

УДК 539.231:535.016

Строение оксидных пленок, полученных отжигом пленок алюминия на (0001) сапфировых подложках

А. В. Буташин, А. Э. Муслимов, А. Л. Васильев, Ю. В. Григорьев, В. М. Каневский

Методами электронографии, электронной и зондовой микроскопии изучено строение пленок, полученных отжигом на воздухе и в азоте предварительно нанесенных слоев металлического алюминия на (0001) поверхность сапфировых пластин. Совершенство получаемых пленок Al_2O_3 повышается с повышением температуры отжига на воздухе до 1400 °С, со снижением скорости нагрева до 50 °С час⁻¹, а также при наличии на поверхности пленки микрорельефа. При отжиге в азоте получены многослойные, неоднородные по составу пленки оксидов алюминия.

PACS: 81.15.Cd

Ключевые слова: сапфир, сканирующая электронная микроскопия, слои, оксидные пленки.

Введение

В ходе развития эпитаксиальных технологий выяснилось, что применение сапфировых подложек с регулярным микро- и нанорельефом на поверхности вместо подложек со сверхгладкой поверхностью в ряде случаев приводит к заметному повышению структурного совершенства наращиваемых кристаллических пленок полупроводниковых соединений [1—6]. В нанотехнологиях такие подложки пригодны для формирования на них упорядоченных ансамблей наночастиц металлов, полупроводниковых нанопроводов и углеродных нанотрубок [7—9].

Кроме высокотемпературного отжига подложек, который позволяет формировать на их поверхности регулярные наноструктуры в виде атомно-гладких террас и ступеней высотой до 5 нм [1, 10, 11], для создания регулярного микро- и нанорельефа другой желаемой конфигурации и размера также используют литографию с последую-

щим вытравливанием поверхности подложки в окнах маски [2, 4] или наращиванием слоев сапфира на ее поверхности [5]. В работе [12] проведены эксперименты по формированию на сверхгладкой поверхности сапфировых подложек регулярного микрорельефа с применением вакуумного напыления металла через стандартные металлические сетки с размером отверстий в диапазоне 25÷40 мкм и последующего отжига.

В настоящей работе методами дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследована дефектная структура кристаллических пленок, получаемых напылением металлического алюминия на (0001)-сапфировые подложки, в том числе и через трафареты с диаметром отверстий около 1 мкм, с последующим окислением и отжигом при различных параметрах процесса (скорость нагрева образцов, состав окружающей газовой среды).

Эксперимент: подготовка и проведение

Подложки диаметром около 20 мм вырезали из стандартных сапфировых пластин производства ИК РАН с односторонней химико-механической полировкой до средней шероховатости поверхности не более 0,3 нм. Поверхность подложек отклонялась от кристаллографической плоскости (0001) на углы от 0,1° до 3°. В дальнейшем подложки проходили подготовку и отжиг в соответствии с условиями, приведенными в таблице.

Буташин Андрей Викторович, зав. лабораторией.
Муслимов Арсен Эмирбекович, старший научный сотрудник.
Васильев Александр Леонидович, зав. лабораторией.
Григорьев Юрий Васильевич, руководитель ЦКП.
Каневский Владимир Михайлович, зав. лабораторией.
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.
Россия, 117333, Москва, Ленинский просп., 59.
Тел. 8 (499) 135-53-91.
E-mail: amuslimov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10 октября 2016 г.

