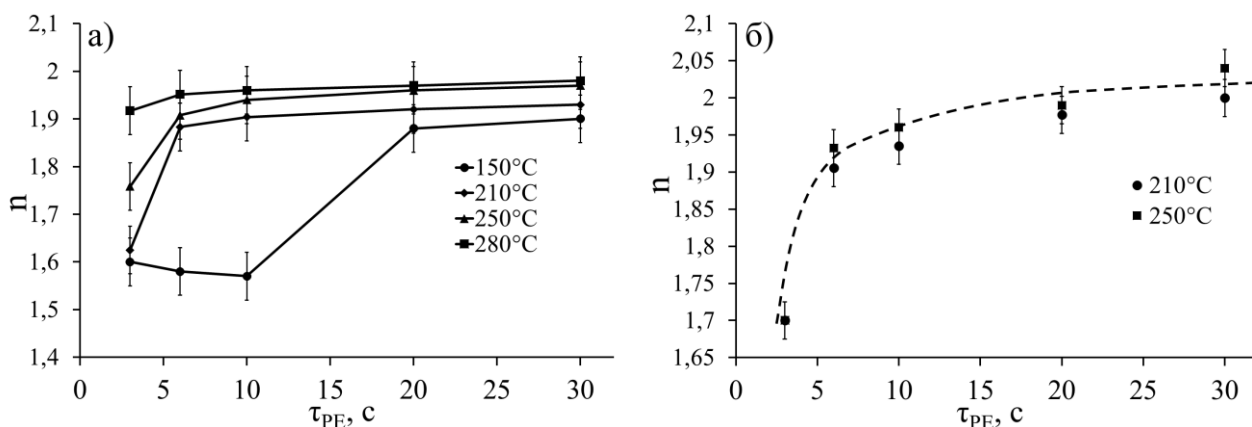


Рисунок 5 – Зависимость показателя преломления AlN от τ_{PE} на подложках: а) Si(100) при $T = 150^\circ\text{C}$, 210°C , 250°C и 280°C , б) Al_2O_3 при $T = 210^\circ\text{C}$ и 250°C

На основании проведенных исследований процесса синтеза определены условия выращивания пленок нитрида алюминия методом PEALD в режиме самоограничения. Оптимальными условиями данного режима являются: 1) длительность стадии подачи ТМА $\tau_{TMA} = 50$ мс; 2) продувка после подачи ТМА $\tau_{purTMA} \geq 20$ с; 3) длительность стадии плазменной экспозиции $\tau_{PE} \geq 20$ с; 4) продувка после плазменной экспозиции $\tau_{purPE} = 10$ с; 5) состав газов плазмообразующей смеси $N_2/H_2 = 20/80$ см³/мин; 6) потоки азота в камеру реактора и непосредственно в сам реактор $R(k) = 200$ см³/мин, $R(r) = 300$ см³/мин; 7) мощность ВЧ-источника емкостно-связанной плазмы $W = 200$ Вт. При этих условиях выращивания скорости роста пленок нитрида алюминия не зависели от температуры в диапазоне от 150 до 280 °C.

