

УДК 537.9

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ AlN, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕАКТИВНЫМ ВЧ-МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

А. Ф. Белянин<sup>1</sup>, А. С. Багдасарян<sup>2,3</sup>, С. А. Налимов<sup>1</sup>, Е. Р. Павлюкова<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Центральный научно-исследовательский технологический институт “Техномаш”,  
121108 Москва, ул. Ивана Франко 4

<sup>2</sup> Научно-производственное предприятие “Технологии радиочастотной идентификации  
и связи”, 127051 Москва, Сухаревская пл. 4, стр. 1

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт радио им. М.И.Кривошеева,  
105064 Москва, ул. Казакова 16

<sup>4</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
141701, Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2019 г.

**Аннотация.** Представлены условия получения текстурированных пленок AlN на подложках аморфных и кристаллических материалов методом реактивного ВЧ-магнетронного распыления мишени из Al в атмосфере смеси аргона и азота. Электронной микроскопией, рентгеновской дифрактометрией, энергетической дисперсионной спектроскопией и спектроскопией комбинационного рассеяния света показано влияние условий получения на скорость роста, степень кристалличности, размер и ориентирование кристаллитов. Рассмотрено влияние строения пьезоэлектрических пленок AlN на параметры устройств на поверхностных акустических волнах. Показана возможность контроля пьезоэлектрической эффективности пленок AlN по спектрам комбинационного рассеяния света.

**Ключевые слова:** пленки нитрида алюминия, магнетронное распыление, пьезоэлектрические материалы, устройства на поверхностных акустических волнах, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

**Abstract.** The conditions for obtaining the textured AlN films on substrates of amorphous and crystalline materials by the method of reactive RF magnetron sputtering of an Al target in an atmosphere of argon and nitrogen mixture are presented. By electron microscopy, X-ray diffractometry, energy dispersive

spectroscopy, and Raman spectroscopy it is demonstrated the influence of the manufacturing conditions (composition and pressure of the gas mixture, temperature and material of immovable and moving substrates) on the growth rate and structure (crystallinity degree, size and orientation of crystallites, lattice parameters) of AlN films. The relationship between the film structure and the position of the fixed substrates relative to the target-sputtering region is demonstrated. It is discovered that AlN films consist of crystalline and amorphous phases, while the crystallites have the form of fibers, and the amorphous phase occupies the gap between the fibers.

The crystallites of AlN films, regardless of the substrate material, were axially textured along the crystallographic direction  $\langle 0001 \rangle$ . Under the certain parameters, at sapphire substrates there was a unification of the fibers making up the film into wafers with the formation of a limited texture. The crystallite size of AlN films was 25–65 nm and did not depend on the degree of crystallinity. The films having a fibrous or plate structure demonstrated the piezoelectric properties. The influence of the piezoelectric AlN film structure on the parameters of SAW devices is researched. The possibility of the piezoelectric efficiency control for AlN films through the Raman spectra is demonstrated.

**Keywords:** aluminum nitride films, magnetron sputtering, piezoelectric materials, surface acoustic wave devices, Raman spectroscopy.

## Введение

Актуальность проблемы создания наноструктурированных материалов связана с тем, что значительная часть однородных материалов не пригодна для практического применения, так как они характеризуются неприемлемыми параметрами функциональных свойств в конкретных устройствах. Наноструктурированными следует считать материалы, элементы структуры которых (кристаллиты и частицы из кристаллитов в смеси аморфной (рентгеноаморфной) и кристаллической фаз) имеют нанометровый размер и упорядоченное ориентирование относительно друг друга. Понимание особенностей получения наноструктурированных материалов способствует

созданию веществ с улучшенными характеристиками.

В промышленности все большее значение приобретают не массивные материалы, а пленки, позволяющие улучшать свойства материалов и эксплуатационные характеристики устройств на их основе за счет варьирования состава и строения слоистых структур. Для изготовления устройств электронной техники перспективны тонкие пленки на основе веществ, характеризующихся комплексом уникальных свойств. К таким веществам относится AlN – пьезоэлектрический материал, имеющий высокие твердость, износостойчивость, теплопроводность, электрическое сопротивление, скорость звука, химическую стойкость, стабильность при высоких температурах, и обладающий свойством автоэлектронной эмиссии. Легированные различными химическими элементами пленки AlN применяются в катодолюминесцентных экранах с голубым свечением, ультрафиолетовых световых излучателях, а также в качестве широкозонных температурно- и радиационностойких полупроводников. Пленки AlN перспективны для разработки устройств микро-, акусто- и эмиссионной электроники, в частности, находят применение при создании полупроводниковых приборов, автоэмиссионных катодов, устройств на поверхностных акустических волнах (ПАВ) [1–6]. Пленки AlN привлекательны для формирования газовых, ультрафиолетовых и тепловых датчиков. В дополнении к указанным свойствам, наноструктурированные пленки AlN, обладающие коррозионной стойкостью и цитосовместимостью, интересны для разработки био- и имплантируемых сенсоров [7, 8].

При создании СВЧ-устройств акустоэлектроники (высокочастотные фильтры, резонаторы и др.) в качестве пьезоэлектрика перспективен AlN, как материал, обладающий сильным пьезоэлектрическим эффектом (коэффициент электромеханической связи  $k^2 \approx 0,8\%$ , где  $k$  – волновое число) и высокой скоростью ПАВ релеевского типа ( $V_R \approx 6$  км/с). Трудность практического применения пленок AlN в акустоэлектронике связана с тем, что пьезоэлектрические свойства проявляются у пленок только при высокой

концентрации и упорядоченности кристаллической фазы. Широкое применение устройств, включающих в качестве функциональных сред тонкие пленки AlN, сдерживается сложностью синтеза пленок заданного строения [2, 5, 9, 10]. Для решения проблемы получения пленок стехиометрического состава с упорядоченным строением кристаллической фазы перспективны разновидности процессов ионно-плазменного распыления, в частности, магнетронное распыление, при применении которых нет ограничений по температуре синтеза и требований к материалу подложки [7, 11–17]. Недостатком метода магнетронного распыления является формирование пленок, содержащих смесь кристаллической и аморфной фаз, что требует тщательной отработки условий синтеза и контроля свойств получаемых веществ. Понимание особенностей кристаллизации при выращивании пленок методами распыления способствует созданию слоистых структур с управляемыми значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик. Таким образом, пленки AlN представляют интерес и для фундаментальных исследований, и для разработки устройств в различных областях техники.

