

Особенности роста и структурно-спектроскопические исследования нанопрофилированных пленок AlN, выращенных на разориентированных подложках GaAs

© П.В. Середин⁺, Д.А. Голощапов⁺, А.С. Леньшин⁺, А.Н. Лукин⁺, А.В. Федюкин⁺,
И.Н. Арсентьев^{*}, А.Д. Бондарев^{*}, Я.В. Лубянский^{*}, И.С. Тарасов^{*}

⁺ Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: paul@phys.vsu.ru; arsentyev@mail.ioffe.ru

(Получена 2 марта 2016 г. Принята к печати 3 марта 2016 г.)

Методами структурного анализа, атомно-силовой микроскопии, инфракрасной и видимой–ультрафиолетовой спектроскопии были исследованы свойства наноструктурированных пленок нитрида алюминия, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления на подложках GaAs с различной ориентацией. Пленки нитрида алюминия могут иметь показатель преломления в диапазоне 1.6–4.0 для области длин волн ~ 250 нм и оптическую ширину запрещенной зоны ~ 5 эВ. Показано, что управление морфологией, составом поверхности и оптическими функциональными характеристиками гетерофазных систем AlN/GaAs может быть достигнуто за счет использования разориентированных подложек GaAs.

1. Введение

Среди материалов, активно используемых для создания диэлектрических покрытий, оптически прозрачных в широком диапазоне длин волн, исследователи и технологи наиболее часто обращают свое внимание в последнее время на нитрид алюминия [1–4]. Для этого есть целый ряд причин. AlN — это широкозонный полупроводник (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 6$ эВ), обладающий высокой теплопроводностью и в то же время малым коэффициентом теплового расширения, высокой термической и химической стабильностью, отличными пьезоэлектрическими характеристиками и высокой скоростью распространения акустических волн. Более того, прекрасная совместимость с другими соединениями III–V, выбираемыми в качестве подложки, позволяет нитриду алюминия быть наиболее перспективным материалом в производстве оптических, оптоэлектронных, высокочастотных электроакустических устройств и датчиков, в солнечной энергетике, а также сенсорики [5–8]. Кроме того, в последние годы появляется большое количество работ, в которых оксидированный нитрид алюминия (AlNO) активно используется в медицинских применениях [9].

Существует широкий диапазон методов получения нитрида алюминия. В литературе есть достаточное число сообщений относительно выращивания AlN методами химического осаждения, эпитаксии из металлоорганических соединений, молекулярно-лучевой эпитаксии, лазерной абляции, реактивного ионно-плазменного распыления, реактивного магнетронного распыления. Авторами целого ряда работ показано, что возможно выращивание поликристаллических пленок нитрида алюминия на подложках большой площади различными методами при достаточно низких температурах ($< 200^\circ\text{C}$). При этом

следует отметить, что основным материалом, используемым в качестве подложки в процессах осаждения AlN, является Si, что в общем-то неудивительно [7,8,10–12].

Хорошо известно, что физические свойства пленки нитрида алюминия в значительной мере зависят от его кристаллографической ориентации, которая, в свою очередь, зависит от параметров и способов выращивания этих пленок. Не менее известным фактом является то, что нитрид алюминия может кристаллизоваться в двух различных модификациях: кубической (сфалерит) и гексагональной (вюрцит). Понятно, что атомная структура конечного материала будет зависеть от ее размерного фактора (толстая или ультратонкая пленка, нанонити/столбики, нанокластеры и т.д.) [13–17]. При понижении размерности до наносостояния, а также используя различные методы выращивания, мы можем получать AlN с различными физическими свойствами [10,11]. Однако, если текстурированные и (или) кристаллические тонкие пленки нитрида алюминия с симметрией вюрцита могут быть получены относительно легко с использованием различных методов, то синтез кубического нитрида алюминия в виде тонких наноструктурированных пленок значительно труднее. По нашим сведениям, существует значительно меньшее количество сообщений о получении AlN в виде тонких пленок со структурой цинковой обманки. Кроме того, мы не нашли работ, касающихся изменения структурных, морфологических и оптических свойств пленок нитрида алюминия в зависимости от роста на различно ориентированных подложках, что, на наш взгляд, может быть весьма интересно, так как выращивание AlN (аналогично Al_2O_3) в качестве диэлектрических просветляющих покрытий на зеркалах резонатора Фабри–Перо мощных полупроводниковых лазеров представляет собой очень перспективное направление применения нитрида алюми-

Таблица 1. Особенности технологии получения образцов пленок AlN на подложках GaAs (100)

Образец	Тип подложки	Особенности технологии
190	GaAs (100)	Расчетный показатель преломления — 1.941 Предварительная чистка образца — нет Среда очистки — Ar (99.999%) (только Al-мишени) Рабочий газ — N ₂ (99.999%) Этапы напыления — 1 Скорость осаждения — 4.6 нм/мин Толщина пленки — (1138 ± 10) нм
191	GaAs (100)	Расчетный показатель преломления — 2.5 Предварительная чистка образца — нет Среда очистки — Ar (99.999%) (только Al-мишени) Рабочий газ — N ₂ (99.999%) Этапы напыления — 1 Скорость осаждения — 6.6 нм/мин Толщина пленки — (1900 ± 10) нм
192	GaAs (100)	Расчетный показатель преломления — 1.782 Предварительная чистка образца — нет Среда очистки — Ar (99.999%) (только Al-мишени) Рабочий газ — N ₂ (99.999%) Этапы напыления — 1 Скорость осаждения — 6.6 нм/мин Толщина пленки — (1315 ± 10) нм
145	GaAs (100), разориентация 4° к плоскости (110)	Расчетный показатель преломления — 2.016 Предварительная чистка образца — нет Среда очистки — Ar (99.999%) (только Al-мишени) Рабочий газ — N ₂ (99.999%) Этапы напыления — 1 Предварительный нагрев образца до 350°C, отжиг 50 мин при 350°C Скорость осаждения — 5.5 нм/мин Толщина пленки — (109 ± 10) нм

ния. Учитывая, что в технологиях эпитаксиального роста для создания устройств оптоэлектронной компонентной базы зачастую используются различно ориентированные подложки, исследования физических свойств нитрида алюминия в зависимости от метода его получения, а также кристаллографической ориентации материала подложки являются весьма актуальными [18–21].

Таким образом, целью нашей работы стали исследования структурно-спектроскопическими методами особенностей роста, а также изменения физических свойств нанопрофилированных тонких пленок AlN, выращенных на различно ориентированных подложках GaAs.

2. Объекты, технология и методы исследования

С использованием метода ионно-плазменного распыления на подложках GaAs (100) были получены пленки нитрида алюминия. Для этого алюминиевая мишень бомбардировалась ионами азота в плазме особо чистого азота (99.999) без добавления аргона. Для осаждения ди-

электрической пленки AlN на образец были подобраны оптимальные соотношения потенциалов катода, анода, мишени и подложки образца, а также давление азота в рабочей камере установки для устойчивого горения плазмы. Рабочее давление варьировалось в диапазоне $(3–5) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Подложка образца за время процесса напыления разогрелась до 200–250°C.