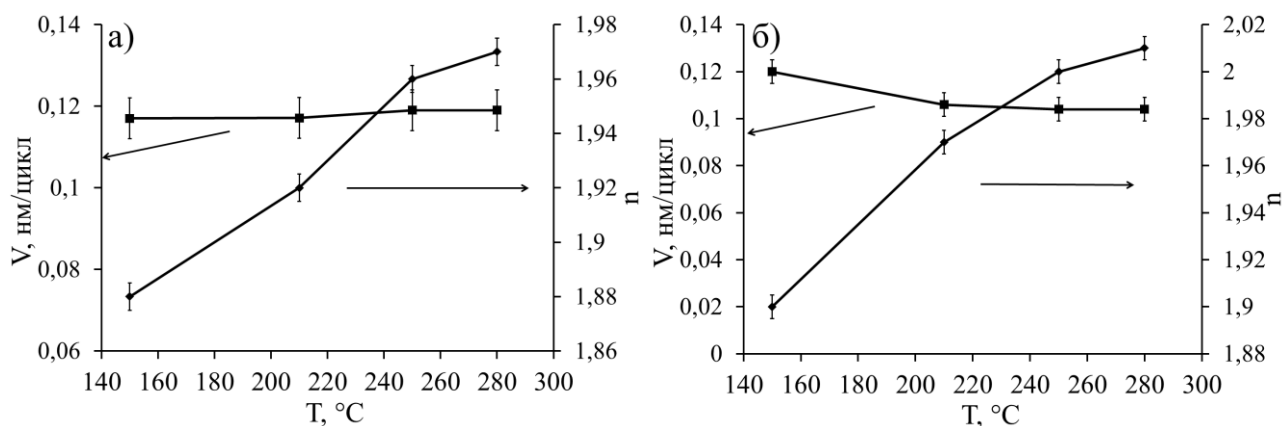


Рисунок 6 – Зависимости скорости роста и коэффициента преломления пленок AlN от температуры процесса на подложках: а) Si(100); б) Al_2O_3

Представленные на рисунке 6 зависимости скорости роста от температуры процесса для пленок, полученных при оптимальных длительностях стадий, позволяют утверждать, что в диапазоне $T = 150 - 280$ °C при использовании источника емкостно-связанной плазмы реализуется режим самоограниченного роста AlN, что является ключевым условием протекания процессов атомно-слоевого осаждения.

В завершении третьей главы сделано предположение, что увеличение показателя преломления с ростом температуры (рисунок 6) связано с изменениями микроструктуры пленок AlN. Данное обстоятельство указывает на возможность получения пленок нитрида алюминия с различной микроструктурой в режиме самоограничения.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру пленок нитрида алюминия, выращенных на подложках кремния и сапфира.

Представленные на рисунке 7 типичные спектры ИК-поглощения образцов AlN/Si, полученных при оптимизированных режимах синтеза, свидетельствуют о наличии как минимум двух колебательных мод с максимумами при $\sim 630 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 673 \text{ см}^{-1}$, характерных для пленок AlN. В случаях измерения спектров под углом падения ИК-излучения 45° проявлялась дополнительная мода $\sim 886 \text{ см}^{-1}$. Такой набор колебательных полос свидетельствовал о гексагональной структуре нитрида алюминия.

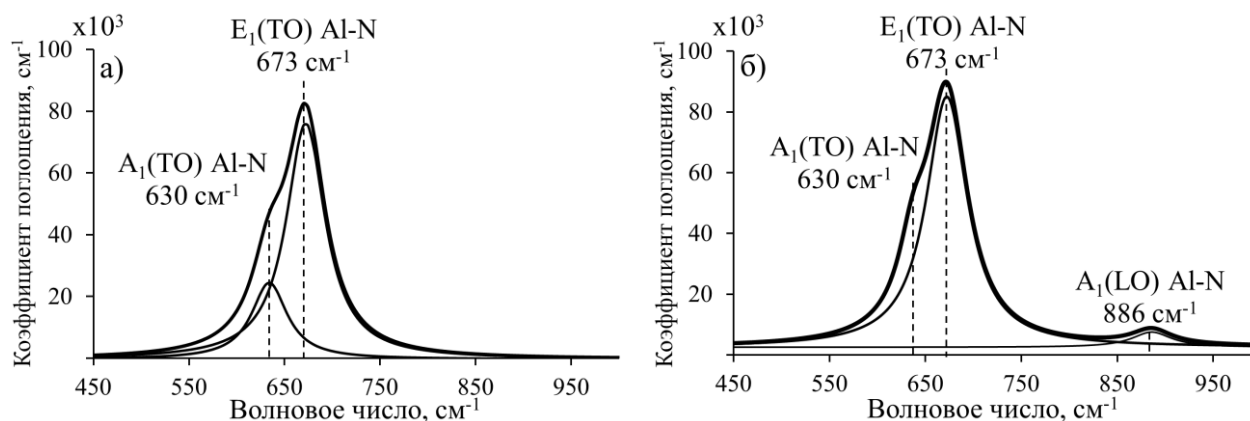


Рисунок 7 – Типичные спектры ИК-поглощения AlN/Si(100) в диапазоне $450 - 1000 \text{ см}^{-1}$: а) по нормали, б) под углом 45°