© Буташин А. В., Муслимов А. Э., Васильев А. Л., Григорьев Ю. В., Каневский В. М., 2016

Таблица

Условия подготовки и отжига сапфировых пластин

Номер образца	Морфология пленки Al на сапфире	Скорость нагрева град /час	Условия отжига
I	Высота структур 10÷50 нм Диаметр отверстий 0,2÷1 мкм	50	Воздух Время — 1 час Температура — 1400 °С
II	Сплошная пленка Толщина 100 нм	50	Воздух Время — 1 час Температура — 1400 °С
III	Сплошная пленка Толщина 200 нм	50	Воздух Время — 1 час Температура — 1400 °С
IV	Сплошная пленка Толщина 100 нм	300	Воздух Время — 1 час Температура — 1400 °С
V	Сплошная пленка Толщина 100 нм	50	Азот Время — 1 час Температура — 1400 °С

Первичную металлическую пленку на поверхности сапфировых подложек (типы II, III, IV, V) получали путем вакуумного напыления металлического алюминия, в том числе и через трафареты (тип I) — трековые мембраны с диаметром отверстий в диапазоне 0,2÷1 мкм. Отжиг образцов Al/Al₂O₃ (типы II, III, IV) проводили на воздухе (трубчатая печь NABER) или в азоте (тип V), причем после предварительной откачки воздуха в камере до давления 10⁻⁵ мм рт. ст. (шахтная печь СШВЭ-1,2,5/25-ИЗ).

Для определения фазового состава и ориентации кристаллических пленок использовали дифракцию электронов высокой энергии ($E = 75$ кэВ) на отражение (ДБЭ). Морфологию поверхности сапфировых подложек и выращенных пленок исследовали в режиме топографии на атомно-силовом микроскопе Ntegra Aura (производство НТ-МДТ, г. Зеленоград).

Детали кристаллического строения слоев Al₂O₃, образующих регулярный микрорельеф на сапфировых подложках, изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Для этого в растровых электронно-ионных микроскопах (РЭМ) Helios и Scios (FEI, США) по стандартной методике были приготовлены поперечные срезы структур «пленка Al₂O₃/подложка Al₂O₃». Для защиты поверхности образца при его приготовлении наносили технологический слой Pt толщиной 0,5—1 мкм. Поперечные срезы изучались в просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) Titan 80-300 и Osiris (FEI, USA) при ускоряющих напряжениях 300 и 200 кВ соответственно в режимах ПЭМ, высоко-разрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), сканирующе-просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), а также с использованием

рентгеновского энергодисперсионного спектрометра (ЭДС).

Результаты и их обсуждение

Тип I. При формировании микрорельефа путем наращивания наилучшие результаты получены при использовании в качестве трафарета трековой мембраны с размером отверстий около 1 мкм (рис. 1) и сравнительно медленном нагревании образца со средней скоростью 50 °С/час. Косвенным подтверждением кристаллического совершенства отдельных элементов микрорельефа является наличие террасно-ступенчатой наноструктуры на его боковой поверхности и уплощение вершины.

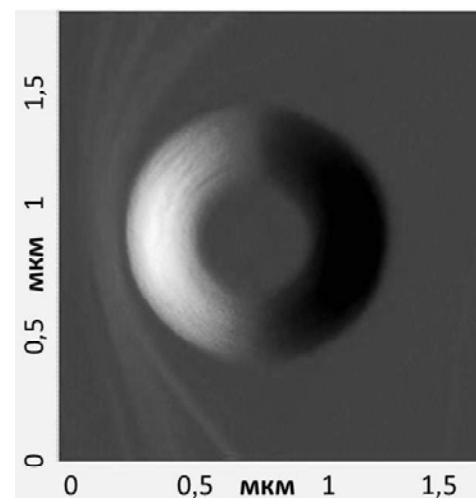


Рис. 1. Двумерное АСМ-изображение одиночной структуры на поверхности сапфировой пластины, полученной методом вакуумного напыления металла через трафарет (трековая мембрана с размером отверстий около 1 мкм) с последующим отжигом при 1400 °С на воздухе.

Тип II. Картины ДБЭ и данные микроскопии высокого разрешения (рис. 2) свидетельствуют о том, что пленка Al_2O_3 типов I и II имеет мозаичную структуру, но ее структурное совершенство значительно уступает подложке сапфира. Электронограмма от подложки характеризуется наличием кикучи-линий, в то время как на электронограмме сплошной пленки кикучи-линии отсутствуют, точечные рефлексы имеют круглую форму (рис. 2, врезка). Методом ДБЭ также удалось отследить динамику перекристаллизации пленки в интервале температур 900—1200 °С.