Процесс образования диэлектрической пленки складывается из нескольких составляющих: 1) образование на поверхности мишени нитрида алюминия с последующим выбиванием ионами газа (азота) молекул нитрида с поверхности мишени, с последующим осаждением на подложку образца; 2) выбивание ионами газа атомов мишени с последующим их соединением с атомами газа в межэлектродном пространстве; 3) осаждение атомов мишени на подложку образца с последующим их взаимодействием на поверхности подложки с молекулами газа; 4) осаждение атомов мишени в виде металлического алюминия. Варьируя параметры процесса — ток катода, потенциалы анода, мишени и подложки образца, температуру подложки, давление рабочего газа в камере, степень очистки и состав рабочего га-

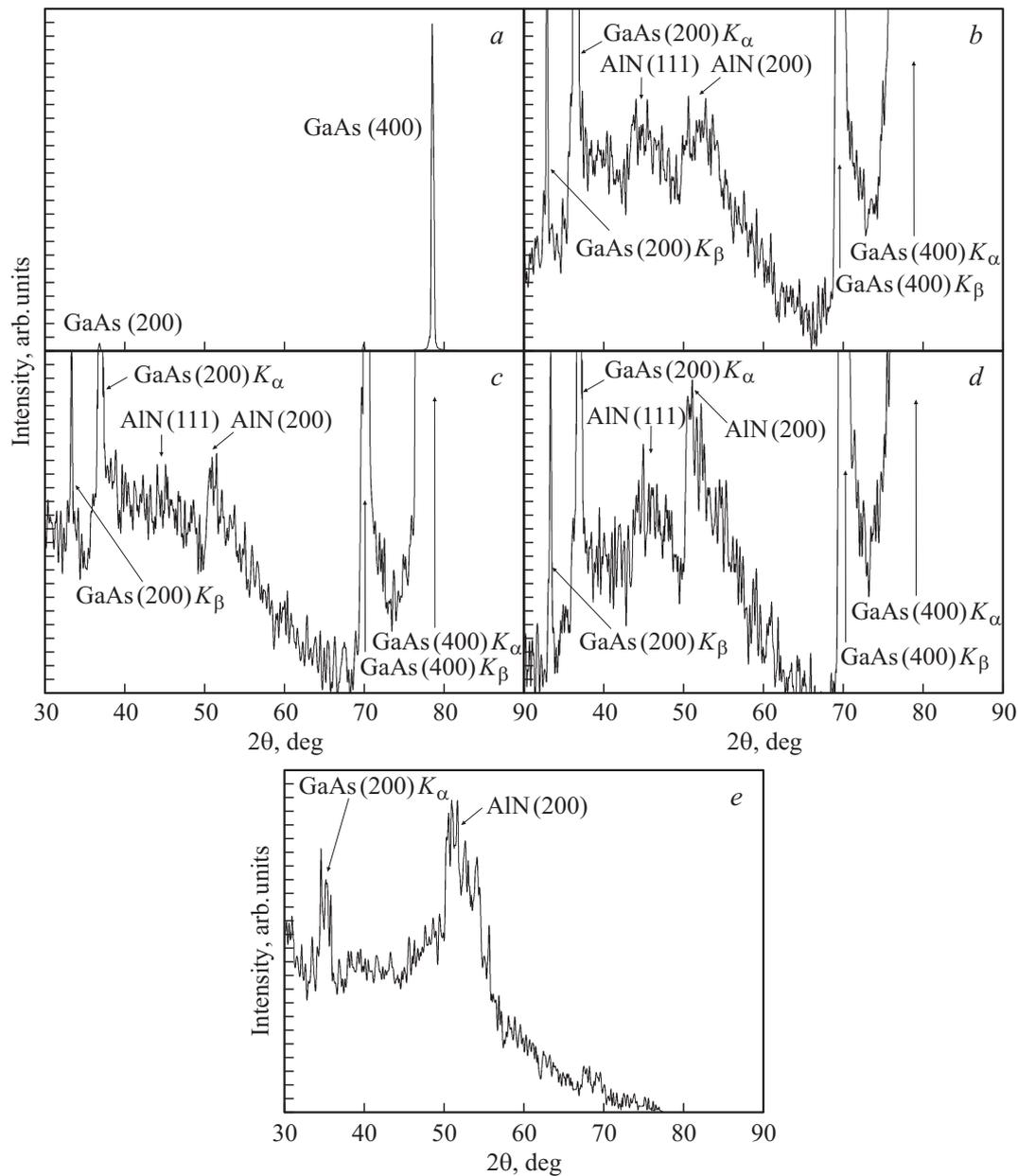


Рис. 1. Результаты рентгеновской дифрактометрии гетерофазных структур AlN/GaAs: обзорная дифрактограмма образца 190 (a) и дифракция от пленки AlN в образцах 190 (b), 191 (c), 192 (d), 145 (e).

за, — можно изменять соотношение вкладов 1)–4) в результирующий процесс, меняя тем самым состав и свойства напыляемой диэлектрической пленки. Главным различием рассматриваемых технологических процессов является уровень концентрации остаточного кислорода в начальный момент нанесения диэлектрической пленки на подложку образца.

Технологические особенности роста образцов, а также расчетные величины приведены в табл. 1. Отметим, что в своей работе мы использовали два типа подложек GaAs, на которых были получены пленки нитрида алюминия. Три образца были получены на GaAs(100) с точной ориентацией в плоскости (100), а один образец на разо-

риентированной подложке GaAs (100) — разориентация 4° к плоскости (110).

Концентрации элементов в пленке были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки Oxford Instruments к электронному микроскопу JEOL.

Структурную диагностику полученных образцов AlN/GaAs мы проводили методами рентгеновской дифракции, с использованием дифрактометра ДРОН4-07 в геометрии Брегга–Брентано, используя характеристическое излучение кобальта. Исследования качества поверхности структуры проводились с применением атомно-силового микроскопа фирмы NT-MDT.

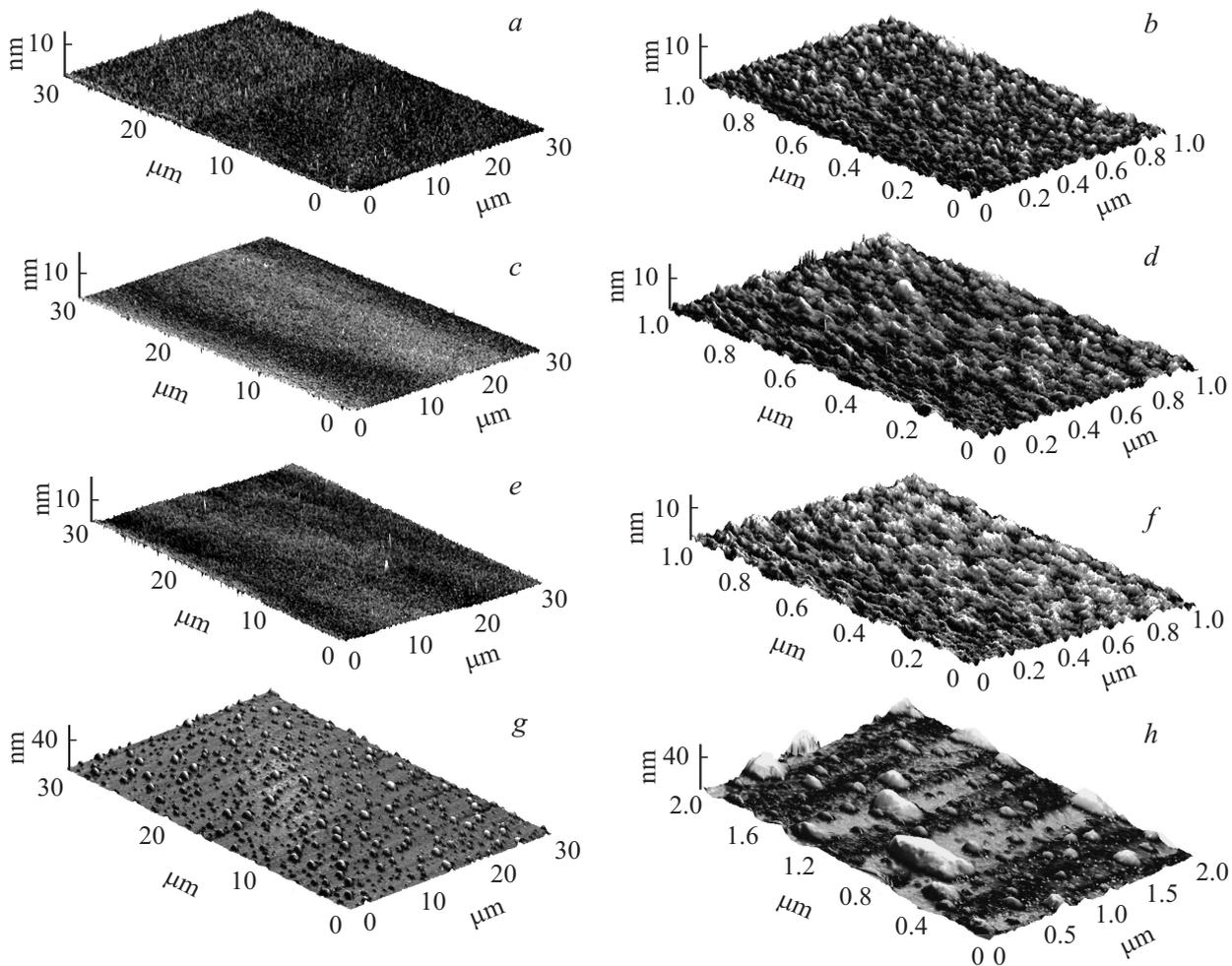


Рис. 2. Результаты атомно-силовой микроскопии образцов AlN/GaAs — изображение характерных микроучастков образцов 190 (*a, b*), 191 (*c, d*), 192 (*e, f*), 145 (*g, h*).

