

**Нарцев В.М., канд. техн. наук, с. н. с.,
Зайцев С.В., инженер-исследователь,
Прохоренков Д.С., инженер-исследователь,
Евтушенко Е.И., д-р техн. наук, проф.,
Ващилин В.С., канд. биол. наук, доц.**

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ALN-ПОКРЫТИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА ПРИ ОСАЖДЕНИИ НА САПФИР МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ*

nvm84@yandex.ru

В работе исследовано влияние концентрации азота на структурные характеристики алюминий-нитридных покрытий, осажденных дуальным магнетронным методом на монокристаллический сапфир в условиях несбалансированной магнитной системы. Параметры элементарной ячейки, наклон, концентрация и размер зерен покрытий изучались методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Установлено, что структура покрытий в конечном итоге определяется состоянием поверхности распыляемых мишеней и потоком примесей в камеру. Рост концентрации N_2 в области, когда поверхности мишеней остаются частично покрытыми AlN_x , сопровождается увеличением параметра с элементарной ячейки AlN покрытия и концентрации зерен, плоскости (002) которых практически параллельны поверхности покрытия. При этом уменьшается параметр a элементарной ячейки и доля наклонных зерен. В случае полностью закрытых AlN_x мишеней параметры a и c увеличиваются с одновременным повышением разориентации зерен и дефектности покрытия. Доменная эпитаксия проявляется в момент перехода к режиму распыления мишеней, полностью покрытых AlN_x .

Ключевые слова: нитрид алюминия, сапфир, магнетронное осаждение, структура.

Введение. Потребность в оптоэлектронных устройствах, работающих в ультрафиолетовом диапазоне, а также в силовых и СВЧ компонентах, надежно функционирующих даже в экстремальных условиях, вызвала у производителей и разработчиков повышенный интерес к нитриду алюминия (AlN) [1–5]. Однако широкому внедрению нитридных гетероструктур мешают трудности связанные с формированием низкодефектных эпитаксиальных слоев AlN на различных материалах, в частности, на монокристаллическом сапфире. Среди различных способов получения тонких слоев AlN [6–11] наиболее перспективен, на наш взгляд, метод магнетронного распыления [12]. Так, этот метод имеет максимальные технологические возможности для управления процессом формирования структуры покрытия через регулирование массовых и энергетических потоков на подложку [13]. По этой причине, актуальны исследования направленные на поиск режимов магнетронного напыления эпитаксиальных низкодефектных слоев AlN , в частности, обеспечивающих параллельность плоскостей (001) AlN и сапфира [14].

В данной работе изучалось влияние состава плазмообразующего газа на структуру алюминий-нитридных покрытий с целью поиска тенденций формирования эпитаксиальных слоев. Это исследование является продолжением более ранних работ [15, 16].

Методика. Покрытия AlN были нанесены на сапфировые подложки *c*-ориентации методом дуального магнетронного распыления в вакуумной установке QUADRA 500TM с несбалансированной магнитной системой. Перед напылением покрытий подложки подвергались ультразвуковой очистке в ацетоне, а затем промывались деионизованной водой и сушились в потоке сухого азота. Вакуумная камера откачивалась до давления не более $5 \cdot 10^{-3}$ Па, которое было достигнуто с помощью турбомолекулярного насоса. Скорость откачки составляла 642–692 л/мин при давлении 0,012 Па. Для удаления остаточных загрязнений производилась очистка поверхности подложек ионами аргона в течение 10 мин при давлении $6,5 \cdot 10^{-2}$ Па и напряжении на ионном источнике 2 кВ. Алюминий-нитридные покрытия осаждались при токе разряда 6 А, напряжении разряда 350–400 В, частоте импульсов биполярного питания 20 кГц, рабочем давлении 0,22 Па. Концентрация азота в плазмообразующей смеси, в которую в качестве рабочего газа входил аргон, варьировалась в диапазоне 15–50 об. %. Распыляемыми мишенями служили две алюминиевые пластины ($372 \times 74 \times 6$ мм) с содержанием Al не менее 99,8 мас. %. Дистанция «мишень–подложка» была 70 мм, а время напыления составляло 120 мин.