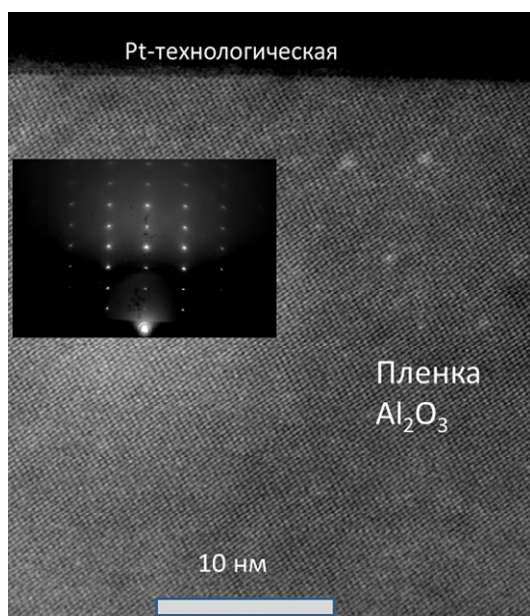


Рис. 2. Светлопольное ВРЭМ-изображение структуры сапфировой пленки (тип II) в просвечивающем электронном микроскопе (а) и соответствующая ей картина ДБЭ (врезка).

Тип III. На светлопольном изображении сапфировой пленки, полученном с высоким разрешением (ВРЭМ), наблюдается мозаичное строение с размером блоков мозаики 5—10 нм. На большей части светлопольных ВРЭМ изображений пленки проявляются характерные картины муара поворотного типа с периодичностью более 6 нм: такие межплоскостные расстояния отсутствуют в кристаллах сапфира.

Тип IV. При отжиге на воздухе при сравнительно быстром нагреве образцов (~300 °С/час) в сплошной пленке (рис. 3) образуются крупные каверны, а на ее поверхности наблюдаются бугорки.

Тип V. При отжиге в азоте преобразование металлической пленки в оксидную усложняется: над поверхностью сапфировой подложки выделяются уже два различных слоя (рис. 4). Судя по ВРЭМ-изображениям, Фурье-анализу и данным ЭДС, слой 2 имеет структуру сапфира и сильно разориентирован относительно плоскости (0001). Слой 3 характеризуется дефицитом кислорода по

сравнению со стехиометрией. Следует отметить, что в составе получаемых таким образом пленок отсутствовали заметные количества азота, а в спектрах Фурье не обнаружены рефлексы соединения AlN, хотя на рентгенограммах алюминиевой фольги, отожженной при тех же условиях, линии AlN присутствовали.

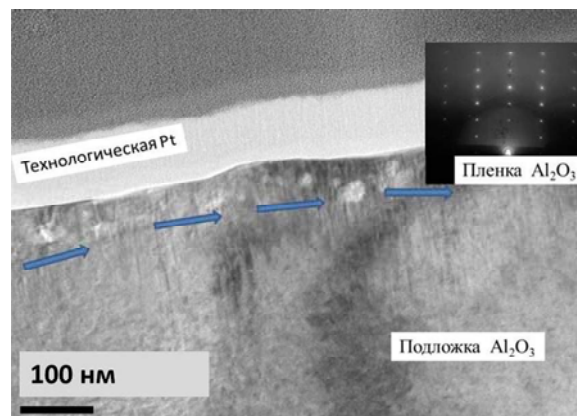


Рис. 3. ПЭМ — изображение сапфира с пленкой оксида алюминия после отжига алюминиевой пленки на воздухе (тип IV). На вставке — соответствующая пленке оксида алюминия электронограмма от поверхности пленки на отражение.