Оптические свойства гетерофазных структур AlN/GaAs изучались в диапазоне 190–900 нм с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80°. Рабочая схема приставки позволяет получать абсолютное отражение. Спектры отражения нами были получены при различных углах падения в диапазоне 8–67°.

Свойства полученных пленок нитрида алюминия в инфракрасном (ИК) диапазоне были изучены с использованием ИК спектрометра Vertex-70 Bruker и приставок зеркального и нарушенного полного внутреннего отражения к нему.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Фазовый анализ

Используя приставку для рентгеновского микроанализа к электронному микроскопу, мы уточнили концен-

трации элементов, входящих в состав пленок исследованных образцов. Для анализа использовалось ускоряющее напряжение электронов 20 кВ, и исследовались участки образца порядка 750 × 750 мкм. Экспериментальные данные показали, что в составе пленки присутствует алюминий (~ 50 ат%) и азот (~ 50 ат%), что подтверждает рост пленки AlN с составом, близким к стехиометрическому. Следует отметить, что, согласно экспериментальным данным, в составе пленок имеется незначительное количество кислорода (< 1 ат%). Это свидетельствует как о присутствии кислорода в малой доле в рабочей камере после процесса ее откачки, так и может являться вкладом собственного окисла подложки [22].

Как уже было отмечено выше, фазовый состав пленок нитрида алюминия, выращенных на подложках арсенида галлия, был определен методами рентгеновской дифракции. На рис. 1 приведены результаты рентгеноструктурного анализа для всех образцов. На рис. 1, *a* представлена обзорная дифрактограмма, характерная для образцов 190, 191, 192. Хорошо видно, что на

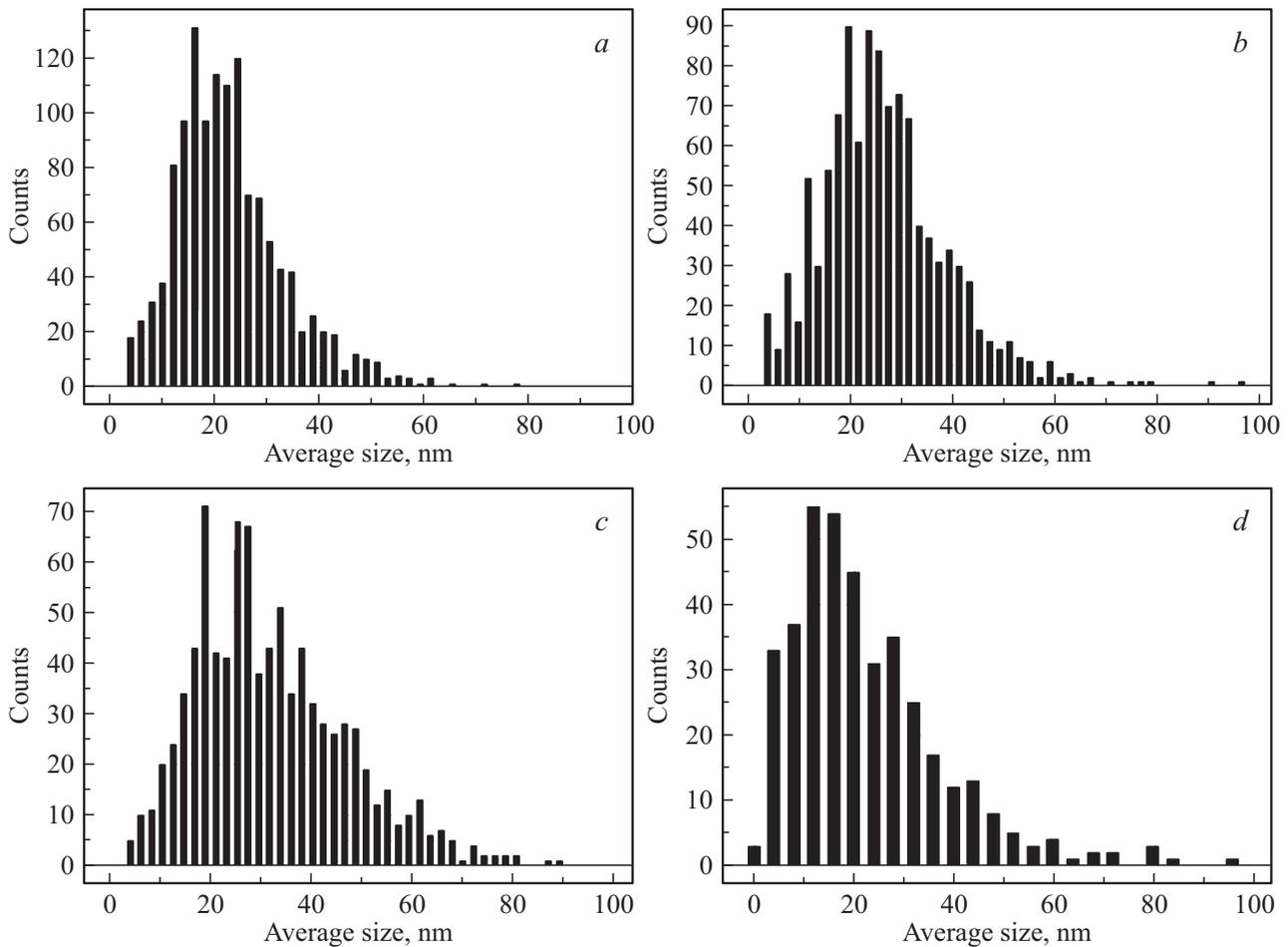


Рис. 3. Распределения нанодоменов фазы AlN по размерам для образцов гетерофазных структур AlN/GaAs 190 (a), 191 (b), 192 (c), 145 (d).

дифрактограмме, полученной в стандартной геометрии Брега–Брентано, присутствуют лишь отражения от плоскостей (200) и (400) GaAs(100). Прецизионное рассмотрение данных рентгеноструктурного анализа образцов 190, 191, 192 показало (см. рис. 1, b–d), что на фоне интенсивных рефлексов от монокристаллической подложки присутствуют слабые дифракционные максимумы, которые могут быть отнесены к наиболее интенсивным отражениям от плоскостей (111) и (200) фазы AlN кубической сингонии (JCPD-ICDD, 00-046-1200). Широкие дифракционные максимумы от пленки AlN являются следствием того факта, что пленка находится в наноструктурированном состоянии. Что касается дифракции от образца 145, в котором пленка AlN была получена на разориентированной на 4° к плоскости (110) подложке GaAs(100), то, как видно из экспериментальных данных (рис. 1, f), на дифрактограмме присутствует слабый рефлекс (200) от монокристаллической подложки, незначительно сдвинутый в сторону меньших углов, а также рефлекс (200) от фазы AlN той же сингонии, что и для образцов 190, 191, 192.