Кристаллическая структура покрытий изучалась с помощью рентгеновской дифракции

(ARL X'TRA, ThermoTechno) в диапазоне углов 2θ от 20° до 90° в режиме асимметричного компланарного измерения со скользящим углом падения $\alpha=3^\circ$ (θ -scan) для исключения пиков от подложки. Индексирование пиков, а также определение параметров a и c элементарной ячейки, осуществлялись по данным моделирования дифракции от кристаллического AlN.

Углы $\gamma_{(hkl)}$ между осью c зерен покрытия AlN и нормалью к поверхности образца, т.е. осью c сапфировой подложки, по пикам соответствующих плоскостей (hkl) были определены с учетом геометрии дифракционного измерения по формуле

$$\gamma_{(hkl)} = |\Delta_{(hkl)/(002)} - \theta_{(hkl)} + \alpha|, \quad (1)$$

где $\theta_{(hkl)}$ – угол, под которым наблюдается пик (hkl) на дифрактограмме, $\Delta_{(hkl)/(002)}$ – угол между кристаллографическими плоскостями (hkl) и (002) в AlN.

Размеры областей когерентного рассеивания рентгеновских лучей L_{OKP} , т.е. характеристические размеры зародышей, для пиков (002) и (103) рассчитывались по формуле Шеррера:

$$L_{OKP} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

где $k=0,878$ – усредненная константа, вычисленная из модели рентгеновской дифракции на зернах AlN конечных размеров для пиков (002) и (103) ; λ – длина волны рентгеновского излучения, $\lambda = 0,1541744$ нм; β – полная ширина рефлекса на его полувысоте в радианах (по шкале 2θ); θ – угол, под которым наблюдается пик дифракции [17].

Оценка диаметра d (нм) зародышей производилась исходя из необходимости пересечения рентгеновским лучом такого числа плоскостей, которое помещается в L_{OKP} :

$$d = L_{OKP} / \sin(\theta - \alpha) \quad (3)$$

Морфология поверхности, фрактограммы и толщина покрытий исследовались на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

Основная часть. Все полученные покрытия согласно данным рентгеновской дифракции (рис. 1) относятся к кристаллическому AlN с вюрцитовой структурой.

При этом пик дифракции от плоскости (103) , полученный в режиме θ -scan, происходит от зерен AlN, плоскости (002) которых практически параллельны плоскости образца.

Структура образцов, осажденных при 30 и 40 об. % N_2 , представлена зернами AlN как минимум двух типов: одни зерна AlN имеют плоскости (002) параллельные плоскости (002) сап-

фировой подложки, у других нормали к плоскостям (002) AlN отклоняются на $\sim 15^\circ$ от нормали образца. Невысокие пики от плоскостей (102) , (100) и (112) для образцов, полученных при 15 и 20 об. % N_2 , обуславливают уменьшение ориентированности структуры покрытия. Наименее ориентированным является покрытие, синтезированное при 50 об. % N_2 , в котором значительна доля зерен с углами наклона плоскости c AlN к поверхности образца ~ 21 , 76 и 46° для пиков (102) , (100) и (101) соответственно.

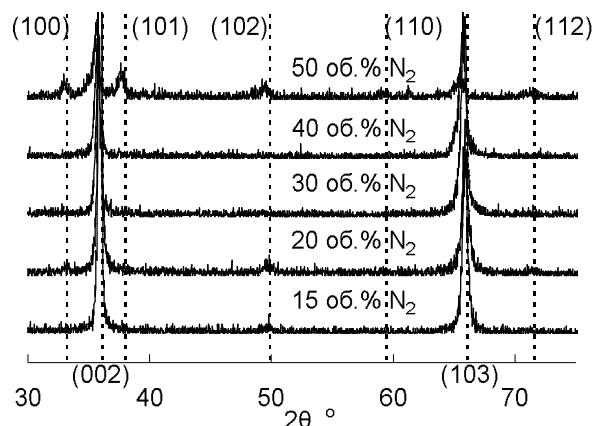


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий на сапфире, осажденных при различных концентрациях азота в плазме (режим θ -scan)

