

Структура пленок AlN, полученных нитридизацией слоев алюминия на сапфировых подложках

А. В. Буташин, А. Э. Муслимов, А. Б. Колымагин, А. М. Клевачев,
С. Н. Сульянов, В. М. Каневский

Методами электронографии, электронной и рентгеновской дифракции изучено строение пленок, полученных отжигом в азоте предварительно нанесенных слоев металлического алюминия на (0001) поверхность сапфировых пластин. Пленки нитрида алюминия на подложках сапфира растут, в соответствии с ориентационным соотношением $(0001)\langle 10\bar{1}0 \rangle \text{AlN} \parallel \parallel (0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3$. Наилучшие результаты были получены при нитридизации алюминиевых пленок на сапфире в режиме нагрева до температуры 1200 °С (со скоростью нагрева ~100 °С/час) и выдержке в течении 1 часа.

Ключевые слова: сапфир, дифракция, пленки, нитридизация.

Введение

Монокристаллические пленки широкозонного полупроводника AlN представляют значительный интерес как материал для пьезотехники, оптоэлектроники и фотоники. Для получения ориентированных пленок AlN обычно применяются методы газофазной эпитаксии на различные подложки [1–4], а также метод термохимической нитридации поверхности самой подложки из сапфира [5]. Между тем сам металлический алюминий достаточно активен и вступает с молекулярным азотом при нагревании свыше 700 °С в экзотермическую реакцию, результатом которой является образование нитрида алюминия [6]:



однако ранние попытки нитридации слоев алюминия на монокристаллических подложках привели

ли к получению поликристаллических текстурированных пленок AlN [7, 8].

Ранее нами были проведены исследования по формированию на поверхности сапфировых подложек микро- и нанорельефа заданной конфигурации путем ее металлизации, окисления и твердофазной эпитаксии [9, 10]. Целью данной работы являлось получение непосредственно на основе реакции (1) тонких эпитаксиальных пленок AlN.

Эксперимент

Эксперименты по нитридации тонких пленок алюминия на сапфировых подложках (Al/Al₂O₃) проводили в вакуумной камере с безмасляной откачкой, снабженной двумя независимыми резистивными нагревателями для распыляемого металла и подложки, а также окнами для наблюдения. Подложками служили пластины с размерами ~10×10×0,5 мм, вырезанные из стандартных сапфировых подложек под эпитаксию ориентаций С (0001), причем с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности собственного производства [11]. После размещения подложки и частиц особоочистого алюминия на соответствующих нагревателях, камеру вакуумировали ($P_{\text{ост.}} \sim 1 \times 10^{-3}$ Па), а далее термическим распылением на подложку наносили слой металла толщиной 10÷50 нм. Затем камеру заполняли особоочистым азотом (генератор азота ГЧА-18-КД), и нагревали подложку со слоем алюминия до температуры в диапазоне 800–1200 °С (термометрия с помощью пирометра).

Буташин Андрей Викторович¹, зав. лабораторией, к.ф.-м.н.
Муслимов Арсен Эмирбекович¹, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Колымагин Андрей Борисович¹, инженер.

Клевачев Алексей Михайлович¹, инженер.

Сульянов Сергей Николаевич^{1,2}, зав. лабораторией, к.ф.-м.н.

Каневский Владимир Михайлович¹, зав. лабораторией, д.ф.-м.н.

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59.

Тел. (499) 135-53-91. E-mail: amuslimov@mail.ru

² Национальный исследовательский центр

«Курчатовский институт».

Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1.

Статья поступила в редакцию 13 июня 2017 г.