Цель работы – исследование связи условий синтеза пленок AlN реактивным магнетронным распылением с их строением и пьезоэлектрическими свойствами.

## 1. Методика эксперимента

**Получение пленок.** Пленки AlN выращивали методом реактивного ВЧ-магнетронного (частота 13,56 МГц) распыления мишени из Al (чистота 99,99%) размером 180×100×6 мм на неподвижных и перемещающихся относительно мишени подложках. Параметры процесса получения пьезоэлектрических пленок AlN: давление смеси аргона (Ar) и азота (N<sub>2</sub>)  $P = 0,6–0,9$  Па, концентрация N<sub>2</sub> в газовой смеси  $C_{N_2} \approx 60\%$  (по объему); мощность разряда 0,5–2,5 кВт; расстояние между мишенью и подложкой 50–100 мм; температура подложки 400–1020 К. В качестве подложек использовали аморфные (плавленый кварц С-5; стекло К-8; ситалл С-50) и кристаллические материалы (поликристаллический корунд (поликор 22ХС); сапфир различной ориентации

(пространственная группа  $R3c$ ) ( $Al_2O_3(0001)$  и  $Al_2O_3(01\bar{1}2)$ ) и др. Скорость роста пленок на неподвижных подложках составляла до 5 мкм/ч, а на перемещающихся – ~1 мкм/ч.

При изготовлении устройств на ПАВ встречно-штыревые преобразователи (ВШП) формировали фотолитографией (установка AUR-Carl Zeiss) из пленок Al толщиной 0,2 мкм. Для увеличения адгезионной прочности, перед осаждением Al, методом термического испарения наносили пленку V толщиной ~0,05 мкм.

**Методы исследования пленок.** Структурные характеристики полученных пленок анализировали с использованием растрового и просвечивающего электронных микроскопов (РЭМ и ПЭМ) Carl Zeiss Leo 1430 VP и JEM 200C; спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) LabRAM HR 800 (He-Ne лазер, линия 632,8 нм) и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2500/PC ( $CuK_\alpha$ -излучение). Элементный состав пленок анализировали с использованием энергетического дисперсионного спектрометра, входящего в состав РЭМ. Параметры решетки пленок AlN ( $a$  и  $c$ ) и размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения,  $L$ ) рассчитывали по дифракционным максимумам 0002 и  $11\bar{2}0$  на рентгеновских дифрактограммах, а степень кристалличности (концентрация кристаллической фазы в смеси аморфной и кристаллической составляющих вещества,  $J$ ); наклон оси текстуры относительно нормали к поверхности подложки ( $\alpha$ ) и разориентацию кристаллитов относительно оси текстуры ( $\sigma$ ) определяли по дифрактограммам качания. Эталонном при определении  $J$  служила пленка AlN, выращенная эпитаксиально на подложке из сапфира методом CVD при 1470 К.

## 2. Результаты и их обсуждение

**Строение пленок AlN.** Рентгеновской дифрактометрией установлено, что пленки AlN (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) состояли из аморфной и аксиально текстурированной по  $\langle 0001 \rangle$  кристаллической фаз, причем до толщины ~10 нм пленки были аморфны (рис. 1,а). На поперечных сколах пленок AlN наблюдали

столбчатые кристаллиты (волокна). При определенных параметрах происходило объединение волокон в пластины с формированием ограниченной текстуры (рис. 1, б). Рентгеновские дифрактограммы пленок AlN показали, что кристаллиты AlN аксиально текстурированы по кристаллографическому направлению  $\langle 0001 \rangle$  не зависимо от материала подложек (рис. 2). Тип текстуры выращиваемых методами ионно-плазменного распыления пленок связан с наличием атомной шероховатости ростовой поверхности. Согласно этому, текстурирование AlN может происходить по направлениям вдоль винтовых осей симметрии  $6_3 - \langle 0001 \rangle$  или, значительно реже,  $2_1 - \langle 1\bar{1}20 \rangle$  [11, 18]. Аморфная фаза пленок AlN заполняет промежуток между кристаллитами.

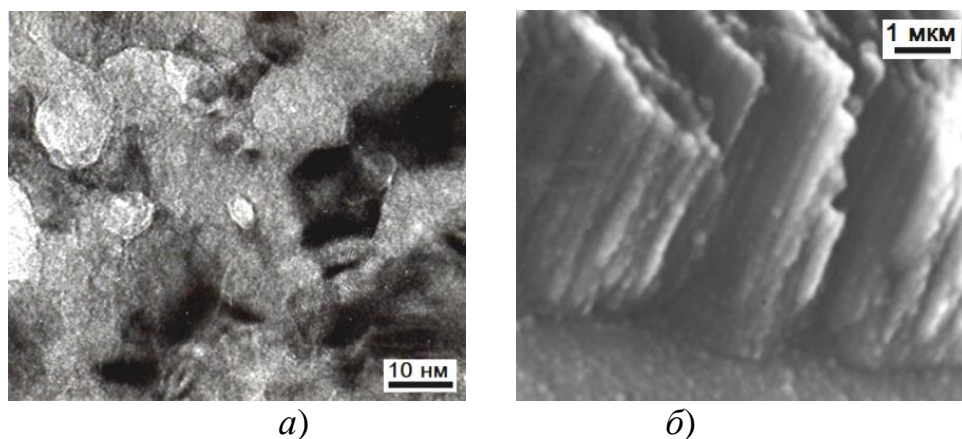


Рис. 1. Структура (а – ПЭМ; б – РЭМ) пленок AlN, выращенных на подложках: а) плавленый кварц; б) сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ )

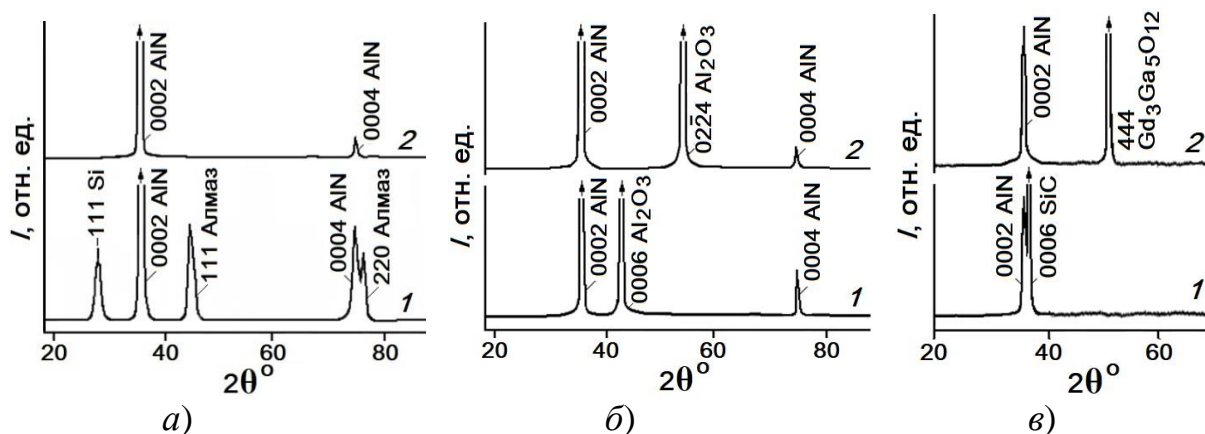


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок AlN толщиной 2,5 мкм, выращенных при 400 К на подложках: а) поликристаллического алмаза, сформированного на подложке из Si (1) и аморфного плавленого кварца (2); б) монокристаллических  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  (1) и  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$  (2); в) SiC(0001) (1) и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$

Кристаллизация пленок AlN на подложках из аморфных и поликристаллических материалов происходила по нетангенциальному механизму. Методы распыления основаны на создании неравновесных условий кристаллизации, при которых преобладает нетангенциальный рост (рост перпендикулярно к поверхности подложки). Образование текстурированных пленок на неориентирующих подложках в неравновесных условиях при использовании методов распыления характеризуется как формирование пленки в условиях потери морфологической устойчивости. Ограниченная текстура проявляется при формировании пленок AlN на подложках различных материалов при температурах 600–900 К. Для указанных пленок разориентация кристаллитов относительно оси  $\langle 0001 \rangle$ , перпендикулярной поверхности подложки, составляла  $0,4\text{--}0,5^\circ$ , а в плоскости параллельной подложке (относительно направления  $[1\bar{1}00]$ ) –  $0,8\text{--}2,0^\circ$ . Пленки AlN волокнистого строения являются пьезоэлектрическими. Сравнение параметров, характеризующих строение пленок, полученных на подложках из различных материалов, дано на рис. 3,а,б и 4,б, где  $l$  – расстояние от проекции центра мишени на подложке до анализируемого участка пленки.

Интенсивность ( $I$ ) дифракционных максимумов AlN на рентгеновских дифрактограммах пропорциональна степени кристалличности пленок (концентрация кристаллитов,  $J$ ). Наклон оси текстуры изменялся в пределах  $\alpha \approx 0\text{--}10^\circ$  (рис. 3,а,б). Размер кристаллитов ( $L$ ) составлял 10–65 нм и не зависел от степени кристалличности AlN. Пленки AlN, выращенные на подложке из поликора, имели средний размер кристаллитов  $< 30$  нм. Адгезия пленок, полученных на неподвижных подложках составляла  $> 2$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Параметр решетки « $c$ » уменьшался с увеличением толщины пленки, при этом параметр « $a$ » не менялся (рис. 4,а). Участки пленки AlN, полученной при расстоянии от мишени до подложки 90 мм и расположенные на подложке далее 60 мм от проекции центра мишени, имели параметры решетки меньше теоретических (рис. 4,б), что указывает на высокую концентрацию вакансий (в основном азотных) и их сжимающее действие. Отклонение параметров решетки

от теоретических указывает на механическую напряженность пленок, влияющую на характеристики устройств на их основе.

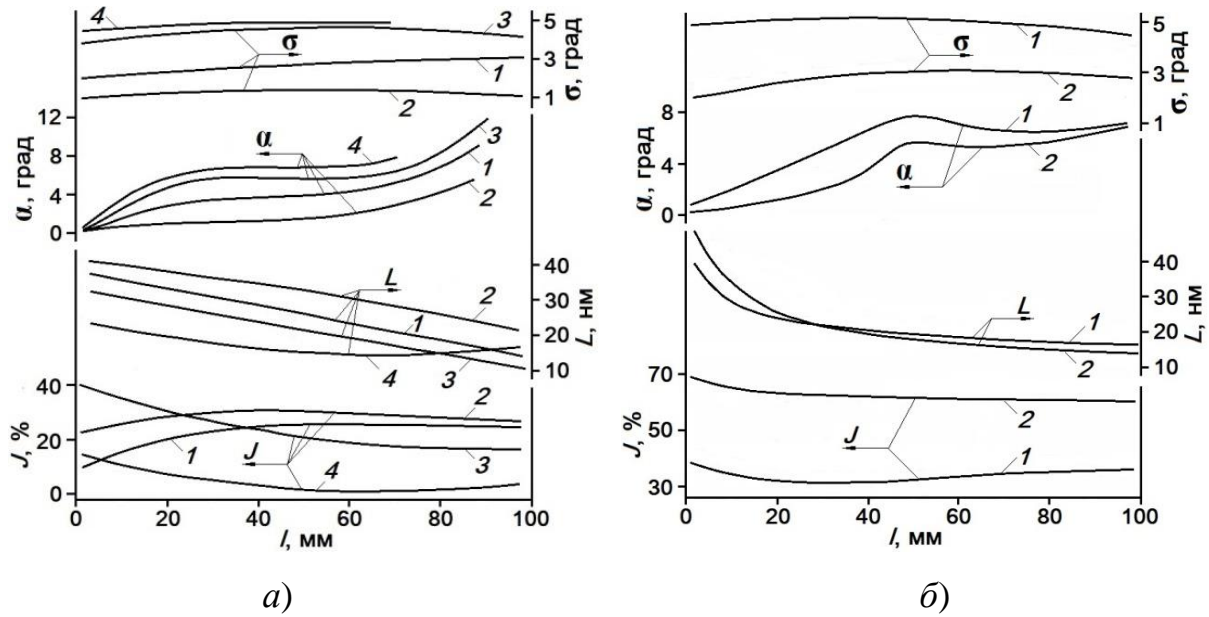


Рис. 3. Изменение параметров, характеризующих строение пленок AlN, в зависимости от положения пленки относительно мишени в процессе роста. Пленки выращены при различных расстояниях от мишени до подложки: а) 50 мм (материал подложек: 1 – ситалл; 2 – плавленный кварц; 3 – поликор; 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ ); б) 90 мм (1 – поликор; 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ ).

