

УДК 538.911, 538.915

DOI: 10.15372/ChUR2019140

## Физико-химические аспекты формирования кристаллического слоя AlN на поверхности (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В. Г. МАНСУРОВ<sup>1</sup>, Ю. Г. ГАЛИЦЫН<sup>1</sup>, Ю. И. МИХАЙЛОВ<sup>2</sup>, Т. В. МАЛИН<sup>1</sup>, Д. С. МИЛАХИН<sup>1</sup>, К. С. ЖУРАВЛЕВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: Shah@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

### Аннотация

Исследована температурная зависимость образования двумерной кристаллической фазы AlN на поверхности (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под потоком аммиака. В температурной зависимости скорости процесса экспериментально обнаружены две области. В области относительно низких температур ( $T < 940$  °C) скорость образования AlN лимитируется химическими реакциями. Предложена кинетическая схема процесса, определены эффективные значения кинетических констант основных стадий процесса. При более высоких температурах ( $T > 940$  °C) образование упорядоченной фазы AlN определяется непрерывным двумерным фазовым переходом в решеточном газе образовавшихся на поверхности ячеек AlN. Для описания процесса предложена трехпараметрическая изотерма. Хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными изотермами получено при следующих параметрах латерального взаимодействия между заполненными ячейками AlN в решеточном газе:  $E_i = 0.725$  эВ – латеральное отталкивание соседних заполненных ячеек AlN;  $U = -0.725$  эВ – энергия стабилизации, возникающая при образовании заполненной ячейки;  $V = 0.09$  эВ – энергетические затраты для создания промежуточной метастабильной ячейки решеточного газа. Критическая температура фазового перехода однозначно определяется найденными параметрами латерального взаимодействия и составляет 795 °C. Наблюдаемый фазовый переход в решеточном газе AlN носит непрерывный характер, так как эксперименты проводились при температурах выше критической.

**Ключевые слова:** кинетика нитридации, двумерная фаза AlN, решеточный газ, латеральное взаимодействие, фазовый переход

### ВВЕДЕНИЕ

Начальные этапы зарождения нитридов металлов третьей группы (АЗ-нитриды) на подложках из другого монокристаллического материала очень важны для последующего роста качественных эпитаксиальных слоев, пригодных для создания современной элементной базы для ультрафиолетовой оптоэлектроники, высокочастотных мощных транзисторов и других электронных приборов. Среди материалов, применяемых в качестве подложек для эпитаксии АЗ-нитридов, таких как кремний и карбид кремния, наиболее широко используется сап-

фир. Общеизвестно, что чрезвычайно важен этап нитридации подложки [1, 2]. Нитридация сапфира – это процесс формирования тонкого слоя AlN на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при взаимодействии нагретой поверхности подложки с активным азотом, источниками которого являются аммиак или азотная плазма. Изучению нитридации сапфира посвящено много работ (например, [1–5] и ссылки в них), но до сих пор в литературе имеются противоречия, и процесс во многом не ясен. Так, в работе [3] найдено, что при нитридации скорость образования AlN уменьшается с ростом температуры процесса, однако в работе [4], напротив, скорость образо-

вания нитрида растёт с повышением температуры. Также хорошо известно, что рассогласование периодов решеток в плоскости (0001) для пленки AlN и сапфировой подложки (с учетом  $30^\circ$  разворота решетки пленки относительно подложки) превышает 12 % [2]. В работе [2] описан процесс, при котором нитридизованный слой постепенно изменяет свою периодичность в плоскости поверхности, т. е. сначала образуется напряженный псевдоморфный слой AlN с той же периодичностью, как и у подложки, затем с увеличением толщины слоя период изменяется до почти объемного значения AlN. С другой стороны, в работе [5] показано, что периодичность нитридизованного слоя при толщинах менее одного монослоя уже близка к объемному значению AlN.

Образование на поверхности сапфира новой AlN-фазы при нитридизации указывает на необходимость учитывать химические превращения, которые до настоящего времени детально не исследовались. В то же время, наличие фазового перехода (ФП) на поверхности требует соответствующего рассмотрения процесса с точки зрения подходов, разработанных для ФП.

Цели данной работы – экспериментальное изучение температурной зависимости нитридизации, построение кинетической схемы химических реакций на поверхности при нитридизации и рассмотрение термодинамических аспектов образования поверхностной фазы AlN.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в трехкамерной установке СВЕ-32 (Riber, Франция) с использованием аммиака в качестве источника активного азота. Базовое давление в камере составляло  $1 \cdot 10^{-10}$  Торр. Исходной поверхностью для нитридизации служила чистая Epi-ready поверхность сапфира (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обратная сторона подложек была запылена слоем молибдена толщиной 450 нм для обеспечения поглощения света от радиационного нагревателя и соответствующего нагрева сапфировой подложки. Предварительная очистка поверхности подложки осуществлялась при температуре  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, финальная очистка перед нитридизацией производилась в ростовой камере при  $950^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. При нитридизации температуру подложки изменяли в диапазоне  $850\text{--}1050^\circ\text{C}$  при фиксированном расходе аммиака  $25\text{ см}^3/\text{мин}$ .

