

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОВЕДЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК
(ИПМаш РАН)**

В.О., Большой проспект, д.61, Санкт-Петербург, 199178
Тел.: (812)-321-4778; факс: (812)-321-4771; www.ipme.ru

ОГРН 1037800003560, ИНН/КПП 7801037069/780101001



№ _____
на № _____ от _____



Утверждаю
Врио директора ИПМаш РАН, д.т.н.
_____ В.А. Полянский
« 16 » ноября _____ 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Амбарцумова Михаила Георгиевича
**«Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения
на микроструктуру, состав и свойства пленок нитрида алюминия»**
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности **05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники**

Актуальность работы.

Нитрид алюминия (AlN) – это один из важнейших полупроводниковых материалов, который применяется в изготовлении светодиодов, полупроводниковых лазеров, фотодетекторов, тонкопленочных акустических резонаторов и других изделиях СВЧ-электроники. Улучшение характеристик существующих и разработка новых элементов электроники неразрывно связаны с совершенствованием технологий синтеза тонких пленок и гетероструктур на их основе.

В свете современных тенденций развития микро- и нанoeлектроники, сопряженных с возрастанием требований к точности контроля толщины, состава и структуры пленок, особую важность приобретают исследования процессов атомно-слоевого осаждения (ALD). Следует отметить, что методы ALD позволяют контролировать толщины покрытия с точностью до одного моноатомного слоя, что недостижимо для других физических и химических способов выращивания пленок. Отличительной особенностью метода ALD

является реализация процесса роста слоев в режиме самоограничения, суть которого заключается в образовании каждого нового слоя вещества материала путем протекания поверхностных химических реакций, лимитированных количеством свободных функциональных групп предыдущего слоя. При этом применение плазменной активации атомно-слоевого осаждения (PEALD) позволяет значительно уменьшить температуры процесса синтеза, тем самым снизить риски возникновения внутренних механических напряжений и дислокаций в наногетероструктурах при их гетероэпитаксиальном выращивании.

До недавнего времени, методами плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения удавалось выращивать только аморфные и поликристаллические пленки AlN. Однако для большинства практических применения нитрида алюминия крайне важно получать его с высокой степенью кристалличности и иметь возможность осуществлять четкий контроль микроstructures осаждаемых покрытий. В связи с этим изучение процессов плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения пленок нитрида алюминия является также **актуальной** научной задачей.

Диссертационная работа Амбарцумова М.Г. посвящена изучению процессов синтеза пленок нитрида алюминия методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения, определению критических параметров и условий реализации режима самоограниченного роста метода PEALD, а также нахождению путей повышения кристалличности осаждаемых покрытий.

Научная новизна

1. Впервые на подложках кремния и сапфира при использовании источника емкостно-связанной плазмы методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения при температурах менее 300 °C получены кристаллические пленки нитрида алюминия.

2. Установлено, что в режиме самоограничения, микроstructure 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. Показано, 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.

Оптимизированные режимы выращивания пленок нитрида алюминия методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения были использованы в производстве предприятиями АО «Оптрон-Ставрополь» и ООО НПФ «Экситон», а также внедрены в учебный процесс физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», что подтверждается представленными в приложениях Актами внедрения.

Общая характеристика работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 174 страницах и состоит из введения, четырех глав с выводами, заключения, список литературных источников (243 наименования), четырех приложений. Работа включает 19 таблиц и 58 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных источников по проблеме диссертационного исследования. Дана характеристика кристаллической структуры и свойств нитрида алюминия, а также проанализированы области его применения. Рассмотрены достижения в получении пленок AlN методами физического осаждения и химического газофазного синтеза. Описаны теоретические основы метода атомно-слоевого осаждения и проведен критический анализ особенностей его применения для выращивания качественных пленок нитрида алюминия.

Во второй главе представлена методика синтеза пленок нитрида алюминия методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на подложках монокристаллического кремния и лейкосапфира. Даны характеристики используемых для осаждения материалов и исследовательского оборудования. Подробно описаны методики исследования структуры и свойств образцов с помощью методов эллипсометрии, ИК-спектроскопии,

рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на скорость роста, состав и свойства пленок нитрида алюминия. В частности, рассмотрено влияние состава и соотношения газов плазмообразующей смеси азота/водорода; длительностей подачи триметилалюминия и последующей продувки; а также длительности стадии плазменной экспозиции и температуры процесса осаждения. Следует отметить, что на основании проведенных исследований автором диссертации Амбарцумовым М.Г. были определены оптимальные длительности стадий и условия реализации режима самоограничения процесса синтеза нитрида алюминия. Кроме того, отмечено критическое влияние длительности стадии плазменной экспозиции на образование кристаллических пленок нитрида алюминия и продемонстрирована возможность получения слоев AlN с различной микроструктурой.

В четвертой главе представлены результаты исследования зависимости микроструктуры слоев нитрида алюминия, от условий выращивания в режиме самоограничения плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения. В диссертации показано, что независимо от выбора материала подложки (Al_2O_3 , Si) кристаллические пленки AlN выращиваются при температурах выше 210°C . Полученные при этом образцы обладали гексагональной структурой типа вюртцит. Кроме того, впервые с использованием плазмы ВЧ-источника ёмкостно-связанного типа и при температурах осаждения менее 300°C продемонстрирована возможность синтеза «с-ориентированных» покрытий нитрида алюминия на подложках сапфира. На основании проведенных исследований зависимости микроструктуры образцов AlN автором диссертации Амбарцумовым М.Г. были получены следующие важные научные результаты.