Одной из причин отклонения осей c на угол $\sim 15^\circ$ от нормали поверхности образца, по-видимому, является высокая свободная поверхностная энергия боковых граней (100) и/или (110) зерен AlN. Так, если два зерна растут недалеко друг от друга, то энергетически выгоден будет наклон одного зерна к другому с касанием и дальнейшим сращиванием, вследствие чего значительно сократится удельная поверхность и поверхностная энергия [18]. Присутствие наклонных зерен свидетельствует о наличии угловых межстолбчатых границ, наполненных краевыми дислокациями или образующие клиновые поры.

Относительная высота пика (103) пропорциональна количеству зерен, дающих этот пик, что согласуется с изменением параметра a элементарной ячейки AlN (рис. 2).

Действительно, чем меньше параметр a , тем большее количество зерен может поместиться на единичной площади и тем больше будет интенсивность пика дифракции. Аналогично для параметра c – чем больше этот параметр, тем меньшее количество плоскостей (002) будет участвовать в дифракции и, следовательно, меньше будет относительная интенсивность соответствующего пика (рис. 3).

Однако рис. 2 и рис. 3 не вскрывают причины роста параметра c и перехода через минимум

параметра a элементарной ячейки AlN при увеличении доли азота. Поэтому рассмотрим процесс напыления с позиций энергии осаждаемых атомов, потока примесей в вакуумную камеру и энергии бомбардировки частицами плазмы, которые в наибольшей степени определяют структуру покрытия [13]. Энергия осаждаемых атомов пропорциональна удельной энергии E , Дж/нм, которая равна отношению мощности разряда к скорости осаждения, поток примесей Q , см³·Па/мин, пропорционален произведению натекания на базовое давление, а энергия бомбардировки пропорциональна напряжению разряда. Тогда, согласованность резкого снижения напряжения разряда (данные не приведены) с резким увеличением параметра c в области 15–30 об. % N₂ указывает на сокращение уплотняющего действия от бомбардировки покрытия, в частности, нейтралами Ar⁰.

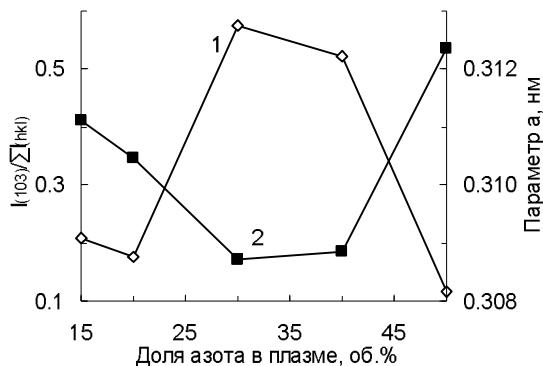


Рис. 2. Зависимости относительной интенсивности пика (103) (1) и параметра a (2) элементарной ячейки AlN от концентрации азота в магнетронной плазме

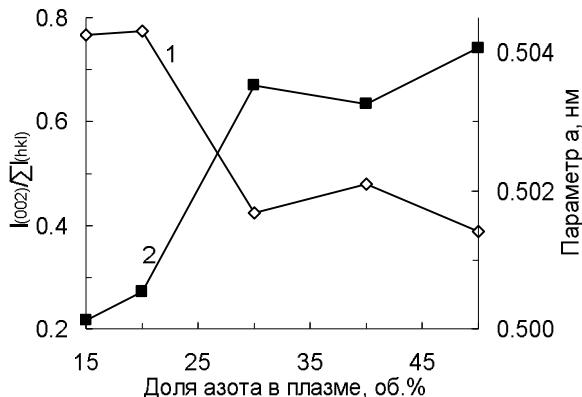


Рис. 3. Зависимости относительной интенсивности пика (002) (1) и параметра c (2) элементарной ячейки AlN от концентрации азота в магнетронной плазме