Подтверждением образования гексагональной структуры являются результаты рентгеноструктурного анализа. Как показано на рисунках 8 на дифрактограммах, полученных в геометрии Брэгга-Брентано ($\theta/2\theta$ -скан) и в геометрии малоуглового рассеяния ($\omega/2\theta$ -скан), присутствовали рефлексы (0002), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 3), (11 $\bar{2}$ 2) и (0004), характерные для AlN типа вюртцит. При этом у образцов AlN/Si, полученных при $T < 210^\circ \text{C}$, на дифрактограммах рефлексы отсутствовали или же проявлялись на уровне шума, что свидетельствовало преимущественно о рентгеноаморфной структуре. Таким образом было показано, что в режиме самоограниченного роста кристаллические пленки нитрида алюминия можно получать при температурах процесса $\geq 210^\circ \text{C}$.

Отличительной особенностью пленок AlN/Al₂O₃ являлся тот факт, что на $\theta/2\theta$ -сканах идентифицировались только рефлексы (0002) и (0004) (рисунок 9), указывающие на высокую степень кристалличности пленок AlN.

С увеличением температуры выращивания интенсивность данных рефлексов возрастала, что являлось признаком повышения кристалличности покрытий.

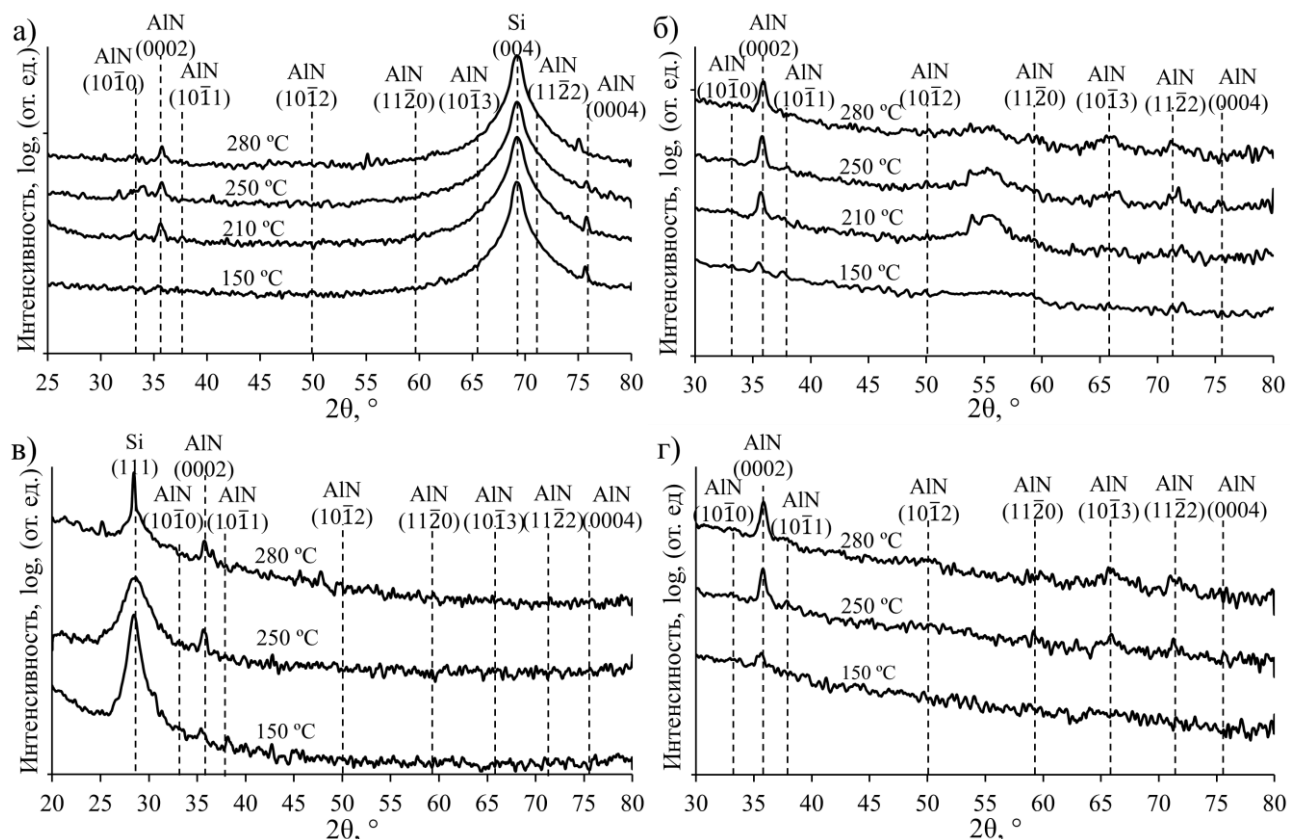


Рисунок 8 – XRD-спектры в геометрии Брэгга-Брентано ($\theta/2\theta$ -скан) и малоуглового рассеяния ($\omega/2\theta$ -скан) образцов пленок AlN, выращенных при различных температурах на подложках Si(100) (а и б) и Si(111) (в и г)