3.2. Атомно-силовая микроскопия

Предполагая, что рост пленок нитрида алюминия со структурой сфалерита на подложках GaAs различной ориентации найдет свое отражение в особенностях морфологии поверхности, мы провели исследования полученных образцов методом атомно-силовой микроскопии, позволяющей анализировать морфологию и локальные свойства поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением [23,24].

На рис. 2, a–h приведены трехмерные изображения характерных микроучастков образцов AlN/GaAs(100) в различных масштабах. Результаты АСМ-исследований образцов 190–192 показывают (рис. 2, a–f), что пленка в этих структурах образована плотноупакованными наноразмерными островками фазы AlN. Перепад высот не превышает 10 нм и не зависит от толщины пленки. Это позволяет говорить о том, что методом реактивного ионно-плазменного распыления могут быть получены достаточно гладкие пленки нитрида алюминия. Что же касается образца 145, в котором пленка была получена на разориентированной подложке, то, как видно из

экспериментальных данных, на поверхности структуры образовался массив наноразмерных островков фазы AlN. Характерные размеры таких островков: диаметр 30–50 нм, высота 10–20 нм (рис. 2, *g–h*). Анализ распределения островков фазы AlN по размерам (рис. 3) показывает, что средний размер nanoостровков, образующих пленку в образцах 190–192, выращенных на точно ориентированной подложке GaAs (100), лежит в пределах 22–25 нм (рис. 3, *a–c*) и возрастает со скоростью осаждения пленки на поверхность подложки GaAs. Рост пленки на поверхности разориентированного GaAs приводит к уменьшению среднего размера островка до величины ~ 15 нм (рис. 3, *d*).

3.3. Инфракрасная спектроскопия

Для изучения структурных особенностей формирования пленок AlN на подложках GaAs в нашей работе мы привлекли метод ИК спектроскопии, который является одним из наиболее оптимальных методов исследования строения тонких пленок, в том числе многослойных, так как колебательные спектры решетки от различных слоев наблюдаются как совмещение спектров каждого слоя [25–28]. Используя этот инструмент, мы имеем возможность изучить отдельные слои, не повреждая структуру [23,24]. Кроме того, поскольку колебания решетки очень чувствительны к ближайшим атомам, мы можем исследовать кристаллическую структуру и ее качество в чрезвычайно мелком масштабе (порядка параметра решетки), и потому использование ИК спектроскопии дает дополнительную, новую и иногда более подробную информацию относительно свойств и качества тонких пленок, чем рентгеновская дифракция [29–31].

Для анализа пленок нитрида алюминия мы использовали спектрометр Vertex-70 (Bruker, Германия) и приставку нарушенного полного внутреннего отражения PLATINUM ATR с алмазной призмой. Экспериментальные спектры пропускания в области среднего ИК диапазона от полученных в работе образцов представлены на рис. 4.

Теоретико-групповой анализ предсказывает появление в ИК спектрах пленок AlN ряда продольных и поперечных оптических фононных мод. Было показано, что кристаллический AlN имеет следующие характеристические колебательные моды (продольные, LO, и поперечные, TO, фононы), активные в ИК спектрах: $A_1(\text{TO})$, $\sim 611 \text{ см}^{-1}$; $E_1(\text{TO})$, $\sim 670 \text{ см}^{-1}$; $A_1(\text{LO})$, $\sim 890 \text{ см}^{-1}$; $E_1(\text{LO})$, $\sim 912 \text{ см}^{-1}$. Наиболее сильным из них является колебание, соотносимое с фононной модой $E_1(\text{TO})$ [7,32–35]. Также сообщается, что в пленках нитрида алюминия, полученного различными методами и на различных подложках, в зависимости от технологии роста могут возникать внутренние напряжения в тонкой пленке, приводящие к сильному сдвигу основной фононной моды в ИК спектре. При этом также известно, что волновое число фононной моды $E_1(\text{TO})$ в ИК спектре пленки, свободной от внутренних напряжений кристал-

Таблица 2. Волновые числа (в см^{-1}) активных мод колебаний в ИК спектрах пленок нитрида алюминия, выращенных на GaAs

Образец	Фононные моды				
	La(X)	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$
190			647	844	
191	524	616		860	
192			665	864	
145				869	988

лической решетки, $\nu \approx 671 \text{ см}^{-1}$. В работе [6] было показано, что влияние размерного фактора, т.е. уменьшение размера частиц в пленке, приводит к высокочастотному сдвигу основной моды, в то время как сдвиг в низкочастотную область основного колебания свидетельствует о формировании в пленке оксидной фазы [36].

В табл. 2 приведены волновые числа основных колебаний в спектрах пропускания полученных в работе образцов. Хорошо видно (см. рис. 4 и табл. 2), что в спектрах всех образцов присутствует основной продольный оптический фонон $A_1(\text{LO})$, положение которого сдвинуто в низкочастотную область для всех образцов. Наибольший сдвиг наблюдается для образца 190, выращенного при наименьшей скорости осаждения, а наименьший для образца 145, полученного на разориентированной подложке. Помимо основной фононной моды в спектрах исследованных образцов присутствуют дополнительные колебания, активные в ИК спектрах пленок нитрида алюминия.

В спектрах образцов, полученных на точно ориентированных подложках GaAs (100), присутствуют колебательные фононные моды, соответствующие поперечным фононам — $E_1(\text{TO})$ в образцах 190, 192 и $A_1(\text{TO})$ в образце 191, в то время как в спектре образца, выращенного на разориентированной подложке, ни одна из поперечных фононных мод не активна. При этом можно отметить, что для образцов 190 и 192 наблюдается сдвиг моды $E_1(\text{TO})$ в низкочастотную область относительно ее положения в ненапряженных и стехиометрических пленках AlN. Положение полосы, связанной с поперечным фононом $A_1(\text{TO})$ в спектре образца 191, сдвинуто в высокочастотную область, а частота поперечного фонона $E_1(\text{TO})$ в спектре образца 192 близка к характерной для ненапряженных и стехиометрических пленок AlN. Фононная мода, расположенная в спектре образца 191 в области 540 см^{-1} , соответствует продольному акустическому фонону LA(X) [37]. Следует подчеркнуть, что появление акустического фонона отмечено лишь в образце с максимальной толщиной пленки ($\sim 2 \text{ мкм}$).

Сдвиг положения основных колебательных мод в спектрах образцов 190–192 обусловлен как возникновением внутренних напряжений в пленках нитрида алюминия, полученного на GaAs, так и присутствием оксидной фазы в пленках.