В области 30–50 об. % N₂ механизм повышения значений параметра c сложнее, так как наряду с увеличением концентрации N₂ уменьшается толщина покрытий. Как известно, и уменьшение толщины покрытий [19], и переход к большим концентрациям N₂ для образцов оди-

наковой толщины [20] увеличивает параметр c элементарной ячейки AlN. Но источником роста параметра c является склонность покрытий, осаждаемых при 30–50 об. % N₂, к формированию дефектов. Это косвенно подтверждает небольшое синхронное снижение параметра c и потока примесей в камеру в указанном диапазоне концентраций N₂ (рис. 4).

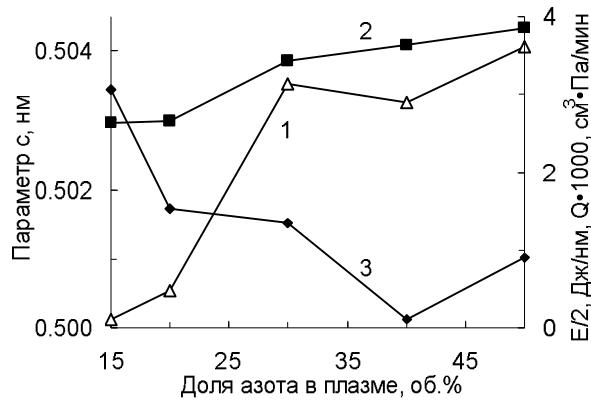


Рис. 4. Зависимость от доли азота в плазме параметра c элементарной ячейки AlN (1), удельной энергии (2) и потока примесей в камеру (3)

Повышенное дефектообразование связано с ростом энергии осаждающихся атомов (см. рис. 4 кривая 2), которые способны передавать свою энергию только поверхностным моноатомным слоям. Этой энергии, вероятно, становится достаточно для такого усиления поверхностной подвижности атомов, что часть их покидает покрытие, образуя дефекты.

При 30–40 об. % N₂ параметр a приобретает значение, которое оптимально соответствует доменной эпитаксии, т.е. на каждые 9 расстояний Al-Al в Al₂O₃ строго приходится 8 расстояний Al-Al в AlN, что указывает на относительно низкую подвижность осаждающихся атомов в плоскости (002) и преимущественное действие структуры подложки (рис. 5).

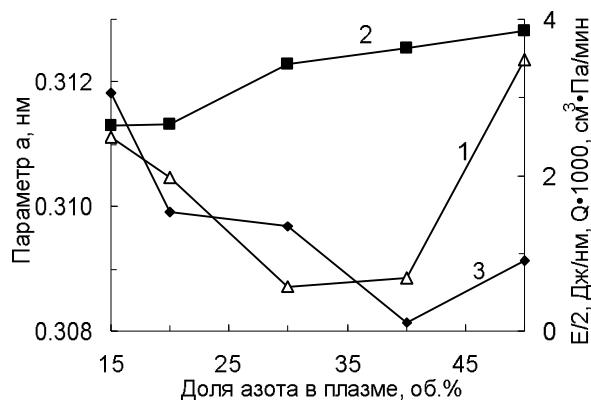


Рис. 5. Зависимость от доли азота в плазме параметра a элементарной ячейки AlN (1), удельной энергии (2) и потока примесей в камеру (3)

Выход из указанного диапазона концентраций N₂, по-видимому, ведет к усилению по-

движности атомов, вследствие чего структура покрытия испытывает все меньшее влияние подложки и стремится приобрести параметр a , свойственный массивному AlN. При этом усиление поверхностной подвижности атомов в плоскости (002) для области малых концентраций N₂, вероятно, связано с передачей им им-

пульса от ударов нейтралами, а для области высоких концентраций N₂ обеспечивается повышенной энергией самих осаждающихся атомов.