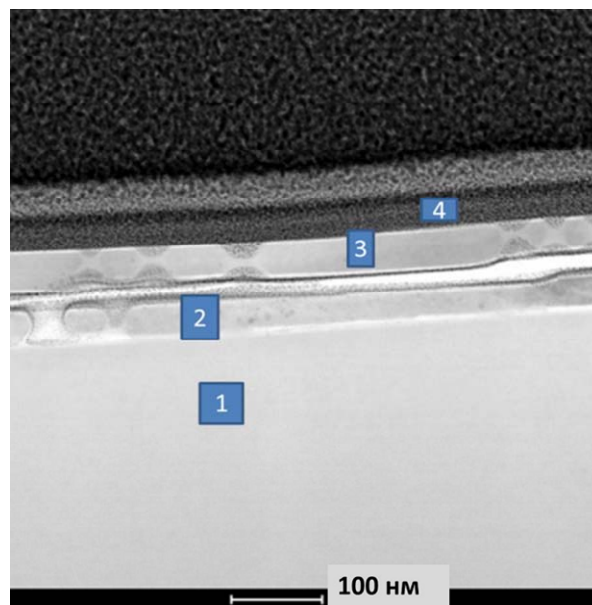


Рис. 4. ПЭМ-изображение многослойной структуры поперечного среза сапфировой (0001) подложки с алюминиевой пленкой после отжига в азоте: слой 1 — сапфир, слой 2 и 3 — оксиды алюминия, слой 4 — технологическая платина.

Очевидно, что в данном случае процесс преобразования металла в монокристаллическую пленку проходит в несколько этапов. Сначала происходит окисление алюминия кислородом воздуха: реакция окисления может идти на обеих сторонах имеющейся на поверхности металла оксидной пленки за счет наличия встречных потоков

диффузии кислорода и алюминия, энергия активации которых примерно равна [13]. Пленка нарастает с обеих сторон, пока не окислится весь алюминий и одна из ее поверхностей не коснется поверхности подложки. При этом в структурном отношении пленка в начале не является сапфиром; переход из промежуточных низкотемпературных фаз в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при нагреве до 1200 °С [14], после чего начинается рост ориентированной монокристаллической сапфировой пленки на подложке за счет твердофазных превращений под действие таких факторов, как полиморфный фазовый переход, остаточные деформации, ориентационные эффекты и влияние размера зерна [15]. Наблюдаемая мозаичность пленок типа III может быть обусловлена тем, что время отжига (1 час) и температура (1400 °С) недостаточны для полного протекания диффузионных процессов в твердой фазе при кристаллизации сапфира. Рекристаллизация таких пленок после окисления происходит преимущественно за счет объемной диффузии атомов. В соответствии с соотношениями Эйнштейна и Аррениуса, для получения более совершенных монокристаллических сапфировых пленок с толщиной более 100 нм необходимы длительные отжики при более высоких температурах, например, 20 ч при 1880 °С в экспериментах по выращиванию монокристаллов сапфира из поликристаллических заготовок [16].

Отжиг на воздухе при сравнительно быстром нагреве образцов (~300 °С/час) приводит к образованию в пленке крупных каверн (тип IV). Это может быть обусловлено отставанием процесса окисления алюминия от процессов плавления и испарения металла в пространстве между сапфировой подложкой и прочной оксидной пленкой на поверхности металла, а также значительным уменьшением плотности металла (до 11 %) в жидкой фазе. Давление на пока еще тонкую оксидную пленку приводит к образованию холмиков на её поверхности и даже к её прорыву.