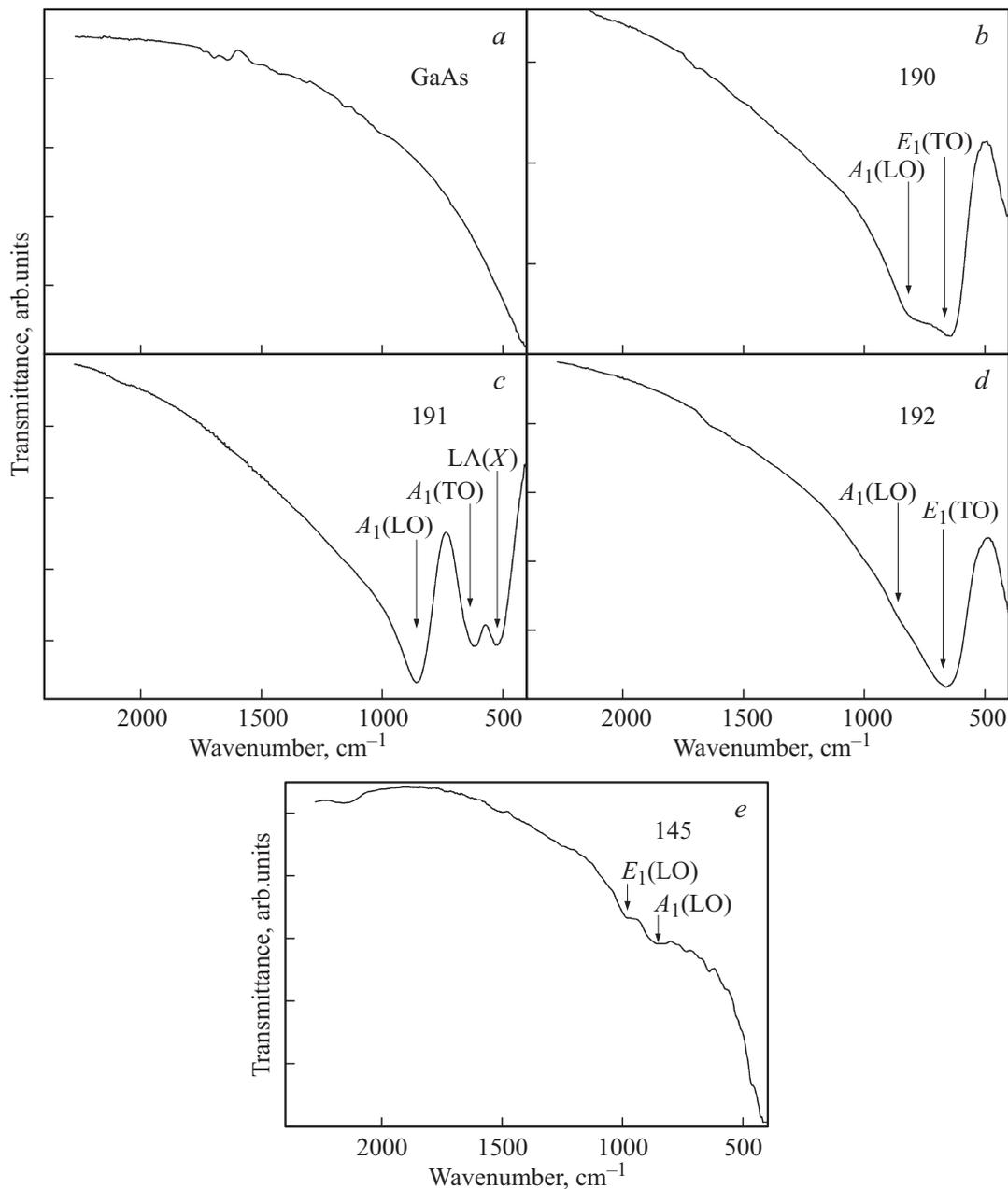


Рис. 4. ИК спектры пропускания, полученные с использованием ATR, подложки GaAs (a) и образцов гетерофазных структур AlN/GaAs 190 (b), 191 (c), 192 (d), 145 (e).

Анализируя спектр пропускания пленки AlN образца 145, можно заметить, что в нем присутствуют лишь продольные оптические фононы $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$. Это свидетельствует о нарушении симметрии в пленке, что вызвано ростом на подложке GaAs с разориентацией, а также может быть обусловлено возникновением структурного беспорядка, что подтверждается данными рентгеновской дифракции. При этом полоса фонона $E_1(LO)$ имеет значительный частотный сдвиг в высокоэнергетичную область, а полоса $A_1(LO)$ сдвинута в низкоэнергетичную относительно их положений в ненапряженных и стехиометрических пленках AlN.

3.4. Спектроскопия видимого–ультрафиолетового диапазона

В наших предыдущих работах [38,39] мы уже показали, что достаточно удобным подходом к изучению оптических свойств тонких, в том числе наноструктурированных полупроводниковых и диэлектрических пленок, полученных на разнородных подложках (GaAs, Si, пористый Si), является подход с использованием съемки на отражение в ультрафиолетовом и видимом диапазонах электромагнитного излучения, позволяющей получать информацию от пленок, нанесенных на оптиче-

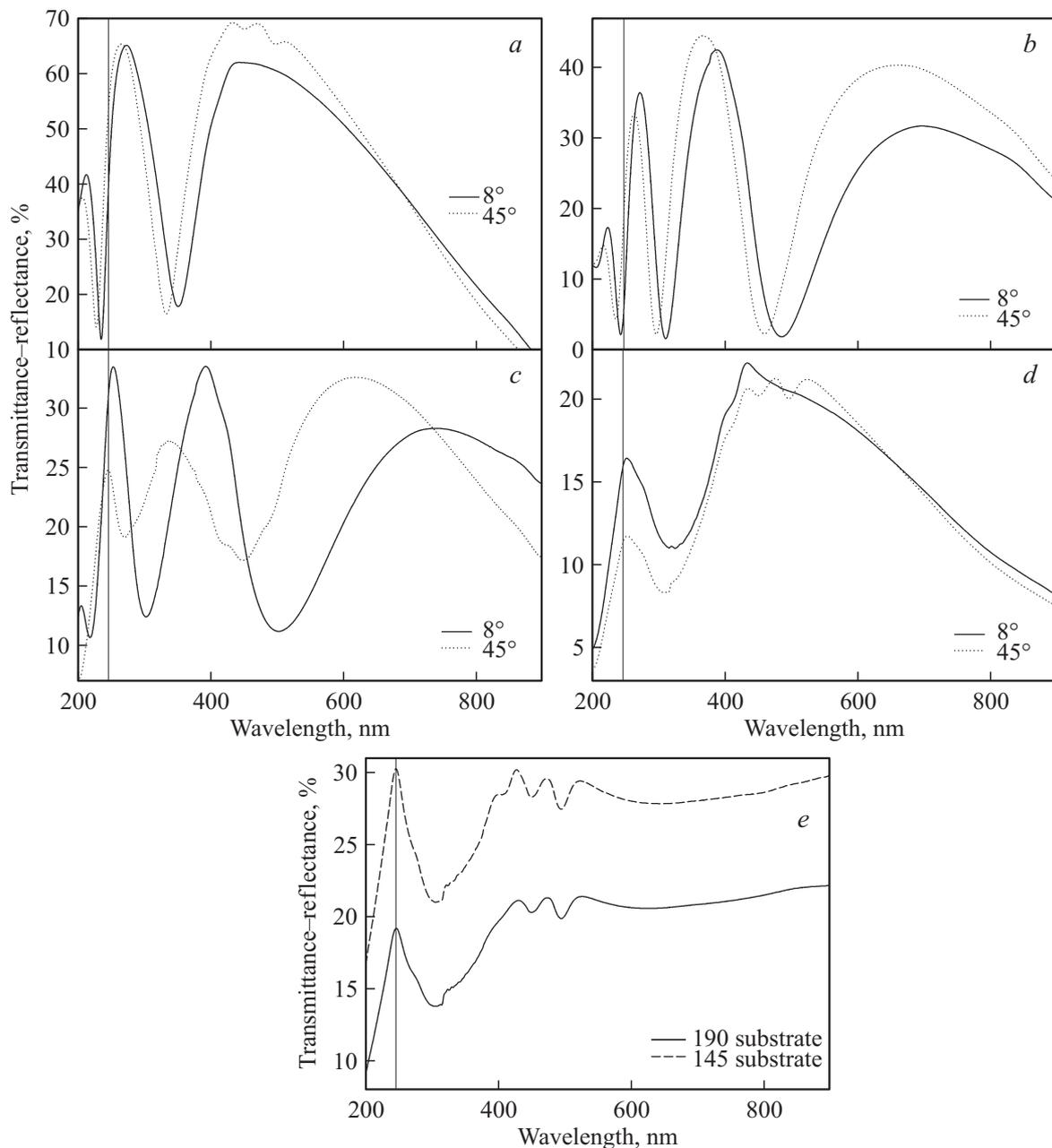


Рис. 5. Спектры отражения–пропускания в области 190–900 нм при двух углах падения излучения образцов гетерофазных структур AlN/GaAs 190 (a), 191 (b), 192 (c), 145 (d). e — спектры точно ориентированной и разориентированной подложек GaAs, использованных для роста образцов.

ски более плотные и объемные подложки. В этом случае электромагнитное излучение проникает через тонкую пленку и, отражаясь от подложки, снова проходит через тонкую пленку. Таким образом, мы получаем так называемые спектры пропускания–отражения, несущие в себе информацию о фундаментальных свойствах тонкопленочных материалов в видимом–ультрафиолетовом диапазоне.