© Буташин А. В., Муслимов А. Э., Колымагин А. Б., Клевачев А. М., Сульянов С. Н., Каневский В. М., 2017

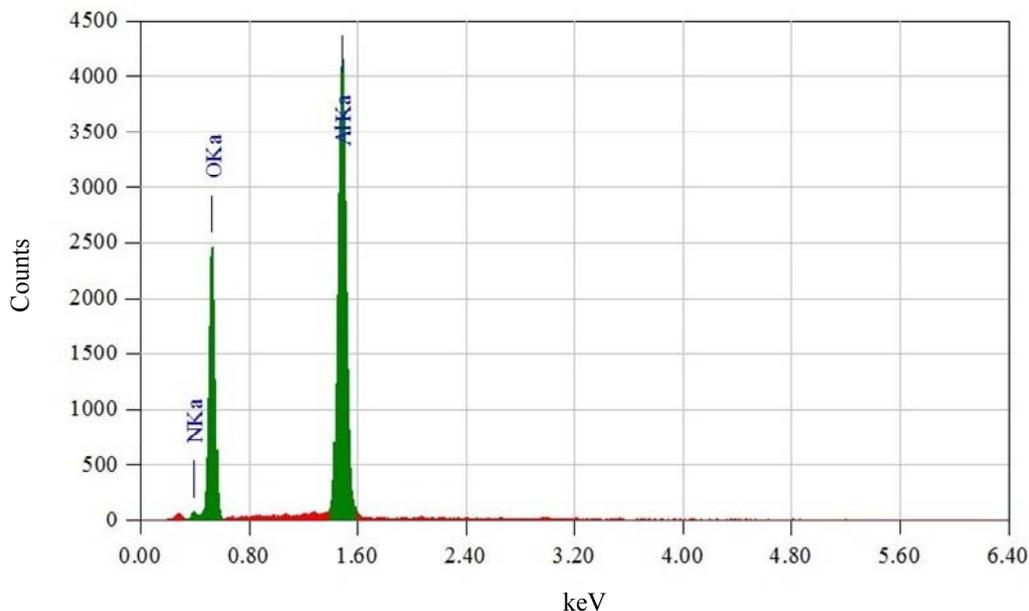
Для определения фазового состава и ориентации пленок алюминия после нитридации использовали дифракцию электронов высокой энергии (ДБЭ) на отражение (электронограф ЭМР 102, ускоряющее напряжение 75 кВ). Рентгеновская дифракция исследовалась на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии «на отражение» по Брэггу-Брентано на излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с β -фильтром Ni. Морфологию поверхности пленок исследовали в режиме топографии на атомно-силовом микроскопе «Ntegra Aura» (HT-MDT, г. Зеленоград) и на электронном микроскопе JEOL, который также позволял определять состав пленок с помощью встроенного рентгеновского энергодисперсионного спектрометра.

Результаты и их обсуждение

На рентгеновских энергодисперсионных спектрах всех образцов $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после нитридации появились отчетливые линии азота на фоне более интенсивных линий алюминия и кислорода, которые, очевидно, относятся к сапфировой под-

ложке (рис. 1). Когда нитридизацию $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проводили нагреванием (скорость нагрева $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$) с выдержкой в температурном диапазоне нитридации $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$, на картинах ДБЭ от поверхности образцов наблюдали широкие бесструктурные линии. При дальнейшем повышении температуры нитридации до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (со скоростью нагрева $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$) и выдержке в течении 1 часа картина изменилась и возникли точечные рефлексы (рис. 2, вставка). При этом на рентгеновской дифрактограмме наряду с интенсивной линией отражения от сапфировой подложки появились дополнительные линии, которые можно интерпретировать как отражения от получившейся пленки (рис. 2). Все наблюдаемые рефлексы на картинах электронной и рентгеновской дифракции удалось проиндексировать с известными параметрами ячеек (см. таблицу) в предположении, что получены эпитаксиальные кристаллические пленки AlN на сапфире и выполняются следующие эпитаксиальные соотношения:

$$(0001) \langle 10\bar{1}0 \rangle \text{AlN} \parallel (0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3.$$



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.0587

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
N K	0.392	5.00	0.20	6.75				6.9685
O K	0.525	55.50	0.42	65.58				60.5760
Al K	1.486	39.50	0.28	27.67				32.4556
Total		100.00		100.00				

Рис. 1. Фото с экрана дифрактометра X'PERT PRO: рентгеновский энергодисперсионный спектр образца $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после нитридации.