По данным электронной микроскопии все покрытия имеют столбчатую структуру (пример приведен на рис. 6) с различными размерами зерен (табл. 1).

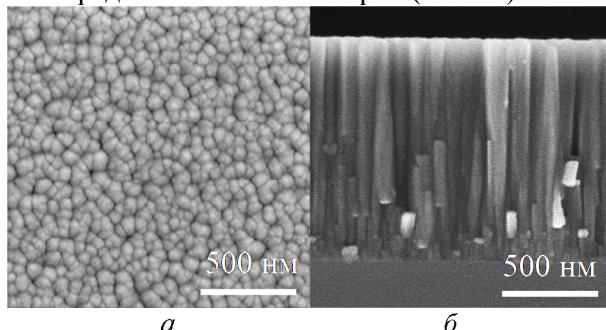


Рис. 6. Пример морфологии поверхности (а) и фрактограммы (б) покрытия AlN, осажденного при 15 об.% N₂ в магнетронной плазме

Таблица 1
**Характеристики покрытий по данным
электронной микроскопии**

Доля N ₂ , об. %	Толщина покрытия, нм	Средний размер зерна, нм
15	1905	48
20	1677	40
30	1166	32
40	1105	30
50	1047	37

Можно заметить, что средний размер зерен практически линейно увеличивается с ростом толщины покрытия, за исключением одной точки, которая соответствует покрытию со значительно отличающейся структурой (имеются зерна, дающие пики (100) и (101)). Т.е., при постоянных условиях осаждения с ростом толщины увеличивается вероятность залечивания дефектов, поэтому на толстых покрытиях наблюдаются более крупные зерна.

В общем, характер изменения среднего диаметра зерен по данным микроскопии согласуется с данными рентгеновской дифракции (рис. 7).

Различие, наблюдаемое при 50 об. % N₂, обусловлено присутствием в покрытии зерен, дающих пики (100) и (101), которые входят в расчет среднего диаметра по данным микроскопии и не участвуют в вычислениях по формуле Шеррера. При этом уменьшение потока примесей в камеру ведет к увеличению размеров зародышей, что отчетливо наблюдается в области 40 об. % N₂. Т.е. примесь, адсорбируясь на зерне, обрывает его рост и инициирует зарождение нового зерна, поэтому присутствие примесей будет приводить к формированию мелкозернистой структуры покрытия. Общая тенденция к

уменьшению размеров зародышей с увеличением доли азота (рис. 8, кривая 2) связана с участием взаимодействия поверхностных атомов Al с азотом, которое ведет к уменьшению подвижности атомов Al и, как результат, неспособности сформировать крупные зародыши.

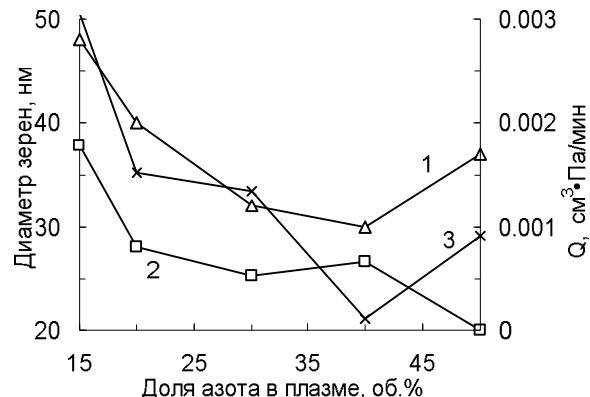


Рис. 7. Зависимости размеров зерен (1, 2) и потока примесей в камеру (3) от концентрации азота в плазме: 1 – средний диаметр зерен по данным микроскопии, 2 – диаметр зародышей по данным дифракции для пика (103)