На рис. 5 представлены спектры пропускания–отражения структур AlN/GaAs, полученные при двух углах падения электромагнитного излучения: 8 и 45°. Как

видно из полученных результатов (коэффициент пропускания–отражения, форма и характер кривых, наличие интерференции), в области 190–900 нм пленка структуры отлично пропускает электромагнитное излучение.

Необходимость получения спектров пропускания–отражения по предложенной нами методике при разных углах падения излучения обусловлена дальнейшим использованием для расчетов дисперсии показателя преломления по интерференционной картине.

Такой расчет может быть легко выполнен с использованием соотношения между толщиной пленки d и

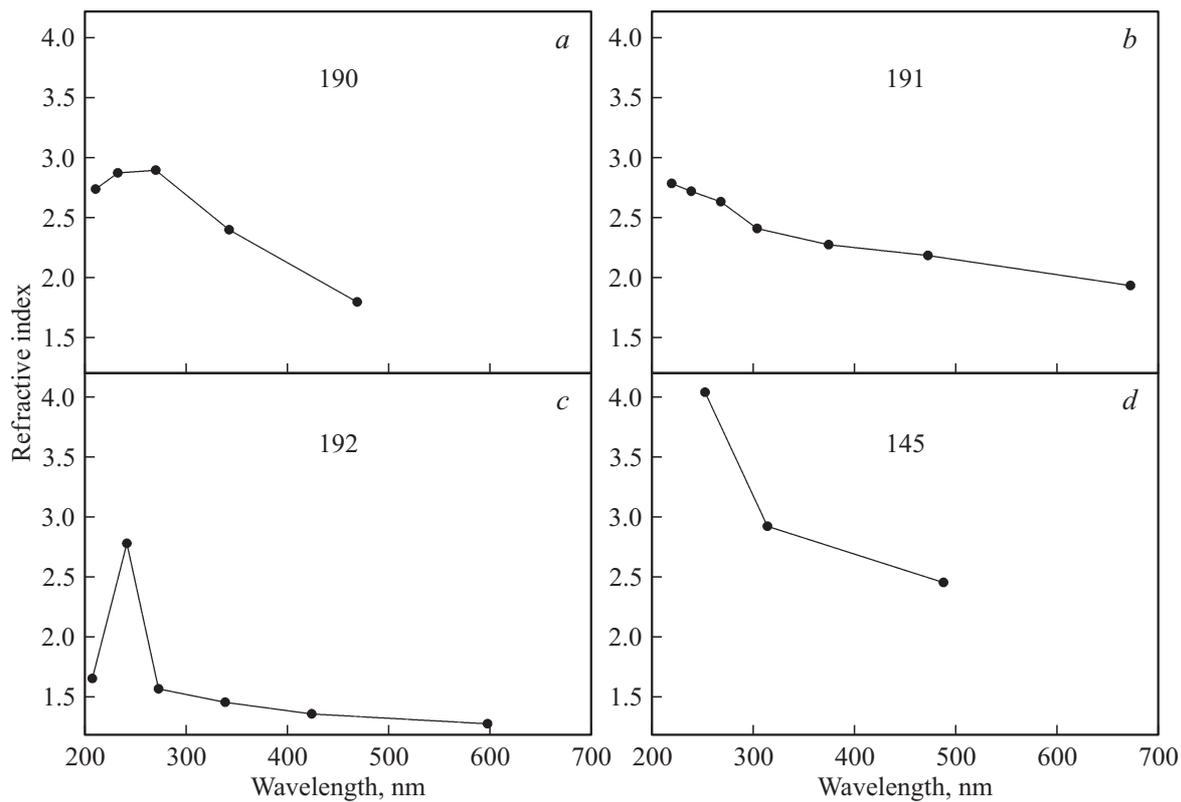


Рис. 6. Дисперсия показателя преломления гетерофазных структур AlN/GaAs в области 190–900 нм. Образцы: *a* — 190, *b* — 191, *c* — 192, *d* — 145.

показателем преломления n :

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(n^2 - \sin^2\alpha)^{1/2}}. \quad (1)$$

Используя экспериментальные данные, полученные из анализа максимумов и минимумов в спектрах пропускания–отражения образца для двух различных углов падения, мы можем не только определить показатель преломления пленки образца, но и рассчитать дисперсию показателя в достаточно широком диапазоне углов. В соотношении (1) λ_1 и λ_2 — это длины волн максимумов/минимумов интерференции в спектре пропускания–отражения, N — порядок интерференции, n — показатель преломления пленки, α — угол падения излучения на пленку. Выбирая различные углы падения, мы можем получить достаточное количество точек для построения дисперсионной зависимости показателя преломления пленки от длины волны. На рис. 6 приведены расчетные значения (точки) показателя преломления для исследованных структур, а также аппроксимированные зависимости. Следует отметить, что при проведении расчета мы полагали, что в пределах изменения длины волны показатель преломления изменяется незначительно. Исходя из экспериментальных данных нашей работы, видим, что это допущение начинает играть заметную роль в длинноволновой области спектра.

На рис. 5, *a* также приведены спектры отражения при угле 45° от двух типов монокристаллических подложек GaAs, первая из которых использовалась для роста образцов 190, 191, 192, а вторая для образца 145. Как видно из полученных результатов, оба спектра практически одинаковы и имеют классический вид, характерный для спектров отражения от монокристаллических подложек арсенида галлия. Особенности спектров отражения от подложек GaAs представляют собой ряд особых точек в спектре, для которых отражение имеет максимум. Энергия этих точек соответствует энергии, характерной для минимумов и максимумов приведенной плотности состояний GaAs. Как известно, в этих особых точках поглощение минимально и именно они определяют основные черты спектров отражения в видимой и ультрафиолетовой областях [40]. Энергии, соответствующие максимумам в спектрах отражения, соответствуют энергиям прямых переходов из валентной зоны в зону проводимости GaAs. Следует подчеркнуть, что полученные нами результаты прекрасно согласуются с известными литературными данными.

Анализируя полученные результаты по дисперсии показателя преломления образцов структур AlN/GaAs, можно отметить, что для образцов 190 и 191 значение показателя преломления в области длин волн 190–900 нм лежит в диапазоне $n = 2–3$, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными.

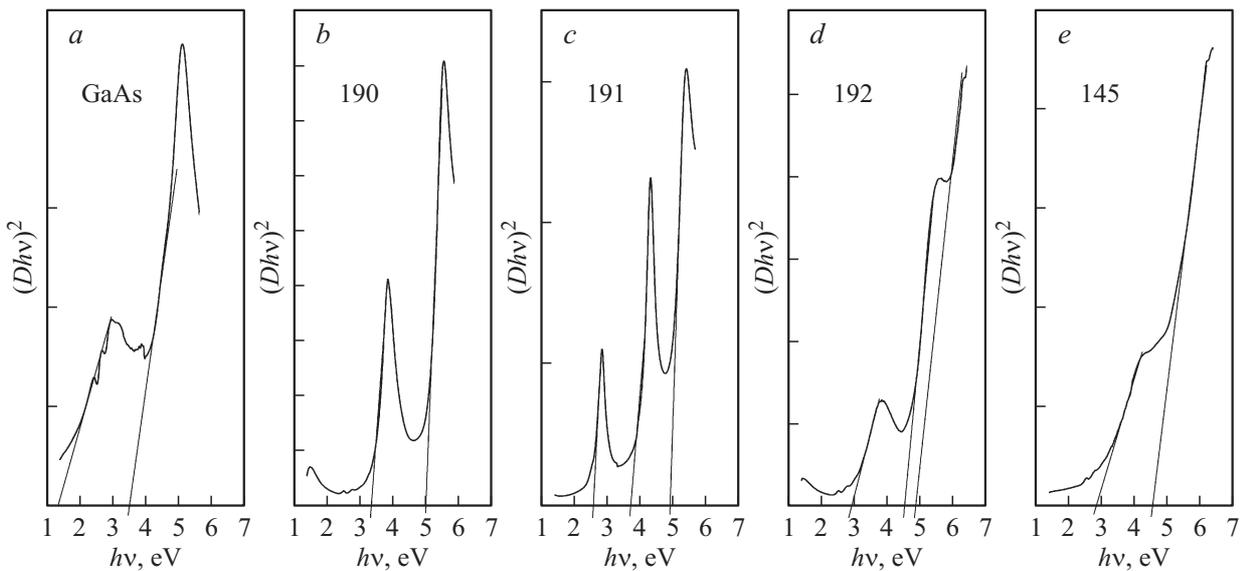


Рис. 7. Зависимости $(D/h\nu)^2$ от энергии квантов для гетерофазных структур AlN/GaAs, рассчитанные для подложки GaAs (a) и образцов гетерофазных структур AlN/GaAs 190 (b), 191 (c), 192 (d), 145 (e).