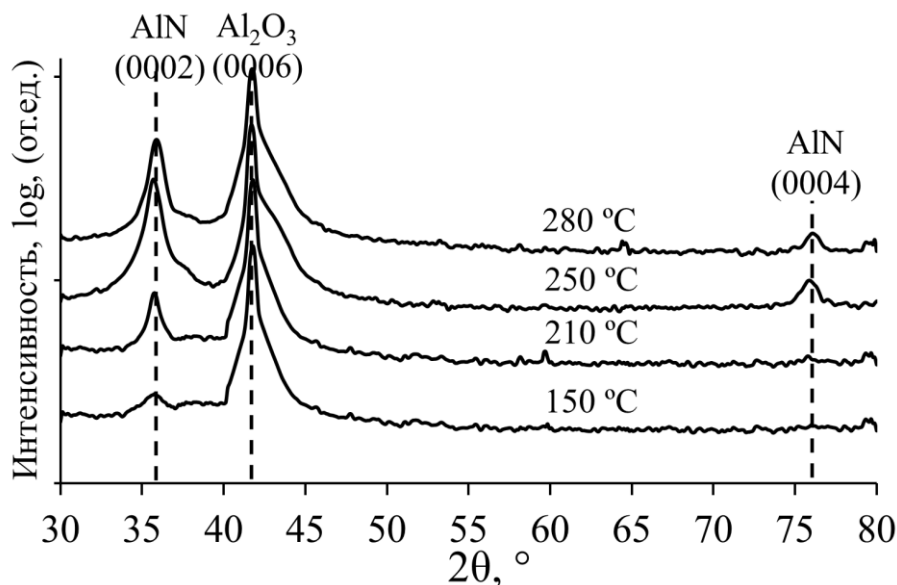


Рисунок 9 – $\theta/2\theta$ -сканы пленок AlN/Al₂O₃, выращенных при различных температурах процесса осаждения

Исследования зависимости микроструктуры выращиваемых пленок AlN от количества циклов осаждения позволили обнаружить на дифрактограммах ($\theta/2\theta$ -скан) смещение положения максимума (0002) от значений $2\theta = 35,62^\circ$ к значениям $2\theta = 35,95^\circ$. Данные смещения были обусловлены изменениями межплоскостных расстояний, возникающих в следствие наноразмерных эффектов в пленках. Стоит отметить, для AlN/Si явного смещения положения рефлекса (0002) не происходило. Кроме того, независимо от выбора материала подложки с увеличением толщины слоя уменьшались значения ширины на половине максимума интенсивности (FWHM) рефлекса (0002), что свидетельствовало о повышении кристалличности пленок при увеличении числа циклов осаждения. Причиной этого являлось изменение полей деформации, создаваемых дислокациями, а также двухосными внутренними механическими напряжениями (σ), возникающими в результате гетероэпитаксиального роста на границе раздела пленка/подложка.

Проведенные на основе рентгеноструктурного анализа расчеты показали, что увеличение толщины покрытия AlN/Al₂O₃ приводило к снижению величины σ и стремлению параметра кристаллической решетки (c) к значениям ненапряженного нитрида алюминия ($c_0 = 4,979 \text{ \AA}$). (таблица 1). Эти обстоятельства подтверждают то, что с увеличением толщины происходило повышение кристалличности материала. В случае AlN/Si (таблица 2) возрастание толщины покрытия до ~60 нм не сопровождалось существенными изменениями этих величин, что говорит о сохранении внутренних напряжений.