Однако, если исходная алюминиевая пленка не сплошная, а имеет регулярный микрорельеф (тип I), то при ее окислении и кристаллизации сапфира при таком же режиме отжига каверны не образуются. Можно предположить, что наряду с потоками диффузии алюминия и кислорода, перпендикулярными поверхности подложки, имеет место и поверхностная диффузия вещества, параллельная поверхности подложки. Энергия активации поверхностной диффузии примерно втрое меньше энергии активации объемной диффузии атомов в монокристаллах сапфира [11], поэтому возникает дополнительный эффективный канал окисления алюминия и формирования сплошной

оксидной пленки без каверн и холмиков на поверхности. В пользу такого предположения говорят и результаты работы [17], в которой наблюдали образование холмиков и каверн при окислении сплошных алюминиевых пленок на сапфировых подложках при длительных низкотемпературных отжигах. Очевидно, что чем меньше поперечный размер элементов микрорельефа, тем более совершенный монокристаллический материал может быть получен. Однако в данной работе нам не удалось получить регулярный микрорельеф на сапфировой подложке из элементов диаметром 1 мкм, поскольку использованные трековые мембраны не обладали упорядоченной структурой из однородных параллельных отверстий, в отличие от использованных ранее металлических сеток-трафаретов [12]. Трековая мембрана с диаметром отверстий около 0,2 мкм вообще оказалась непроницаемой для паров алюминия.

При отжиге в азоте (тип V) преобразование металлической пленки в оксидную усложняется. При отсутствии кислорода в окружающей образец атмосфере, окисление пленки алюминия происходит за счет диффузии кислорода из объема сапфировой подложки, как это наблюдали в работе [18]. Качество ПЭМ-изображения от слоя 3 позволило лишь обнаружить атомные плоскости с межплоскостным расстоянием $d \approx 2,71 \text{ \AA}$, и можно предположить, что слой представляет собой одну из метастабильных фаз оксида алюминия Al_2O_3 , которая разориентирована относительно подложки [18]. Изучение изменений фазового состава алюминиевых пленок на сапфире при отжиге в азоте будет продолжено.

Заключение

В проведенной работе методами электронографии, электронной и зондовой микроскопии изучено строение пленок, полученных отжигом на воздухе и в азоте предварительно нанесенных слоев металлического алюминия на (0001)-поверхность сапфировых пластин. Концентрация дефектов кристаллической структуры, в первую очередь малоугловых границ, дислокаций и т.п. в пленках Al_2O_3 , получаемых отжигом на воздухе предварительно нанесенных слоев металлического алюминия на (0001) поверхность сапфировых пластин, уменьшается с повышением температуры отжига на воздухе до 1400 °С и снижением скорости нагрева до 50 °С час⁻¹, а также при наличии на поверхности пленки микрорельефа.

Поскольку в эпитаксиальных технологиях применяются сапфировые подложки с регулярным микрорельефом, элементы которого имеют микронный или субмикронный диаметр [2, 4, 5], в дальнейших экспериментах предполагается использовать трековые мембраны с регулярно расположенными микронными и субмикронными отверстиями, перпендикулярными плоскости мембраны.

При отжиге в азоте сапфировых подложек со слоями алюминия и алюминиевой фольги получены многослойные, неоднородные по составу пленки оксидов алюминия и многофазные смеси, содержащие нитрид алюминия. Учитывая это, в дальнейшем будет продолжено изучение изменений фазового состава алюминиевых пленок на сапфире при отжиге в азоте.

Авторы выражают благодарность А. Н. Дерябину, А. Б. Васильеву за помощь в работе.

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. Cui J., Sun A., Reshchikov M. et al. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. Vol. 5. P. 7.
2. Hsua Y. P., Changa S. J., Sua Y. K. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. Vol. 261. P. 466.
3. Shen X. Q., Okumura H. // J. Cryst. Growth. 2007. Vol. 300. P. 75.
4. Kim Y. H., Ruh H., Noh Y. K. et al. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 063501.
5. Ee Y.-K., Li X.-H., Biser J. et al. // J. Crystal Growth. 2010. Vol. 312. P. 1311.
6. Михайлов В. И., Буташин А. В., Каневский В. М., Поляк Л. Е., Ракова Е. В., Муслимов А. Э., Кварталов В. Б. // Поверхность. 2011. № 6. С. 97.
7. Ismach A., Kantorovich D., Joselevich E. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 11554.
8. Son J. Y., Lim S. J., Cho J. H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 053109.
9. Муслимов А. Э., Буташин А. В., Коновко А. А. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 471.
10. Yoshimoto M., Maeda T., Ohnishi T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. P. 2615.
11. Буташин А. В., Власов В. П., Каневский В. М., Муслимов А. Э., Федоров В. А. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 927.
12. Буташин А. В., Каневский В. М., Муслимов А. Э. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 802.
13. Doremus R. H. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 101301.
14. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. — М., Мир, 1987. С. 261.
15. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. Т. 2. — М., Мир, 1974.
16. Scott C., Kaliszewski M., Greskovich C., Levinson L. // J. Amer. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. No. 5. P. 1275.
17. Dutta S., Chan H. M., Vinci R. P. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90. No. 8. P. 2571.
18. Hoch M., Johnston H. L. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. No. 5. P. 2561.