Для образца 192, полученного в условиях, аналогичных используемым при получении образца 191, но имеющего значительно меньшую толщину пленки, показатель преломления лежит в пределах $n = 1.5-1.7$, и лишь в области длины волн $\sim (240-250)$ нм для его величины наблюдается резкий скачок (рис. 6). Этот факт может свидетельствовать о близости края фундаментального поглощения пленки AlN при указанной длине волны [19,20].

Что касается образца 145, полученного на рассогласованной подложке, с использованием предложенной выше методики определения величины показателя преломления нам удалось рассчитать дисперсию показателя преломления лишь в диапазоне длин волн 200–500 нм. В данном случае это связано с малой толщиной пленки и малым количеством интерференционных максимумов/минимумов в спектре пропускания–отражения. Полученные результаты показывают, что показатель преломления пленки нитрида алюминия, выращенной на рассогласованной подложке GaAs, значительно выше, чем для аналогичных образцов, полученных нами, а в области 200–300 нм значение показателя преломления, как и в случае образца 192, испытывает резкий скачок и лежит в области $n = 3-4$, что значительно выше данных, приводимых в литературных источниках [41,42].

С целью выявления механизмов оптического поглощения в структурах AlN/GaAs нами были построены спектры оптического поглощения, полученные как от пленки, так и от используемых подложек GaAs. Для этого по вышеописанной методике мы получили спектры пропускания–отражения при максимальном для прибора угле падения излучения на структуру 67° . После этого с использованием возможностей программы Omnic 7 спектр пропускания–отражения был пе-

рестроен в спектр поглощения с учетом формулы Ламберта–Бугера: $T = \exp[-D]$, где T — пропускание, D — оптическая плотность.

На рис. 7 представлены зависимости $(D/h\nu)^2$ от энергии квантов $h\nu$ для гетерофазных структур AlN/GaAs, в том числе для подложки GaAs, рассчитанные из спектра зеркального отражения с использованием соотношений Крамерса–Кронига [20].

Графический анализ зависимостей $(D/h\nu)^2$ от энергии квантов позволил выявить отдельные участки с линейной зависимостью $(D/h\nu)^2$ от энергии квантов, что может указывать на наличие в этой спектральной области прямых разрешенных переходов (рис. 7). Линейная экстраполяция данных участков к нулевому значению позволила определить энергию прямых переходов. В табл. 3 приведены энергии переходов для исследованных в работе образцов, определенные по вышеописанной методике.

Анализируя полученные результаты, а также известные литературные данные [40], можно говорить о том, что в спектре монокристаллической подложки наблюдаются два типа прямых переходов, с энергиями 1.35

Таблица 3. Энергии прямых переходов для образцов гетерофазных структур AlN/GaAs в спектрах отражения

Образец	Энергии прямых переходов, эВ			
	GaAs		AlN	
GaAs	1.35	3.46		
190		3.35		4.95
191	2.58	3.66		4.91
192	2.88		4.58	4.95
145	2.80			4.97

и 3.46 эВ, первый из которых соответствует переходу Г25–Г2', а второй высокоэнергетической компоненте дублета Л3'–Л1.

Следует отметить, что в спектрах всех гетерофазных образцов присутствует по крайней мере один из разрешенных переходов Л3'–Л1 монокристаллической подложки GaAs, а в спектре образца 191 присутствуют обе компоненты дублета. Также в спектрах всех гетерофазных образцов присутствуют переходы с энергией в области ~ 4.9 эВ, которые не только представляют собой прямые переходы в пленке нитрида алюминия, но и их энергия близка к величине оптической ширины запрещенной зоны для AlN. Рассчитанные значения совпадают с рядом литературных данных [12,36].

В спектре образца 192 существует еще один дополнительный переход, с энергией ~ 4.58 эВ. Вероятнее всего, он связан с глубокими уровнями в пленке AlN, образованными вакансиями типа V_{Al} или дефектами Al_N , для которых энергия активации лежит в области 3.5–4.5 эВ [12].

Следует отметить, что определенные нами в результате расчетов энергии прямых переходов из валентной зоны в зону проводимости всех гетерофазных образцов имеют сдвиг относительно литературных данных, однако он не превышает 0.3 эВ. Этот сдвиг имеет место ввиду того, что, во-первых, зависимости $(Dhv)^2$ от энергии квантов построены не из прямых данных (спектров пропускания/поглощения пленок), а получены пересчетом спектров пропускания–отражения в спектры поглощения, а во-вторых, следует также учесть накладывающуюся на спектр пропускания–отражения модуляцию от интерференции. Подчеркнем, что этот вклад минимален, поскольку мы использовали для расчетов спектр пропускания–отражения от гетерофазных структур, полученный при максимальных углах падения, где влияние интерференции на форму спектра не так велико, как при падении излучения, близком к нормальному.

Сравнивая полученные нами данные по величине оптической ширины запрещенной зоны и дисперсии коэффициента преломления для образцов, исследованных в нашей работе и полученных методом реактивного ионно-плазменного напыления, а также пленок нитрида алюминия, полученных по наиболее близкой к нашей технологии (методом реактивного распыления) в работе [12], можно сделать следующие выводы. В зависимости от условий реактивного распыления могут быть получены наноразмерные пленки нитрида алюминия, с показателем преломления в диапазоне 2.26–2.38 для области длин волн ~ 250 нм, при этом оптическая ширина запрещенной зоны таких материалов лежит в диапазоне 5.34–5.71 эВ. Используя предложенную в нашей работе технологию напыления нитрида алюминия на поверхность полупроводниковых материалов, мы можем получить тонкие пленки с показателем преломления в диапазоне 1.6–4.0 для области длин волн ~ 250 нм и оптической шириной запрещенной зоны ~ 5 эВ. Резюмируя

все экспериментальные результаты, полученные в данной работе комплексом структурно-спектроскопических методов анализа, можно сделать вывод, что управление морфологией и составом поверхности, а по сути и функциональными характеристиками создаваемых гетерофазных систем AlN/GaAs может быть достигнуто не только за счет подбора технологических параметров роста (температура, давление газов в камере, расстояние до мишени и т.д.) [4], но и за счет использования разориентированных подложек GaAs.

4. Заключение

С использованием метода ионно-плазменного распыления на разориентированных подложках GaAs были получены наноструктурированные пленки нитрида алюминия с показателем преломления в диапазоне 1.6–4.0 для области длин волн ~ 250 нм и оптической шириной запрещенной зоны ~ 5 эВ. С привлечением комплекса структурно-спектроскопических методов анализа (рентгеновская дифракция, рентгеновский микроанализ, атомно-силовая микроскопия, ИК и ультрафиолетовая–видимая спектроскопия) удалось показать, что управление морфологией, составом поверхности и оптическими функциональными характеристиками гетерофазных систем AlN/GaAs может быть достигнуто за счет использования разориентированных подложек GaAs.

Работа в части разработки технологии получения диэлектрических пленок AlN выполнена в соответствии с Государственным заданием ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Работа в части диагностики и исследования фундаментальных свойств гетерофазных структур выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 740, задание № 3.130.2014/К).

Работа в части управления морфологией, составом поверхности и функциональными характеристиками низкоразмерных систем выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МК-4865.2016.2.