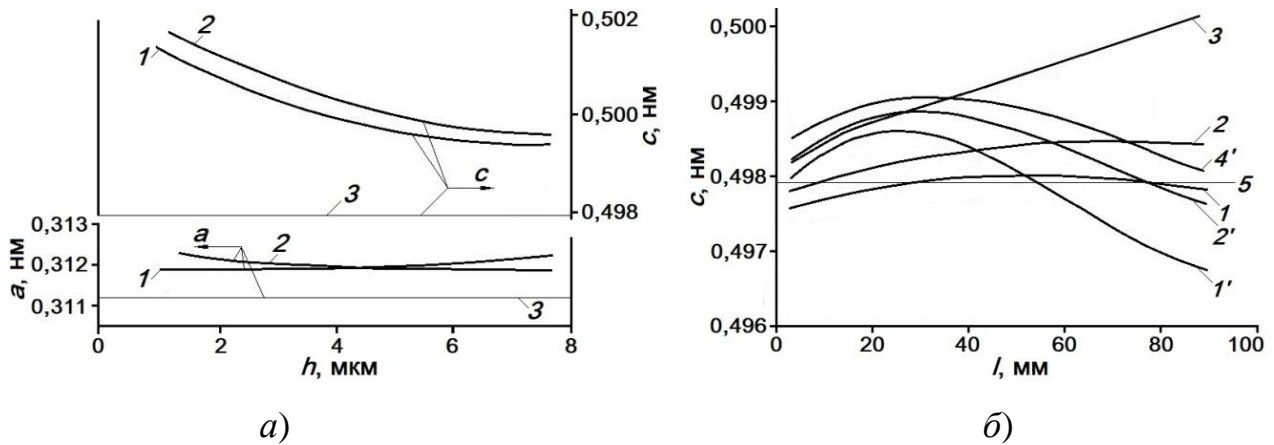


Рис. 4. Зависимость параметров решетки от: а) толщины пленок AlN, выращенных при 370 (1) и 670 К (2) на подложках: 1 – поликор; 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$  (3 – теоретические величины); б) положения анализируемого участка пленки относительно мишени. Расстояние от мишени до подложки 50 (1–3) и 90 мм (1', 2', 4') (материал подложек: 1, 1' – плавленный кварц; 2, 2' – поликор; 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ ; 4' –  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ), 5 – теоретическая величина.



К возникновению значительных механических напряжений приводило перемещение подложек относительно магнетрона в процессе выращивания пленок, что выражалось в увеличении параметра решетки до значений  $c = 0,50027\text{--}0,50298$  нм, слоистом строении, слабой адгезии ( $\sim 1$  кгс/мм<sup>2</sup>) и уменьшении  $J$  пленок более чем в 2 раза, по сравнению с пленками, выращенными при тех же условиях на неподвижные подложки (рис. 5). Подложки вращались в процессе распыления относительно распыляемой мишени в плоскости параллельной поверхности мишени.

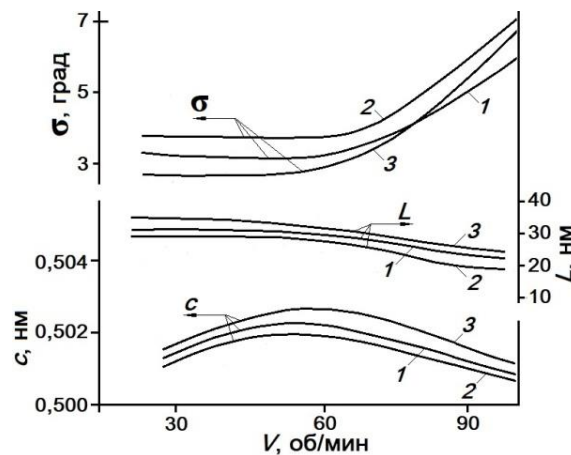


Рис. 5. Зависимости параметра решетки ( $c$ ); размера ( $L$ ) и разориентации кристаллитов ( $\sigma$ ) от скорости вращения подложки в процессе роста пленок AlN на подложках различных материалов: 1 – ситалл; 2 – поликор; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(01 1 2).

Концентрация азота ( $C_{N_2}$ ) и его давление не влияли на тип текстуры (рис. 6,а, пленки выращены при расстоянии подложки от мишени 90 мм). Высокая степень текстурированности характерна для пленок AlN, полученных при  $C_{N_2} > 50$  об.%. Наименьшая разориентация кристаллитов ( $2,6\text{--}2,7^\circ$ ) наблюдалась при  $C_{N_2} = 60\text{--}70$  об.%. В области  $C_{N_2} < 60$  об.% и  $> 70$  об.% имело место увеличение  $\sigma$  до величин  $5,4\text{--}9,1^\circ$ . При  $C_{N_2} = 50$  об.% степень кристалличности пленок AlN составляла  $\sim 3\%$ , а пленки, полученные при  $C_{N_2} < 50$  об.%, были рентгеноаморфны и содержали Al. Подобные результаты получены в работе [13].

Пленки, сформированные при давлении газовой смеси  $P > 10$  Па и  $P < 10^{-2}$  Па при  $C_{N_2} = 60$  об.%, имели малую степень кристалличности (3,6 об.% при  $P = 13$  Па и 4,5 об.% при  $P = 1,3 \cdot 10^{-2}$  Па) (рис. 6,б). Размер и разориентация кристаллитов от давления не зависели и составляли 39–55 нм и  $1,3\text{--}3,0^\circ$ , соответственно.