Таблица 1. Характеристики пленок AlN/Al₂O₃ на основе XRD-анализа

Количество циклов	80	200	300	450	500
h , нм	–	17	29	41	47
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

Таблица 2. Характеристики пленок AlN/Si на основе XRD-анализа

Количество циклов	80	200	250	300	350	450	500
h , нм	9,2	23	30,31	35,14	41,81	52,47	58,9
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

Для анализа степени кристалличности пленок AlN на подложках сапфира, а также для определения величины плотности винтовых дислокаций, были проведены исследования методом кривых качания ($\Delta\omega$ -скан).

Полученные $\Delta\omega$ -сканы, измеренные для кристаллографического рефлекса (0002), представлены на рисунке 10 (R-кривая).

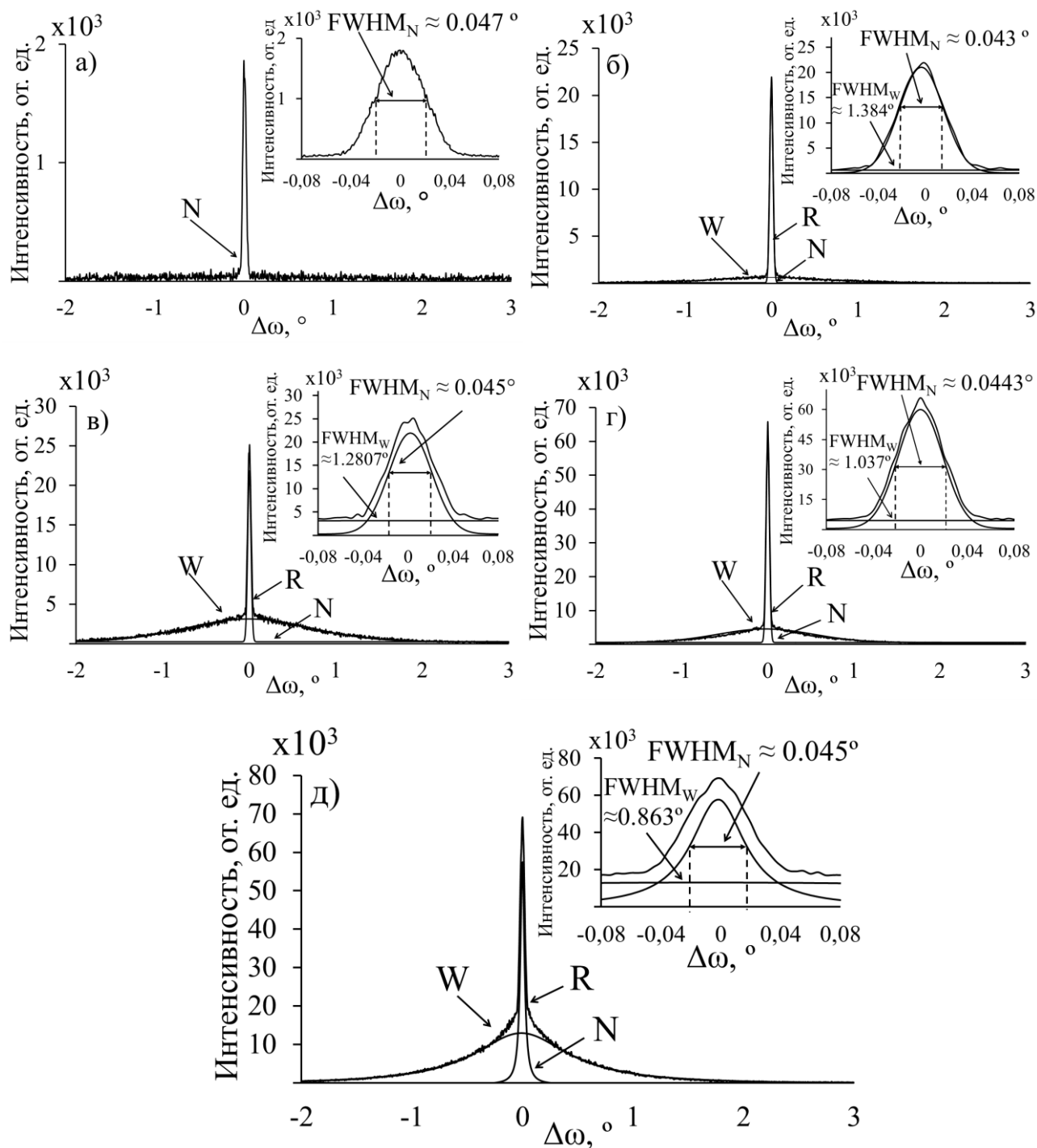


Рисунок 10 – Кривые качания экспериментальных образцов AlN/c-Al₂O₃, выращенных при различном количестве циклов осаждения: а) 80, б) 200, в) 300, г) 450, д) 500