Structure of oxide films formed by annealing the aluminum metal layers on (0001) sapphire substrates

A. V. Butashin, A. E. Muslimov, A. L. Vasilyev Yu. V. Grigoryev, and V. M. Kanevsky

FSRC “Crystallography and Photonics” RAS
59 Leninskii pr., Moscow, 117333, Russia
E-mail: amuslimov@mail.ru

Received October 10, 2016

Structure of oxide films obtained by annealing the metal aluminum layers on the (0001) sapphire crystal surface in air or nitrogen was investigated by the methods of electron diffraction, atomic force and electron microscopy. Increasing the annealing temperature in air up to 1400 °C, decreasing the sample heating rate down to 50 °C/h, and the presence of microrelief on the film surface result in the improved crystallinity of obtained Al₂O₃ films. Multilayer and heterogeneous in composition alumina films were obtained at annealing in nitrogen.

PACS: 81.15.Cd

Keywords: sapphire, oxide films, layers, scanning electron microscope.

REFERENCES

1. J. Cui, A. Sun, M. Reshichkov et al., MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **5**, 7 (2000).
2. Y. P. Hsua, S. J. Changa, Y. K. Sua et al., J. Cryst. Growth. **261**, 466 (2004).
3. X. Q. Shen and H. Okumura, J. Cryst. Growth. **300**, 75 (2007).
4. Y. H. Kim, H. Ruh, Y. K. Noh et al., J. Appl. Phys., **107**, 063501 (2010).
5. Ee Y.-K., Li X.-H., Biser J. et al., J. Crystal Growth. **312**, 1311 (2010).
6. A. E. Muslimov, A. V. Butashin, V. M. Kanevsky et al., Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, No. 6, 97 (2011).
7. A. Ismach, D. Kantorovich, and E. Joselevich, J. Am. Chem. Soc. **127**, 11554 (2005).
8. J. Y. Son, S. J. Lim, J. H. Cho et al., Appl. Phys. Lett. **93**, 053109 (2008).
9. A. E. Muslimov, A. V. Butashin, V. M. Kanevsky et al., Crystallography Reports **57**, 471 (2012).
10. M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi et al., Appl. Phys. Lett. **67**, 2615 (1995).
11. A. E. Muslimov, A. V. Butashin, V. M. Kanevsky et al., Crystallography Reports **57**, 927 (2012).
12. A. E. Muslimov, A. V. Butashin, V. M. Kanevsky et al., Crystallography Reports **59**, 802 (2014).
13. R. H. Doremus, J. Appl. Phys. **100**, 101301 (2006).
14. A. Wells, *Structural Inorganic Chemistry. Vol. 2* (Mir, Moscow, 1987) [in Russian].
15. R. A. Laudise and R. L. Parker, *The Growth of Single Crystals* (Mir, Moscow, 1974) [in Russian].
16. C. Scott, M. Kaliszewski, C. Greskovich, and L. Levinson, J. Amer. Ceram. Soc. **85**, 1275 (2002).
17. S. Dutta, H. M. Chan, and R. P. Vinci, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 2571 (2007).
18. M. Hoch and H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2561 (1954).