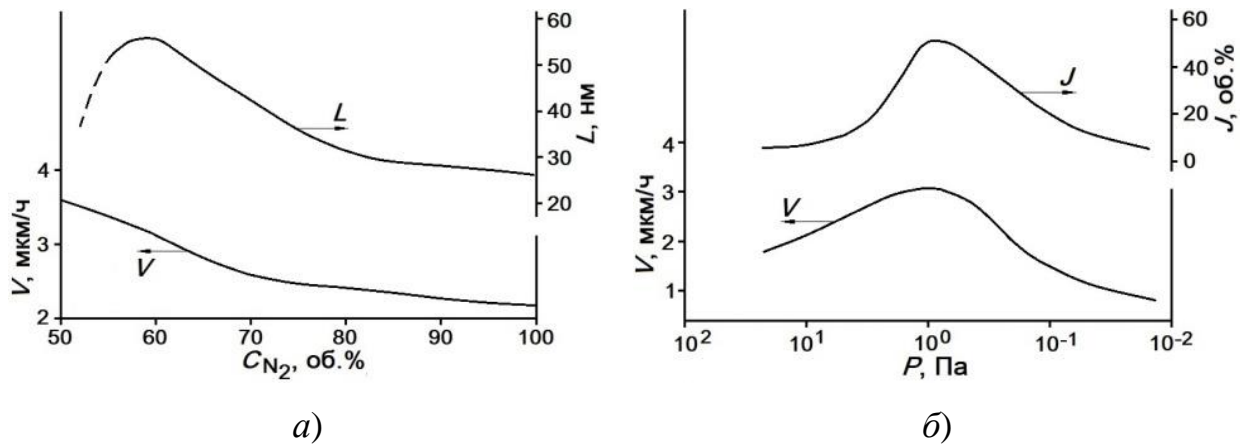


Рис. 6. Зависимости при выращивании пленок AlN на подложках из плавленого кварца: а) скорости роста ( $V$ ) и размера кристаллитов ( $L$ ) ( $h = 3$  мкм) от  $C_{N_2}$ ; б) скорости роста ( $V$ ) и степени кристалличности ( $J$ ) от давления ( $P$ ) азота.

На подложках из сапфира ( $Al_2O_3(01\bar{1}2)$ , пр. гр.  $R3c$ ) при температуре  $\sim 500\text{--}850$  К рост пленок AlN происходил одновременно по нетангенциальному  $Al_2O_3(01\bar{1}2)/AlN(0001)$  и эпитаксиальному  $Al_2O_3(01\bar{1}2)/AlN(11\bar{2}0)$  механизмам, что объясняет температурную зависимость  $L$  и  $\sigma$  с осями роста  $\langle 0001 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (наблюдали соответствующее изменение интенсивности дифракционных максимумов  $0002$  и  $11\bar{2}0$ ) (рис. 7,а), а также  $J$  и приведенную к толщине пленок ( $h$ ) интенсивность ( $I_{0002}/h$ ) дифракционных максимумов (рис. 7,б). Зависимость  $I_{0002}/h(T)$  имеет минимум в интервале температурах  $\sim 550\text{--}650$  К, при котором преобладает эпитаксиальный рост. При температурах  $370\text{--}450$  К происходил только нетангенциальный рост. Изменение направления ориентирования кристаллитов от  $\langle 0001 \rangle$  до  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  при различных условиях синтеза наблюдали также при получении пленок AlN вакуумным испарением в работе [19].

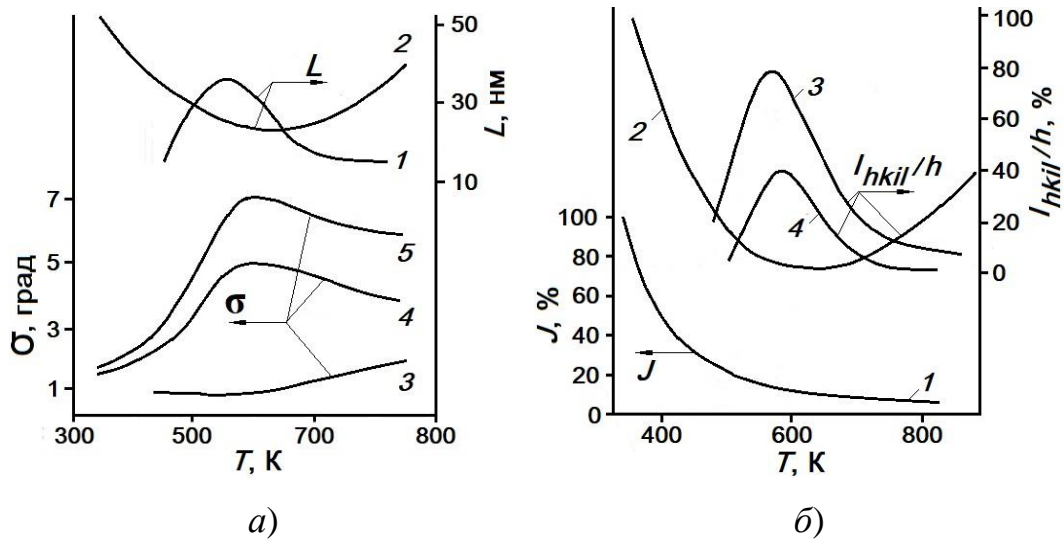


Рис. 7. Температурные зависимости для пленок AlN: а) относительной степени кристалличности (1) и интенсивности дифракционных максимумов 0002 (2) и 11 $\bar{2}$ 0 (3, 4;  $h = 3$  (3) и 6 мкм (4)) от температуры; б) величин  $L$  (в направлении  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (1) и  $\langle 0001 \rangle$  (2)) и  $\sigma$  относительно кристаллографических направлений  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (3) и  $\langle 0001 \rangle$  (4, 5;  $h = 2$  (4) и 6 мкм (5)) от температуры; (б, в – подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(01 $\bar{1}$ 2)).

Анализ состава пленок AlN, проведенный с использованием энергетической дисперсионной спектроскопии, показал следующее содержание химических элементов на поверхности слоистой структуры Si/AlN (толщина пленок AlN ~0,2 мкм) (табл. 1). Наличие Si указывает на островковое строение пленок.

Таблица 1. Состав поверхности слоистой структуры Si/AlN, сформированной при различных температурах синтеза пленок AlN.

Температура подложки, К	Состав поверхности, весовые %			
	N	Al	Si	O
520	34,6	46,2	12,7	6,5
570	33,5	51,6	6,1	8,8
620	32,9	46,5	11,7	8,9
720	27,9	35,6	24,4	12,2

При некоторых условиях процесса получения кристаллическая фаза состояла из кристаллитов, упорядоченно расположенных относительно

подложки, и кристаллитов, не имеющих преимущественного кристаллографического ориентирования, при этом на дифрактограммах появлялись различные дифракционные максимумы. Аналогичные результаты наблюдали в работе [15], в которой повышение температуры подложки выше 770 К или уменьшение  $C_{N_2}$  от 60 до 30 об.%, вызывало рост кристаллитов с ориентациями  $10 \bar{1} 2$  и  $10 \bar{1} 3$ . Термическая обработка образцов с высокой концентрацией кристаллической фазы не приводила к улучшению строения пленок. В работе [20] показано, что аморфные пленки AlN, становились нанокристаллическими после 1 ч отжига при 1270 К. В работе [21] лучшие, ориентированные по  $\langle 0001 \rangle$  пленки AlN наблюдали после отжига при 1070 К. При этом повышении температуры отжига увеличивало шероховатость поверхности и вызывало образование микротрещин. Поэтому применение отжига для улучшения упорядоченности кристаллической фазы пленок AlN неоднозначно.