1. Было обнаружено, что если пленки AlN осаждаются на подложку в диапазоне температур от 150 до 280°C и, одновременно при этом используется режим плазменной активации прекурсоров, то в этом случае происходит полное химическое превращение хемосорбированных реакционных групп прекурсора ТМА в слои нитрида алюминия. Это весьма важный научный и практический результат.

2. В результате исследований было установлено, что, чем выше длительность стадии плазменной экспозиции прекурсоров, тем выше степень кристалличности пленок AlN.

3. Автор диссертации показал, что в режиме самоограничения кристаллические пленки нитрида алюминия начинают зарождаться при температурах процесса осаждения, превышающих 210°C , и с увеличением температуры степень кристалличности возрастает.

4. Автор обнаружил, что с увеличением толщины плёнок AlN, вне зависимости от материала подложки (Si, Al_2O_3), происходит повышение степени их кристалличности, а также связанных со степенью кристалличности

таких свойств, как оптическая плотность материала и размеры кристаллитов. У пленок AlN, выращенных на Al_2O_3 , с увеличением толщины, кроме того, наблюдается снижение величин внутренних механических напряжений и плотности дислокаций.

Достоверность результатов исследований обеспечена применением современного технологического и измерительного оборудования, всесторонними исследованиями полученных образцов различными независимыми методами (эллипсометрия, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, АСМ, СЭМ), а также соответствием теоретических представлений с экспериментальными результатами.

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. Получен патент на изобретение. Результаты диссертационной работы были представлены на конференциях регионального и международного уровня: 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).

Замечания по диссертационной работе.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и предложения:

1. На стр. 111 диссертации написано: «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.». Совершенно банальная фраза. Не понятно, что это фразой хотел сказать автор. Различие между чем и чем?

2. На стр. 127 написано «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 (σ_{tensile}). Подобный переход и наблюдение тенденции к увеличению растягивающих напряжений в [18] авторы связывают с ростом кристалличности покрытий.». Хотелось бы отметить, что в 2015 г. была опубликована работа «Р.С. Телятник, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. Релаксация деформаций несоответствия за счет пор и отслоений и условия образования дислокаций, трещин и гофров в эпитаксиальной гетероструктуре $\text{AlN}(0001)/\text{SiC}/\text{Si}(111)$ // ФТТ, (2015), том 57, вып. 1, с.153-162.», в которой было теоретически показано, что существует несколько каналов релаксации упругой энергии при росте AlN на Si. В частности, релаксация напряжений может приводить к «гофрированию» поверхности пленки, за счет частичного ее отслоения, что ведет к росту шероховатости. С ростом толщины слоя пленки и степени его кристалличности будет возрастать вероятность зарождения дислокации на границе пленка-подложка. При еще большем возрастании толщины будут образовываться трещины. Поэтому, ничего удивительного нет в том, что происходит смена знака упругих напряжений при увеличении степени кристалличности слоя.

3. В диссертации не очень понятно объяснено, что имеется ввиду под пиками FWHM_N , FWHM_w и FWHM_R на рис.4.12. Как они были получены?

4. На стр. 135 обсуждаются механизмы массопереноса и основное обсуждение «крутится» вокруг поверхностной диффузии. Отметим, что при росте пленок, в случае если поверхностная диффузия затруднена может реализоваться в тонком ламинарном газовом слое, прилегающем к поверхности подложки. Массоперенос при таком механизме значительно увеличивается.

Указанные замечания не ставят под сомнение основные результаты и выводы, не снижают научную и практическую значимость работы. Работа выполнена на высоком и современном научно-техническом уровне.

Заключение

Диссертационная работа Амбарцумова Михаила Георгиевича на тему «Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру, состав и свойства пленок нитрида алюминия» является завершенным научным исследованием. Представленные в работе результаты являются достоверными, а выводы обоснованными.

Диссертационная работа «Влияние условий плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения на микроструктуру, состав и свойства пленок нитрида алюминия», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям Положения о порядке

присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», а ее автор, Амбарцумов Михаил Георгиевич, достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Отзыв составлен и одобрен на основании ознакомления с текстом диссертации, автореферата и публикаций, а также публичного выступления Амбарцумова М.Г на заседании научного семинара лаборатории «Структурных и фазовых превращений в конденсированных средах» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем машиноведения Российской академии наук» «16» ноября 2020 г., протокол № 5.

Д.ф.-м.н., профессор,
Зав. лабораторией структурных и фазовых
превращений в конденсированных средах ИПМаш РАН,
Заслуженный деятель науки РФ,
Лауреат премии Президиума РАН
им. П.А. Ребиндера и премии
Правительства СПб и СПбНЦ РАН
по физике им. А.Ф. Иоффе.



Кукушкин С.А

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем машиноведения Российской академии наук»

Адрес: 199178, Россия, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, Большой проспект, 61.

Телефон: +7-812-3214778, +7-812-3214784

Сайт организации: <http://www.ipme.ru>



Кукушкина С.Ф.
МОЩНИКА ДИРЕКТОРА

/Игдреева С.И./

2020 г.