Экспериментальные исследования были проведены с помощью научно-технической базы ЦКПНО ВГУ.

Список литературы

- [1] N.A. Bert, A.D. Bondarev, V.V. Zolotarev, D.A. Kirilenko, Y.V. Lubyanskiy, A.V. Lyutetskiy, S.O. Slipchenko, A.N. Petrunov, N.A. Pikhtin, K.R. Ayusheva, I.N. Arsentyev, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **49**, 1383 (2015).
- [2] Kim Jae-keun, Jeong Sang-hun. *J. Korean Phys. Soc.*, **38**, 19 (2001).
- [3] R. Bathe, R.D. Vispute, D. Habersat, R.P. Sharma, T. Venkatesan, C.J. Scozzie, M. Ervin, B.R. Geil, A.J. Lelis, S.J. Dikshit, R. Bhattacharya. *Thin Sol. Films*, **398–399**, 575 (2001).

- [4] Ho Chao-Jen, Shing Tai-Kang, Li Pin-Chou. *Tamkang J. Sci. Eng.*, **7**, 1 (2004).
- [5] S. Khan, M. Shahid, A. Mahmood, A. Shah, I. Ahmed, M. Mehmood, U. Aziz, Q. Raza, M. Alam. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **25**, 282 (2015).
- [6] C. Balasubramanian, S. Bellucci, G. Cinque, A. Marcelli, M.C. Guidi, M. Piccinini, A. Popov, A. Soldatov, P. Onorato. *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, S2095 (2006).
- [7] J.X. Zhang, H. Cheng, Y.Z. Chen, A. Uddin, S. Yuan, S.J. Geng, S. Zhang. *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 68 (2005).
- [8] N. Kumari, A.K. Singh, P.K. Barhai. *Int. J. Thin Films Sci. Technol.*, **3**, 43 (2014).
- [9] M. García-Méndez, S. Morales-Rodríguez, D.H. Galván, R. Machorro. *Int. J. Mod. Phys. B*, **23**, 2233 (2009).
- [10] S. Shanmugan, D. Mutharasu, P. Anithambigai, N. Teeba, I.A. Razak. *J. Ceram. Process. Res.*, **14**, 385 (2013).
- [11] N. Matsunami, H. Kakiuchida, M. Sataka, S. Okayasu. *Adv. Mater. Phys. Chem.*, **3**, 101 (2013).
- [12] H.-Y. Joo, H.J. Kim, S.J. Kim, S.Y. Kim. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **17**, 862 (1999).
- [13] I.A. Mahdy, E.P. Domashevskaya, P.V. Seredin, O.B. Yatsenko. *Opt. Laser Technol.*, **43**, 20 (2011).
- [14] P.V. Seredin, V.E. Ternovaya, A.V. Glotov, A.S. Len'shin, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, H. Leiste, T. Prutskij. *Phys. Solid State*, **55**, 2161 (2013).
- [15] J. Ross, M. Rubin, T.K. Gustafson. *J. Mater. Res.*, **8**, 2613 (1993).
- [16] J. Prakash, G. Bose. In: *Acoustic Waves — From Microdevices to Helioseismology*, ed. by M.G. Beghi (In Tech., 2011).
- [17] C. Xiong, W.H.P. Pernice, X. Sun, C. Schuck, K.Y. Fong, H.X. Tang. *New J. Phys.*, **14**, 1 (2012).
- [18] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Appl. Surf. Sci.*, **267**, 181 (2013).
- [19] P.V. Seredin, A.V. Glotov, V.E. Ternovaya, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **45**, 481 (2011).
- [20] P.V. Seredin, A.V. Glotov, V.E. Ternovaya, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, L.S. Vavilova, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **45**, 1433 (2011).
- [21] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, A.S. Lenshin, M.S. Smirnov, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **46**, 719 (2012).
- [22] A.V. Ankudinov, V.P. Evtikhiev, V.E. Tokranov, V.P. Ulin, A.N. Titkov. *Semiconductors*, **33**, 555 (1999).
- [23] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Phys. B: Condens. Matter*, **405**, 4607 (2010).
- [24] P.V. Seredin, A.V. Glotov, A.S. Lenshin, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, T. Prutskij, H. Leiste, M. Rinke. *Semiconductors*, **48**, 21 (2014).
- [25] A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov. *Semiconductors*, **45**, 1183 (2011).
- [26] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Phys. B: Condens. Matter*, **405**, 2694 (2010).
- [27] A.S. Len'shin, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, B.L. Agapov, D.A. Minakov, V.N. Tsipenyuk, E.P. Domashevskaya. *Tech. Phys.*, **59**, 224 (2014).
- [28] A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, D.A. Minakov, B.L. Agapov, M.A. Kuznetsova, V.A. Moshnikov, E.P. Domashevskaya. *Semiconductors*, **46**, 1079 (2012).
- [29] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, I.A. Zhurbina. *Semiconductors*, **44**, 184 (2010).
- [30] P.V. Seredin, E.P. Domashevskaya, V.E. Ternovaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, T. Prutskij. *Phys. Solid State*, **55**, 2169 (2013).
- [31] J. Ibáñez, S. Hernández, E. Alarcón-Lladó, R. Cuscó, L. Artús, S.V. Novikov, C.T. Foxon, E. Calleja. *J. Appl. Phys.*, **104**, 033 544 (2008).
- [32] A. Sanz-Hervás, E. Iborra, M. Clement, J. Sangrador, M. Aguilar. *Diamond. Relat. Mater.*, **12**, 1186 (2003).
- [33] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S.A. Niki-shin, N.N. Faleev, H. Temkin, S. Zollner. *Phys. Rev. B*, **63**, 125 313 (2001).
- [34] Y.F. Lu, Z.M. Ren, T.C. Chong, B.A. Cheong, S.K. Chow, J.P. Wang. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1540 (2000).
- [35] K. Jagannadham, A.K. Sharma, Q. Wei, R. Kalyanraman, J. Narayan. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 2804 (1998).
- [36] A. Randolph. *Thesis* (Rochester Institute of Technology, 1996).
- [37] J.M. Wagner. *Structure and Lattice Dynamics of GaN and AlN: Ab-initio Investigations of Strained Polytypes and Superlattices* (Berlin, 2004).
- [38] P.V. Seredin, A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, A.N. Lukin, I.N. Arsent'ev, A.D. Bondarev, I.S. Tarasov. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **39**, 551 (2015).
- [39] P.V. Seredin, A.S. Lenshin, D.L. Goloshchapov, A.N. Lukin, I.N. Arsent'ev, A.D. Bondarev, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **49**, 915 (2015).
- [40] J. Tauc. *Prog. Semicond* (Heywood, London), **9**, 87 (1965).
- [41] A.B. Kuzmenko. *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 83 (2005).
- [42] V. Lucarini, J.J. Saarinen, K.-E. Peiponen, E.M. Vartiainen. *Kramers-Kronig relations in optical materials research* (Springer, 2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Growth peculiarities and structural—spectroscopic studies of nanoprofiled AlN films prepared on misoriented GaAs substrates

P.V. Seredin⁺, D.A. Goloshchapov⁺, A.S. Lenshin⁺, A.N. Lukin⁺, A.V. Fedyukin⁺, I.N. Arsent'ev^{*}, A.D. Bondarev^{*}, Y.V. Lubyanskiy⁺, I.S. Tarasov^{*}

⁺ Voronezh State University, 394006 Voronezh, Russia

^{*} Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Using the methods of structural analysis, atomic force microscopy, infrared and visible — ultraviolet spectroscopy properties of nanostructured films of aluminium nitride obtained by reactive ion-plasma sputtering on GaAs substrates with different orientations were investigated. Aluminium nitride films can have refractive index in the range of 1.6–4.0 for the wavelength range of ~ 250 nm and optical band gap of ~ 5 eV. It is shown that the control of morphology, composition and surface characteristics of the optical functional AlN/GaAs heterophase systems can be achieved by using misoriented GaAs substrates.