Спектры КРС рентгеноаморфных пленок AlN ( $h = 0,1-0,3$  мкм) характеризуются слабыми полосами при сдвиге КРС  $\Delta\nu$  равном 636–639; 690–692; 776–796 и  $\sim 842$  см<sup>-1</sup> (рис. 8,а,б). Кристаллической и аморфной составляющих пленок соответствуют полосы при различных  $\Delta\nu$ . Для пленок AlN толщиной  $\sim 0,5$  мкм характерны размытые полосы при  $\Delta\nu$  238, 310 и 553 см<sup>-1</sup> (рис. 8,в, кривая 1). У пленок ( $h > 1$  мкм), с высокой концентрацией текстурированных по  $\langle 0001 \rangle$  кристаллитов, наблюдаются полосы при  $\Delta\nu$  247–249 см<sup>-1</sup> (колебательная мода  $E_2$ ) (уширение полос  $\Delta\nu_{1/2} \approx 20-25$  см<sup>-1</sup>), 563 см<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu_{1/2} \approx 50$  см<sup>-1</sup>), 609–611 см<sup>-1</sup> ( $A_1$ ) ( $\Delta\nu_{1/2} \approx 50$  см<sup>-1</sup>) и 651–653 см<sup>-1</sup> ( $E_2$ ) ( $\Delta\nu_{1/2} \approx 35-50$  см<sup>-1</sup>) (рис. 8,в, 2,3). Уширение полос на спектрах КРС является результатом фононного рассеяния, вызванного точечными дефектами, границами кристаллитов и механическими напряжениями. Положение, форма и интенсивность полос на спектрах КРС отличаются для пленок AlN, сформированных различными методами (методы сублимации, вакуумного испарения и другие) [15, 20, 22–28].

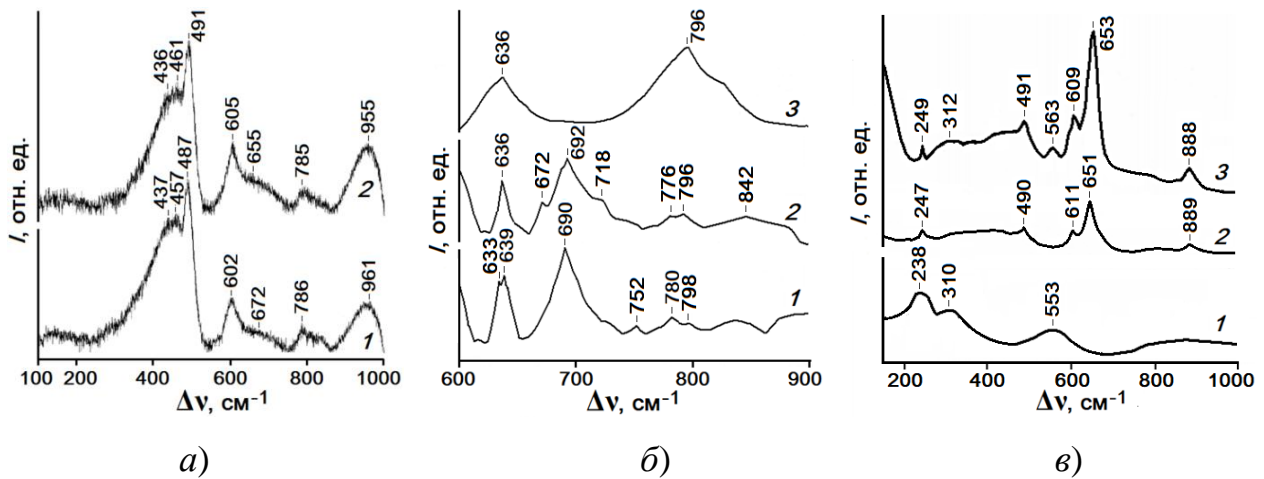


Рис. 8. Спектры КРС пленок AlN, выращенных на подложках: а) стекло ( $C_{N_2} = 60$  (1) и 50 об.% (2); толщина пленок  $h \approx 0,15$  мкм;  $T = 570$  К); б) кремний ( $T = 570$  (1); 620 (2) и 720 К (3);  $h \approx 0,2$  мкм); в) плавленый кварц ( $h \approx 0,5$  (1); 1,5 (2) и 3,2 мкм (3);  $T = 570$  К).

**Пьезоэлектрические характеристики пленок AlN.** Было изучено влияние строения пленок AlN на частоту ( $f$ ) и вносимые потери ( $\gamma$ , несогласованный режим) линий задержки на ПАВ (табл. 2). Пьезоэлектрические пленки AlN, выращенные на подложках различных материалов, имели удельное электрическое сопротивление  $\rho > 10^{14}$  Ом·см и шероховатость ростовой поверхности пленок AlN  $R_z \approx 0,03$  мкм.

Таблица 2. Влияние строения пленок AlN на параметры линий задержки на ПАВ.

Материал подложки	Параметры пленки AlN			Параметры линии задержки	
	$J$ , %	$L$ , нм	$\sigma$ , град	$f$ , МГц	$\gamma$ , дБ
Стекло К-8	59	63	2,2	40,5	35
Ситалл С-50	51	44	2,4	54,4	36
Поликор	34	38	2,6	72,3	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> {0001}	95	58	0,9	71,0	33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (01 $\bar{1}$ 2)	90	60	1,2	74,9	33

Хорошие (сравнимые с монокристаллами) пьезоэлектрические свойства для изготовления устройств на ПАВ проявлялись у аксиально текстурированных пленок AlN, имеющих  $J > 30\%$  и  $\sigma < 3^\circ$ . Было проведено сравнение результатов измерений линии задержки, сформированной на

слоистой структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)[\bar{2}110]/\text{AlN}(0001)$ , где  $[\bar{2}110]$  – направление распространения ПАВ, а  $\text{AlN}(0001)$  – наноструктурированная пленка AlN, полученная магнетронным распылением, с результатами аналогичных исследований устройств на структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)[\bar{2}110]/\text{AlN}(11\bar{2}0)$ , полученной методом эпитаксии. В отличие от эпитаксиального роста пленок AlN при температуре  $> 1300$  К, пленки магнетронным распылением синтезировали при температуре 400–750 К [3, 18]. Величина  $\gamma$  линии задержки на эпитаксиальной структуре с периодом ВШП равным 36 мкм превышала величину 55 дБ, что на  $\sim 20$  дБ больше, чем у линии задержки с пленкой AlN в 3 раза меньшей толщины, выращенной магнетронным распылением. Измеренное значение  $k^2$  обеих структур примерно одинаково  $\sim 0,12\%$  при одинаковых толщинах пленок AlN, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве кристаллической фазы пленок AlN, выращенных магнетронным распылением.