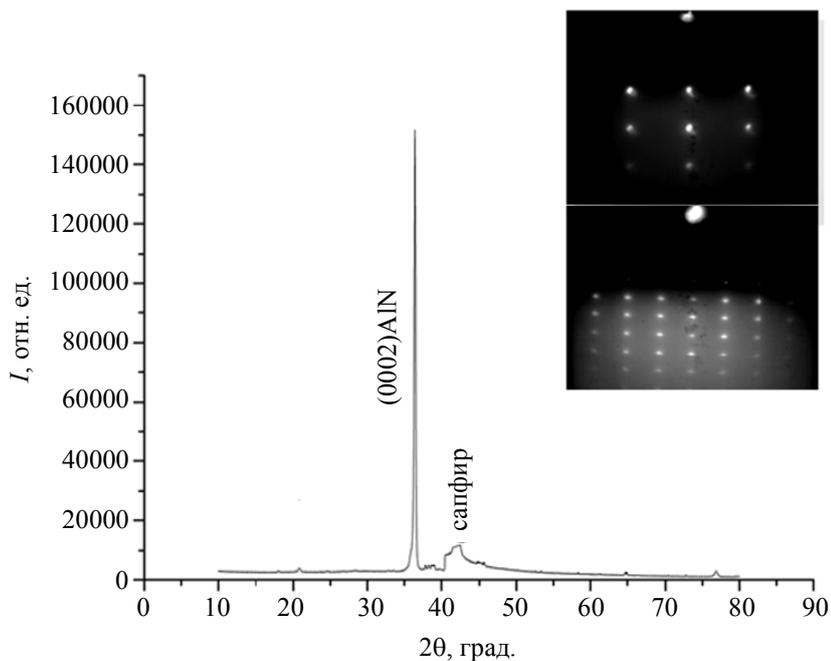


Рис. 2. Данные по интенсивности I рентгеновской дифракции пленки AlN/Al_2O_3 . На вставке: электронограммы пленки во взаимно перпендикулярных азимутах.

Таблица

Структурные данные изучаемых кристаллов

Состав	Структурный тип	Пространственная группа	Параметр решетки a , нм	Параметр решетки c , нм	Z	Литература
Al_2O_3	корунд	$R\bar{3}c$	0,47540 (5)	1,29820 (6)	6	[12]
AlN	вюрцит	$P6_3mc$	0,3112	0,4982	2	[13]

Заметим, что также как при формировании микрорельефа на сапфировой поверхности путем окисления алюминия [9, 10], в данном случае процесс преобразования металла в монокристаллическую пленку AlN проходит в несколько этапов. Сначала происходит плавление алюминия при $660\text{ }^\circ\text{C}$, затем при $700\div 800\text{ }^\circ\text{C}$ металл вступает во взаимодействие с азотом согласно реакции (1) и на его поверхности формируется пленка аморфного AlN . Далее реакция (1) может идти на обеих сторонах имеющейся на поверхности металла нитридной пленки за счет встречных потоков диффузии азота и алюминия. Пленка нарастает с обеих сторон, пока не нитридируется весь алюминий и одна из ее поверхностей не коснется поверхности подложки. При этом в структурном отношении пленка вначале является аморфной; ее рекристаллизация начинается при повышении температуры, после чего начинается рост ориентированной монокристаллической пленки AlN на подложке за счет твердофазных превращений под действием таких факторов, как остаточные деформации, ориентационные эффекты и влияние размера зерна [14]. Наблюдаемая мозаичность пленок AlN , на что указывает сравнительно высокая величина по-

луширины кривой дифракционного отражения (0002) на рис. 2, может быть обусловлена тем, что время отжига (1 час) и температура ($1200\text{ }^\circ\text{C}$) недостаточны для полного протекания диффузионных процессов в твердой фазе при твердофазной эпитаксии AlN на сапфировой подложке.