Выводы. Характер влияния концентрации азота при магнетронном осаждении на структуру аллюминитридных покрытий определяется состоянием поверхности распыляемой мишени. Рост доли N₂ в области частичного покрытия AlN_x аллюминиевой мишени увеличивает параметр c и концентрацию зерен, плоскости (002) которых практически параллельны поверхности покрытия, но уменьшает параметр a и долю наклонных зерен. Эти эффекты обусловлены снижением уплотняющего действия от бомбардировки растущего покрытия нейтралами Ar⁰ и усилением действия подложки. Если мишень полностью закрыта AlN_x, то рост доли N₂ ведет

к увеличению параметров a и c при уменьшении концентраций зерен обеих ориентаций. Такие закономерности связаны с ростом энергии осаждающихся атомов, склонностью к образованию дефектов в покрытии и ослаблением действия подложки. Переход между режимами с частично и полностью закрытой AlN_x мишенью сопровождается скачкообразным изменением структурных характеристик покрытий, а область концентраций N_2 , примыкающая к этому переходу со стороны больших долей N_2 , является оптимальной для доменной эпитаксии. Кроме того, в этой области формируются наиболее ориентированные покрытия.

Размер зародышей уменьшается с увеличением концентрации N_2 во всем исследованном диапазоне, причиной чего является ослабление подвижности поверхностных атомов Al из-за участия их взаимодействия с азотом.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-42-08047 р_офи_m, в рамках государственного задания Минобрнауки РФ и программы стратегического развития БГТУ им В.Г. Шухова. Авторы выражают благодарность ЗАО «Монокристалл» и ООО «БЗС «Монокристалл» за помощь в проведении исследований*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Алексеев А., Красовицкий Д., Петров С., Чалый В. Многослойные гетероструктуры $\text{AlN} / \text{AlGaN} / \text{GaN} / \text{AlGaN}$ – основа новой компонентной базы твердотельной СВЧ-электроники // Компоненты и технологии. 2008. № 2. С. 138–142.
- Sun X. Li D., Chen Y., Song H., Jiang H., Li Z., Miao G., Zhang Z. In situ observation of two-step growth of AlN on sapphire using high-temperature metal-organic chemical vapor deposition // CrystEngComm. 2013. N. 15. P. 6066–6073.
- Taniyasu Y., Kasu M., Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres // Nature. 2006. V. 441. P. 325–328.
- Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Житковский В.Д., Каменева А.Л. Ударостойкие защитные пленочные покрытия на основе AlN в электронной технике // Технологии и конструкции в электронной аппаратуре. 2005. №5. С. 35–41.
- Супрядкина И.А., Абгарян К.К., Бажанов Д.И., Мутигуллин И.В. Исследование поляризаций нитридных соединений $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{AlGa})\text{N}$ и зарядовой плотности различных интерфейсов на их основе // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. №12. С. 79–84.
- Boichot R., Claudel A., Baccar N., Milet A., Blanquet E., Pons M. Epitaxial and polycrystalline growth of AlN by high temperature CVD: Experimental results and simulation // Surface and coatings technology. 2010. V. 205. I. 5. P. 1294–1301.
- Sofer Z., Kaluza N., Hardtdegen H., Steins R., Cho Y.S., Stejskal J., Sedmidubský D. Investigation of AlN growth on sapphire substrates in a horizontal MOVPE reactor // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. V. 68. I. 5–6. P. 1131–1134.
- Mansurov V.G., Nikitin A.Yu., Galitsyn Yu.G., Svitashova S.N., Zhuravlev K.S., Osvath Z., Dobos L., Horvath Z.E., Pecz B. AlN growth on sapphire substrate by ammonia MBE // Journal of Crystal Growth. 2007. V. 300. № 1. P. 145–150.
- Szekeres A., Fogarassy Zs., Petrik P., Vlaijkova E., Cziraki A., Socol G., Ristoscu C., Grigorescu S., Mihailescu I.N. Structural characterization of AlN films synthesized by pulsed laser deposition // Applied Surface Science. 2011. V. 257. I. 12. P. 5370–5374.
- Калтаев Х.Ш., Сидельникова Н.С., Нижанковский С.В., Данько А.Я., Ром М.А., Матейченко П.В., Добротворская М.В., Будников А.Т. Получение текстурированных пленок нитрида алюминия методом термохимической нитридации сапфира // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 12. С. 1650–1653.
- Motamedi P., Cadieu K. Structural and optical characterization of low-temperature ALD crystalline AlN // Journal of Crystal Growth. 2015. V. 421. P. 45–52.
- Uchiyama S., Ishigami Y., Ohta M., Niiigaki M., Kan H., Nakanishi Y., Yamaguchi T. Growth of AlN films by magnetron sputtering // Journal of Crystal Growth. 1998. V. 189–190. P. 448–451.
- Manova D., Gerlach J.W., Mändl S. Thin Film Deposition Using Energetic Ions // Materials. 2010. N. 3. P. 4109–4141.
- Tang H., Webb J.B., Moisa S., Bardwell J.A., Rolfe S. Structure characterization of AlN buffer layers grown on (0001) sapphire by magnetron sputter epitaxy // Journal of Crystal Growth. 2002. V. 244. P. 1–5.
- Зайцев С.В., Ващилин В.С., Прохоренков Д.С., Нарцев В.М., Евтушенко Е.И. Синтез пленок AlN с использованием вакуум-плазменных технологий // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. №7–8. С. 15–18.
- Зайцев С.В., Ващилин В.С., Прохоренков Д.С., Нарцев В.М., Евтушенко Е.И. Рост и микроструктура пленок AlN , формируемых методом квадрупольного магнетронного напыления // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. №10. С. 13–16.

17. Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD // World Journal of Nano Science and Engineering. 2012. №. 2. P. 154–160.
18. Deng R., Muralt P., Gall D. Biaxial texture development in aluminum nitride layers during off-axis sputter deposition // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2012. V. 30. N. 5. ID 51501. 9 p.
19. Stan G.E., Pasuk I., Galca A.C., Dinescu A. Highly textured (001) AlN nanostructured thin films synthesized by reactive magnetron sputtering for SAW and FBAR applications // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2010. V. 5. №. 4. P. 1041–1054.
20. Liu H.Y., Tang G.S., Zeng F., Pan F. Influence of sputtering parameters on structures and residual stress of AlN films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature // Journal of crystal growth. 2013. V. 363. P. 80–85.

Nartsev V.M., Zaitsev S.V., Prochorenkov D.S., Evtushenko E.I., Vashilin V.S.

EFFECT OF NITROGEN CONCENTRATION IN MAGNETRON SPUTTERING ON STRUCTURE ALN-FILMS DEPOSITED ON SAPPHIRE SUBSTRATE

The influence of nitrogen concentration on structure of AlN films which deposited by dual magnetron sputtering with unbalanced magnetic system on a single crystal sapphire are investigated. The unit cell parameters, slope, concentration and grain size of the films were studied by electron microscopy and X-ray diffraction. It was found that the structure of the coating is ultimately determined by targets state in sputtering and flow of contaminants into the chamber. The increasing concentration of N₂ in the region where the target surface are partly covered AlNx, accompanied by an increase in c parameter of unit cell AlN and in the concentration of grains which have parallel to the surface of sample (002) plane. At the same time reduced a parameter of the unit cell and the percentage of inclined grains. In the case of fully enclosed AlNx targets, parameters a and c increase with a simultaneous increase in grain misorientation and film defects. Domain epitaxy shown at the time of transition to the regime of sputtering target is completely covered AlNx.

Key words: aluminum nitride, sapphire, magnetron sputtering, structure.

Нарцев Владимир Михайлович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Центр высоких технологий.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: nvm84@yandex.ru

Зайцев Сергей Викторович, инженер-исследователь.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Центр высоких технологий.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: sergey-za@mail.ru

Прохоренков Дмитрий Станиславович, инженер-исследователь.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Центр высоких технологий.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: dmpro@rambler.ru

Евтушенко Евгений Иванович, доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: eeviv@intbel.ru

Вашилин Владимир Сергеевич, кандидат биологических наук, доцент.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Центр высоких технологий.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: vvs25@yandex.ru