При относительной толщине  $kh$  ( $k = 2\pi/\lambda$ , где  $\pi = 3,14$ ,  $\lambda$  – длина ПАВ) пленки AlN порядка  $\geq 1,0$ , измеренная экспериментально  $V_R$  незначительно ( $< 3\%$ ) отличается от расчетной, что свидетельствует о близость значений упругих постоянных пленок AlN, выращенных эпитаксиально и магнетронным распылением.

Пьезоэлектрические свойства пленки AlN проявляют только в случае высокой величины  $J$  и упорядоченного строения кристаллической фазы [29]. При изготовлении устройств акустоэлектроники с использованием пленок AlN актуален вопрос контролирования их пьезоэлектрической эффективности [2, 5, 18]. Положение и форма полос на спектрах КРС может использоваться для контроля механических напряжений в пленках, а также упорядоченности строения кристаллической фазы [30, 31]. Спектроскопия КРС позволила проводить экспресс анализ (съемка занимает несколько минут) в процессе выращивания пленки и корректировать технологический процесс в зависимости от материала подложки, зависящего от конструкции устройства. Под конструкцией устройств понимается взаимное расположение подложки,

пьезоэлектрической пленки AlN и ВШП (подложка/AlN/ВШП или подложка/ВШП/AlN). Для получения упорядоченной пленки AlN с высокой величиной  $J$ , требуются разные условия выращивания для каждого материала подложки. В случае использования конструкции подложка/ВШП/AlN пленку AlN приходится наращивать на поверхности рентгеноаморфного Al (ВШП) и подложки (сапфир, плавленый кварц и др.), от которых зависит  $J$  и  $\sigma$ , а следовательно, пьезоэлектрическая эффективность пленки. Съемка спектров КРС показала возможность контролировать пьезоэлектрическую эффективность пленок AlN по интенсивности и уширению полосы при  $\Delta\nu$   $653 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой прямо пропорциональна  $J$  и упорядочения кристаллической фазы. Таким образом, съемка спектров КРС позволяет подобрать условия процесса для выращивания пленок AlN на поверхности подложек из разнородных материалов.

### **Заключение**

Методом реактивного ВЧ-магнетронного распыления выращены пленки AlN толщиной от 10 нм до 10 мкм. Установлено, что пленки AlN состояли из рентгеноаморфной и аксиально текстурированной по  $\langle 0001 \rangle$  кристаллической фаз. Показано влияние условий синтеза на степень кристалличности и ориентирование кристаллитов пленки AlN. Рассмотрена возможность проявления эпитаксиального роста на подложках из сапфира.

Пьезоэлектрическую эффективность пленок определяли на макетах линий задержки на ПАВ. Текстурированные, с высокой концентрацией упорядоченных кристаллитов, пленки AlN проявляют пьезоэлектрические свойства. Представлены спектры КРС пленок AlN с различным содержанием и строением кристаллической фазы. Ухудшение текстурированности по  $\langle 0001 \rangle$  (уменьшение степени кристалличности, увеличение разориентации кристаллитов) приводит к уменьшению интенсивности и уширению полосы при  $\Delta\nu$   $653 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС. Показана возможность характеризовать синтезированные пленки AlN и контролировать пьезоэлектрическую эффективность пленок AlN по спектрам КРС.



Работа поддержана РФФИ (гранты 18-07-00282 А и 18-29-02076 МК).

### Литература

1. Belyanin A.F., Nalimov S.A., Luchnikov A.P., Bagdasaryan A.S. Properties of planar structures based on polycluster films of diamond and AlN // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 6. Сер. "6th International Conference: Modern Technologies for Non-Destructive Testing" 2018. С. 012041. DOI:[10.1088/1757-899X/289/1/012041](https://doi.org/10.1088/1757-899X/289/1/012041).
2. Iqbal A., Mohd-Yasin F. Reactive Sputtering of Aluminum Nitride (002) Thin Films for Piezoelectric Applications: A Review // Sensors. 2018. 18 (6): 1797. DOI:[10.3390/s18061797](https://doi.org/10.3390/s18061797)
3. Spitsyn B.V., Blaut-Blachev A.N., Bouilov L.L., Zhirnov V.V., Bormatova L.V., Givargizov E.I., Belyanin A.F., Pashchenko P.V. Field emitters based on Si tips with AlN coating // Diamond and Related Materials. 1998. № 7. № 2–5. P. 692–694.
4. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Багдасарян А.С. Наноструктурированные углеродные материалы в эмиссионной электронике // Российский технологический журнал. 2017. Т. 5. № 3(17). С. 22–40.
5. Yasar E., Hrkac V., Zamponi C., Piorra A., Kienle L., Quandt E. Low temperature aluminum nitride thin films for sensory applications // AIP Advances. 2016. 6(7). 075115; DOI: [10.1063/1.4959895](https://doi.org/10.1063/1.4959895)
6. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Житковский В.Д., Пащенко П.В., Тимофеев М.А., Ковальский К.А., Клещева С.М., Борисов В.В., Петухов К.Ю. Слоистые ненакаливаемые катоды // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 8. С. 39–48.
7. Besleaga C., Dumitru V., Trinca L.M., Popa A-C., Negrila C-C., Kołodziejczyk L., Luculescu C-R., Ionescu G-C., Ripeanu R-G., Vladescu A., Stan G.E. Mechanical, corrosion and biological properties of room-temperature sputtered aluminum nitride films with dissimilar nanostructure // Nanomaterials. 2017. 7, 394; DOI:[10.3390/nano7110394](https://doi.org/10.3390/nano7110394)