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). Принимая во внимание, что природа N-пики связана с дифракцией

рентгеновских лучей от плоскости (0002), можно утверждать, что значение его $FWHM_N$ характеризует степень структурного совершенства кристаллитов в пленках. Проведенные исследования показали, что величина $FWHM_N$ для всех образцов составила порядка $0,045^\circ \pm 0,002^\circ$ (162 ± 7 арксек), что позволяет классифицировать данные пленки как «с-ориентированные». Природа W-пика обусловлена диффузионным рассеянием рентгеновского излучения на границе пленка/подложка либо наличием пор или дислокаций.

На основании мозаичной модели были проведены расчеты значений плотности винтовых дислокаций (ρ) (таблица 3), согласно которым при увеличении толщины пленки наблюдалось снижение плотности дефектов.

Таблица 3. Характеристики пленок AlN/Al₂O₃ методом кривых качания

Количество циклов	80	200	300	450	500
$FWHM_W$	-	1,38	1,28	1,03	0,86
$\rho \cdot 10^{14}, \text{см}^{-2}$	-	1,8	1,55	1,017	0,7
I_N/I_W	-	21	7,09	3,8	1,8

Представленные в диссертационной работе исследования зависимости средней квадратичной шероховатости (RMS) поверхности пленок AlN от количества циклов позволили установить, что увеличение толщины покрытия приводило к линейному возрастанию средних значений RMS от 0,45 до 1,4 нм для AlN/Si и от 0,7 до 1,84 нм для AlN/Al₂O₃. В совокупности с данными рентгеноструктурного анализа полученные зависимости указывают на то, что при низких температурах процессов осаждения снижение шероховатости было сопряжено с уменьшением кристалличности пленок. Вместе с этим, при увеличении толщины покрытия наблюдалось возрастание размеров кристаллитов (D), причем их величина для AlN/Al₂O₃ была сопоставима с толщиной покрытия (таблица 1), а в случае AlN/Si - в 3 – 4 раза меньше (таблица 2). В режиме самоограниченного роста сам факт увеличения RMS поверхности и размеров кристаллитов при увеличении толщины покрытия указывает на роль процессов поверхностной диффузии в формировании кристаллической пленки. Учитывая это обстоятельство, можно утверждать, что доминирующим механизмом зарождения и роста пленок AlN методом PEALD является островковый механизм Фольмера-Вебера.

В случае использования подложек сапфира при толщине покрытия $h < 15$ нм кристаллиты AlN имели малые размеры и, вероятно, не образовывали сплошной пленки. Наличие N-кривой и малые значения $FWHM_N$ в этом случае свидетельствуют о существовании наноразмерных островков, ориентированных вдоль направления [0001]. Основываясь на этих результатах, был сделан 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 увеличение размера кристаллитов в несколько раз и снижение плотности дислокаций вследствие срастания островков. При толщинах более 15 нм формировался

сплошной слой. Достижение толщины покрытия 45 – 50 нм характеризовалось минимальными значениями напряженности структуры, возросшими размерами кристаллитов и значений шероховатости. Учитывая постоянное снижение величины отношений интенсивностей I_N/I_W N-кривой и W-кривой (таблица 3) при дальнейшем повышении толщины покрытия следует ожидать еще большее уменьшение внутренних напряжений 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). Сам факт отсутствия преимущественной кристаллографической ориентации при малых толщинах на $\theta/2\theta$ и $\omega/2\theta$ сканах может свидетельствовать об образовании на начальных этапах роста рентгеноаморфных пленок. 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 результатам расчетов, приведенных в таблице 2, при увеличении толщины пленок AlN до 40 – 50 нм не наблюдалось существенных изменений величины внутренних напряжений. Это обстоятельство является основанием утверждать, что в пределах полученных значений толщины на подложках кремния были сформированы мелкозернистые нанокристаллические пленки без четко выраженной преимущественной ориентации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении диссертации сформулированы основные выводы.