Нитридизация пленки Al/Al_2O_3 при сравнительно быстром нагреве образцов ($\sim 300\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$) приводит к значительному увеличению шероховатости поверхности пленки AlN/Al_2O_3 (рис. 3, а). Это может быть обусловлено отставанием процесса нитридизации алюминия от процессов плавления и испарения металла в пространстве между сапфировой подложкой и прочной нитридной пленкой на поверхности металла, а также значительным уменьшением плотности металла (до 11 %) в жидкой фазе. Давление на пока еще тонкую пленку AlN приводит к образованию холмиков на ее поверхности, и даже к её прорыву. Если же использовали ступенчатое нагревание Al/Al_2O_3 с выдержкой в температурном диапазоне нитридизации $700\div 800\text{ }^\circ\text{C}$ (скоростью нагрева $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$), то шероховатость поверхности пленки AlN не превосходила 1 нм по данным атомно-силовой микроскопии (см. рис. 3, б).

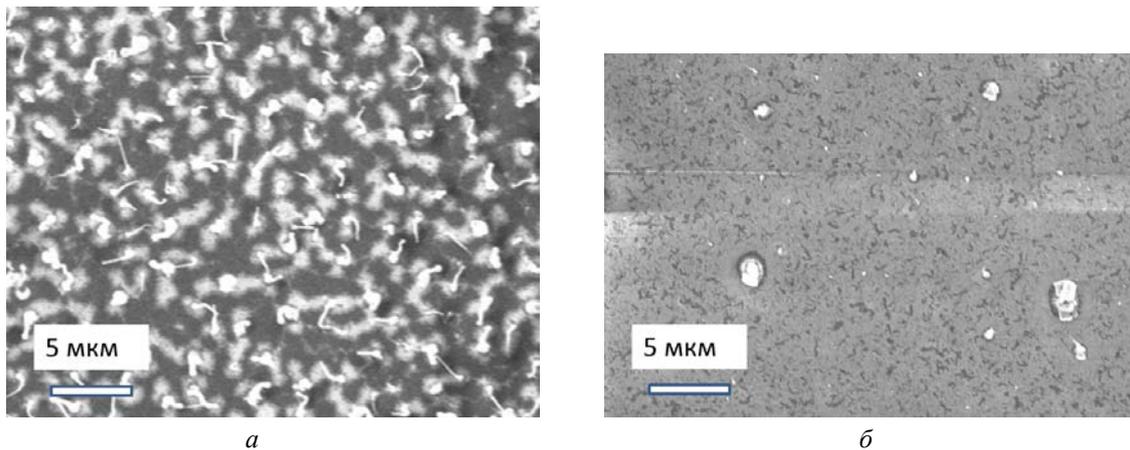


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности пленок $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных в разных режимах: нагрев до температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержка в течении 1 часа со скоростью нагрева $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ (а) и $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ (б).

Заключение

В работе методами электронографии, электронной и рентгеновской дифракции изучено строение пленок, полученных отжигом в азоте предварительно нанесенных слоев металлического алюминия на (0001) поверхность сапфировых пластин. Пленки нитрида алюминия на подложках сапфира растут в соответствии с ориентационным соотношением $(0001)\langle 10\bar{1}0\rangle\text{AlN} \parallel (0001)\langle 11\bar{2}0\rangle\text{Al}_2\text{O}_3$. Наилучшие результаты были получены при нитридизации алюминиевых пленок на сапфире в режиме нагрева до температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (со скоростью нагрева $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$) и выдержке в течении 1 часа. При увеличении скорости нагрева образцов до $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ значительно увеличивалась шероховатость поверхности пленки нитрида алюминия.

Отмечено, что время отжига (1 час) и температура ($1200\text{ }^\circ\text{C}$) недостаточны для полного протекания диффузионных процессов в твердой фазе при твердофазной эпитаксии AlN на сапфировой подложке. Эти обстоятельства приводят к мозаичности полученных пленок.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» «Структурная диагностика материалов» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1

«Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-02-01197 а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jasinski J., Liliental-Weber Z., Paduano Q. S., et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 2811.
2. Soukhoveev V., Volkova A., Ivantsov V., et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2009. Vol. 6. P. S333.
3. Sakai M., Ishikawa H., Egawa T., et al. // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 244. P. 6.
4. Miyoshi M., Ishikawa H., Egawa T. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 1710.
5. Нижанковский С. В., Крухмалев А. А., Калтаев Ч. Ш.-оглы и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 1777.
6. Коршунов А. В. // Изв. Томского политех. универ. 2010. Т. 316. С. 17.
7. Huang J., Wang L., Shen Q., et al. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 340. P. 137.
8. Акашев Л. А. и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 3. С. 26.
9. Буташин А. В., Каневский В. М., Муслимов А. Э. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 802.
10. Буташин А. В., Муслимов А. Э., Васильев А. Л., Григорьев Ю. В., Каневский В. М. // Прикладная физика. 2016. № 6. С. 77.
11. Муслимов А. Э., Асадчиков В. Е., Буташин А. В. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. С. 703.
12. Maslen E. N., Streltsov V. A., Streltsova N. R. et al. // Acta Cryst. B. 1993. Vol. 29. P. 973.
13. Goldberg Yu. In Book: Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. Ed. by Levinshtein M. E., Rumyantsev S. L., Shur M. S. – John Wiley & Sons, Inc. NY. 2001. P. 31–47.
14. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. Т. 2. – М.: Мир, 1974.

Structure of AlN films formed by nitriding the aluminum metal layers on the (0001) sapphire substrates

A. V. Butashin¹, A. E. Muslimov¹, A. B. Kolymagin¹, A. M. Klevachev¹,
S. N. Sulyanov^{1,2}, and V. M. Kanevsky¹

¹Federal Research Center “Crystallography and Photonics”, RAS
59 Leninskii av., Moscow, 119333, Russia
E-mail: amuslimov@mail.ru

²National Research Center “Kurchatov Institute”
1 Akademik Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia

Received June 13, 2017

The structure of films obtained by annealing in the nitrogen of previously deposited layers of metallic aluminum on (0001) surface of sapphire plates was studied by electron diffraction, electron and x-ray diffraction. Films of aluminum nitride on sapphire substrates have been grown in accordance with the orientation ratio (0001) <10 $\bar{1}$ 0> AlN || (0001) <11 $\bar{2}$ 0> Al₂O₃. The best results were obtained with nitriding of aluminum films on sapphire in the heating mode up to a temperature of 1200 °C (with a heating rate of ~100 °C/h) and holding for 1 hour.

Keywords: sapphire, films, nitriding, diffraction.

REFERENCES

1. J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Q. S. Paduano, et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 2811 (2003).
2. V. Soukhoveev, A. Volkova, V. Ivantsov, et al., Phys. Stat. Sol. C. **6**, S333 (2009).
3. M. Sakai, H. Ishikawa, T. Egawa, et al., J. Cryst. Growth **244**, 6 (2002).
4. M. Miyoshi, H. Ishikawa, and T. Egawa. Appl. Phys. Lett. **85**, 1710 (2004).
5. S. V. Nizhanovsky, A. A. Krukhmalev, Ch. Sh-ogly Kaltaev, et al., Solid State Phys. **54**, 1777 (2012).
6. A. V. Korshunov, Izvest. Tomskogo Politekh. Univer. **316**, 17 (2010).
7. J. Huang, L. Wang, Q. Shen, et al., Thin Solid Films **340**, 137 (1999).
8. L. A. Akashev et al., Tech. Phys. Lett. **39** (3), 26 (2013).
9. A. V. Butashin, V. M. Kanevsky, A. E. Muslimov, et al., Crystallogr. Rep. **59**, 802 (2014).
10. A. V. Butashin, A. E. Muslimov, A. L. Vasil'ev, et al., Prikl. Fiz., No. 6, 77 (2016).
11. A. E. Muslimov, V. E. Asadchikov, A. V. Butashin, et al., Crystallogr. Rep. **61**, 703 (2016).
12. E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, et al., Acta Cryst. B. **29**, 973 (1993).
13. Yu. Goldberg, in *Book: Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Ed. by M. E. Levinshstein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur (John Wiley & Sons, Inc. NY. 2001). P. 31–47.
14. R. Lodies and R. Parker, *Growth of Single Crystals, Vol. 2* (Mir, Moscow, 1974) [in Russian].