8. Bo L., Xiao C., Hualin C., Ali Mohammad M., Xiangguang T., Luqi T., Yi Y., Tianling R. Surface acoustic wave devices for sensor applications // Journal of semiconductors. 2016. Vol. 37. № 2 DOI: [10.1088/1674-4926/37/2/021001](https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/2/021001)
9. Wang C.C., Chiu M.C., Shiao M.H., Shieua F.S. Characterization of AlN thin films prepared by unbalanced magnetron sputtering // Journal of The Electrochemical Society. 2004. Vol. 151. № 10. P. 252–256.
10. Kumari N., Singh A.K., Barhai P.K. Study of Properties of AlN Thin films deposited by reactive magnetron sputtering // International journal of thin films science and technology. 2014. Vol. 3. № 2. P. 43–49. DOI [10.12785/ijfst/030203](https://doi.org/10.12785/ijfst/030203)
11. Самойлович М.И., Беянин А.Ф. Наноструктурированные пленки AlN: получение, строение и применение в электронной технике // Инженерная физика. 2006. № 5. С. 51–56.
12. Matsunami N., Venkatachalam S., Tazawa M., Kakiuchida H., Sataka M. Ion beam characterization of RF-sputter deposited AlN films on Si(111) // Nuclear instruments and methods in physics research. Section B: Beam interections with materials and atom. 2008. Vol. 266. № 8. P.1522–1526.
13. Pat S., Kokkokoglu M. Characterization of deposited AlN films at various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering // Optoelectronics and advanced materials rapid communications. 2010. Vol. 4. № 6. P. 855–858.
14. Shih W.-C., Zoh Z.-X. Fabrication of AlN films by magnetron sputtering for surface acoustic wave applicatrions // Ferroelectrics. 2014. Vol. 459. № 1. P. 52–62.
15. Khan S., Mehmood M., Shahid M., Alam M., Mahmood A., Shah A., Aziz U., Raza Q., Ahmed I. Texture of the nano-crystalline AlN thin films and the growth conditions in DC magnetron sputtering // Progress in natural science. 2015. Vol. 25. № 4. P. 282–290.
16. Chen L.-X., Liu H., Liu S., Li C.-M., An K., Hua C.-Y., Liu J.-L., Wei J.-J., Hei L.-F., Lv F.-X., Wang Y.-C. Growth of high quality AlN films on CVD diamond by RF reactive magnetron sputtering // Applied surface science. 2018. Vol. 431. P. 152–159.

17. Ma D.L., Liu H.Y., Deng Q.Y., Huang N., Leng Y.X., Yang W.M., Silins K. Optimal target sputtering mode for aluminum nitride thin films deposition by high power pulsed magnetron sputtering // *Vacuum*. 2019. Vol. 160. P. 410–417.
18. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С. Слоистая структура на основе пленок поликластерного алмаза и AlN для устройств на поверхностных акустических волнах // *Успехи современной радиоэлектроники*. 2017. № 3. С. 30–38.
19. Wang J., Chen D., Xu Y., Liu Q., Zhang L. Influence of the crystal texture on Raman spectroscopy of the AlN films prepared by puls laser deposition // *Journal of spectroscopy*. 2013. Vol. 2013. Article ID 103602. <http://dx.org/10.1155/2013/103602>
20. Broas M., Sippola P., Sajavaara T., Vuorinen V., Perros A.P., Lipsanen H., Paulasto-Kröckel M. Structural and chemical analysis of annealed plasma-enhanced atomic layer deposition aluminum nitride films // *Journal of vacuum science & technology A*. 34, 041506 (2016); DOI: [10.1116/1.4953029](https://doi.org/10.1116/1.4953029)
21. Kar J.P., Bose G., Tuli S. Influence of rapid thermal annealing on morphological and electrical properties of RF sputtered AlN films // *Materials science in semiconductor processing*. 2005. Vol. 8. № 6. P. 646–651.
22. Oliveira C., Otani C., Maciel H.S., Massi M., Noda L.K., Temperini M.L.A. Raman active E<sub>2</sub> modes in aluminum nitride films // *Journal of materials science: materials in electronics*. 2001. Vol. 12. P. 259–262.
23. Liu L., Liu B., Edgara J.H., Rajasingam S., Kuball M. Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation // *Journal of applied physics*. 2002. Vol. 92. № 9. P. 5183–5188.
24. Jagannadham K., Sharma A. K., Wei Q., Kalyanraman R., Narayan J. Structural characteristics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering: A comparative study // *Journal of vacuum science & technology A*. 1998. Vol. 16. № 5. P. 2804–2815.

25. Fillipidis L., Siegle H., Hoffmann A., Thomsen C., Karch K., Bechstege F. Raman frequencies and angular dispersion of polar modes in aluminum nitride and gallium nitride // *Physica status solidi (b)*. 1996. Vol. 190. P. 621–627.
26. Vispute R.D., Narayan J., Wu H., Jagannadham K. Epitaxial growth of AlN thin films on silicon (111) substrates by pulsed laser deposition // *Journal of applied physics*. 1995. Vol. 77, № 9. P. 4724–4728.
27. Alizadeh M., Ganesh V., Ameera A.N., Goh B.T., Shuhaimi A., Rahman S.A., Mehdipour H. Plasma-assisted hot filament chemical vapor deposition of AlN thin films on ZnO buffer layer: toward highly C-axis-oriented, uniform, insulative films // *Applied physics A: Materials science & processing*. 2014. Vol. 117. № 4. P. 2217–2224.
28. Khan S., Mehmood M., Sadiq G., Ahmed I. Influence of the nitrogen fraction on AlN thin film deposited by cathodic arc ion // *Materials science in semiconductor processing*. 2015. Vol. 29. P. 193–200.
29. Xu J., Thakur J.S., Hu G., Wang Q., Danylyuk Y., Ying H., Auner G.W. Angular dependence of surface acoustic wave characteristics in AlN thin films on a-plane sapphire substrates // *Applied physics A*. 2006. Vol. 83. P. 411–415.
30. Lugh V., Clarke D.R. Defect and stress characterization of AlN films by Raman spectroscopy // *Applied physics letters*. 2006. Vol. 89. № 24. Article ID 241911.
31. Kuball M., Hayes J.M., Prins A.D., Van Uden N.W.A., Dunstan d.J. Raman scattering studies on single-crystalline bulk AlN under high pressures // *Applied physics letters*. 2001. Vol. 78. № 6. P. 724–726.

**Для цитирования:**

Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Налимов С.А., Павлюкова Е.Р. Наноструктурированные пьезоэлектрические пленки AlN, полученные реактивным ВЧ-магнетронным распылением. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. № 11. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov19/15/text.pdf>. DOI 10.30898/1684-1719.2019.11.15