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 $\text{N}_2/\text{H}_2 = 20/80$ см³/мин, потоки азота в камеру реактора и непосредственно в сам реактор $R(k) = 200$ см³/мин, $R(r) = 300$ см³/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.

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 степень кристалличности пленок нитрида алюминия, выращенных

на подложках сапфира, выше, чем у пленок, полученных на подложках кремния. Пленки AlN на подложках Al₂O₃ классифицируются как «с-ориентированные» покрытия, для которых ширина кривой качания на половине интенсивности составляет 162±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, Al₂O₃) происходит повышение степени кристалличности, оптической плотности материала, шероховатости поверхности и размеров кристаллитов. Наряду с этим, для гетероэпитаксиальных пленок AlN/Al₂O₃ 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 работ, опубликованных по теме исследования

1. Ambartsumov, M.G. The dependence of aluminum nitride thin-film microstructure on the number of low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition process cycles / **M.G. Ambartsumov**, V.A. Tarala, S.O. Krandievsky, A. A. Kravtsov, A.B. Sautiev, L.M. Mitrofanenko // Surface and coatings Technology. – 2019. – 378. – P. 1-7.

2. Tarala, V. Growing c-axis oriented aluminum nitride films by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition at low temperatures / V. Tarala, **M. Ambartsumov**, A. Altakhov, V. Martens, M. Shevchenko // Journal of Crystal Growth. – 2016. – V. 455. – P. 157-160.

3. Tarala, V. Growing oriented AlN films on sapphire substrates by plasma-enhanced atomic layer deposition / V. Tarala, A. Altakhov, **M. Ambartsumov**, V. Martens, // Technical Physics Letters. – 2017. – V. 43 (1). – P. 74-77.

4. Способ низкотемпературной плазмоактивированной гетероэпитаксии наноразмерных пленок нитридов металлов третьей группы таблицы Д.И. Менделеева: пат. 2658503 Рос. Федерация: МПК Н 01 L 21/205 / **М. Г. Амбарцумов**, В. А. Тарала; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет». – № 2017120866; заявл. 14.06.2017; опубл. 21.06.2018, Бюл. № 18. – 10 с.

5. Амбарцумов, М.Г. Синтез тонких пленок нитрида алюминия методом PEALD при различных длительностях плазменной экспозиции /

М.Г. Амбарцумов, А.С. Алтахов, В.А. Тарала, В.Я. Мартенс, С.В. Лисицын // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2016. – № 2 (53). – С. 7-12.

6. Tarala, V. Growth of heteroepitaxial aluminium nitride films on aluminium oxide substrates via PEALD method / V. Tarala, A. Altakhov, **M. Ambartsumov**, V. Martens, M. Shevchenko // 14th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition, Russia, 2-4 October. – St. Petersburg, 2016. – 7886528. – P. 29-30.

7. Tarala, V. Synthesis of AlN films via PEALD method /V. Tarala, **M. Ambartsumov**, V. Martens, A. Altakhov, M. Shevchenko // International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. Abstracts. Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2016. – P. 332.

8. Амбарцумов, М.Г. Влияние длительности плазменной экспозиции на коэффициент преломления тонких пленок нитрида алюминия, выращенных методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения / **М.Г. Амбарцумов**, А.С. Алтахов, С.О. Крандиевский // Актуальные проблемы электроэнергетики, электроники и нанотехнологий, Материалы IV-й ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета. – Ставрополь, 2016. – С. 16-18.

9. Амбарцумов, М.Г. Зависимость микроструктуры тонких пленок нитрида алюминия, выращенных методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения, от длительности плазменной экспозиции / **М.Г. Амбарцумов**, В.А. Тарала, С.О. Крандиевский, В.А. Лапин, Д.С. Кулешов, И.С. Чикулина, Л.В. Тарала // III Международная конференция молодых ученых по современным проблемам материалов и конструкций, Республика Бурятия, Россия, 24-28 августа. – Улан-Удэ, 2019. – С. 40-44.

10. Амбарцумов М.Г. Зависимость микроструктуры тонких пленок нитрида алюминия от температуры процесса плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения / **М.Г. Амбарцумов**, В.А. Тарала // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2020». – Нальчик, 2020. – С.256-259.