Контроль процесса нитридизации проводился *in situ* с помощью дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) с энергией пучка 10 кэВ. Эволюция полной дифракционной картины (ДК) регистрировалась с помощью системы kSA-400 (k-Space Associates, США), которая позволяет измерять зависимость интенсивности от времени в любой выбранной области дифракционной картины. Для наблюдения выбирались рефлексы вблизи высокосимметричных кристаллографических направлений (азимутальное отклонение  $\sim 1\text{--}5^\circ$ ). Исследуемый образец сапфира представлял собой круг диаметром 4.5 мм. Малый размер образца обеспечивал морфологическую однородность, однородность температуры и потока вдоль поверхности и позволял снизить эффекты зарядки поверхности сапфира под действием первичного электронного пучка. Это в целом приводило к хорошей воспроизводимости экспериментальных результатов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Кинетика образования AlN

Исходная поверхность сапфировой подложки достаточно гладкая, измерения с помощью атомно-силового микроскопа на площадке  $5 \times 5$  мкм показывают среднеквадратичную шероховатость  $\sim 2$  Å. После предварительного отжига в вакууме при  $600^\circ\text{C}$  шероховатость поверхности сапфира не изменялась. Типичная дифракционная картина поверхности вблизи азимута  $\langle 11\text{--}20 \rangle$  после финального отжига образца при  $950^\circ\text{C}$  показана на рис. 1, а. Дифракционная картина соответствует обычной нереконструированной поверхности  $(1 \times 1)$  (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В процессе нитридизации возникают дифракционные рефлексы AlN (см. рис. 1, б), свидетельствующие об образовании кристаллической фазы. Их интенсивность со временем нитридизации возрастает, в то время как интенсивность рефлексов сапфира снижается.

Изменение химического состава поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после нитридизации в течение 10 мин при  $880^\circ\text{C}$  исследовалось методом РФЭС. На рис. 2 показаны спектры исходной и нитридизованной поверхностей (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хорошо заметно появление пика атома азота N1s. Толщина слоя AlN, возникшего при нитридизации, составляет не более двух монослоев.

Кривые изменения интенсивности дифракционного рефлекса новой фазы AlN от времени

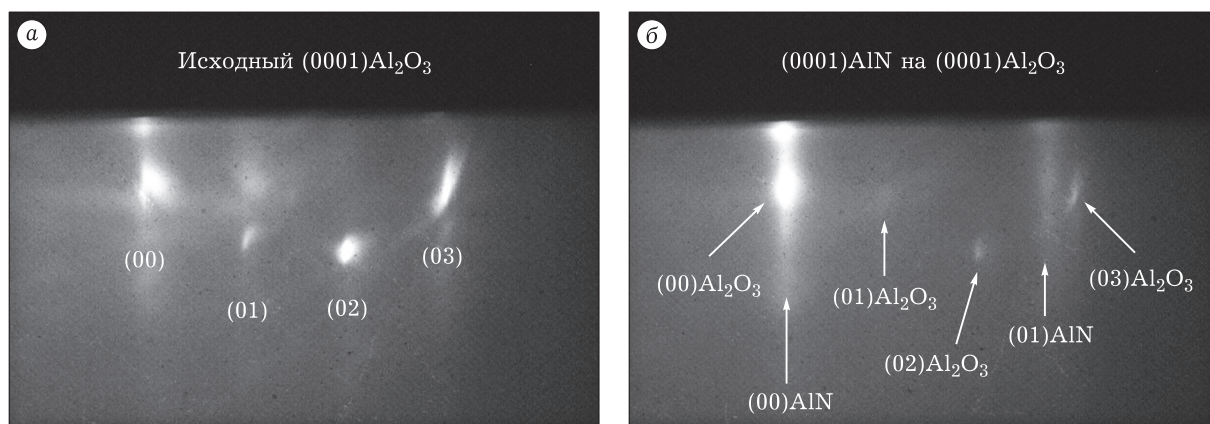


Рис. 1. Дифракционные картины: а – чистой поверхности (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после предварительного отжига в вакууме, б – после нитридации появился фундаментальный рефлекс (01)AlN.

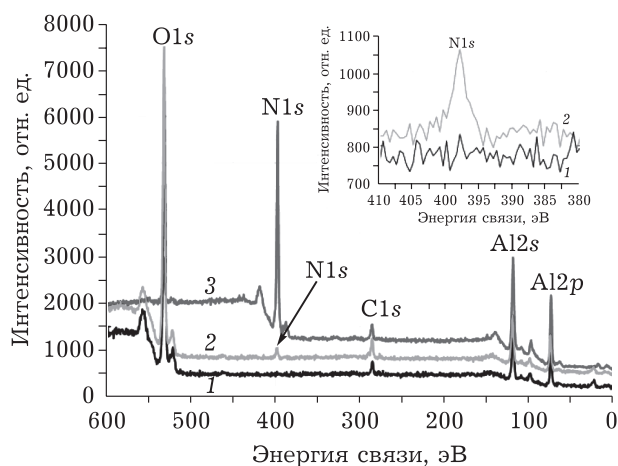


Рис. 2. РФЭС-спектры образцов: 1 – исходная поверхность (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – нитридованная поверхность (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – поверхность (0001)AlN. На врезке – спектры исходной (1) и нитридованной (2) поверхностей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области пика N1s.

нитридации для разных температур поверхности представлены на рис. 3, а.

Поскольку при высоких температурах завершается процесс нитридации поверхности, можно нормировать все кривые на максимальную интенсивность, при которой степень превращения  $\alpha$  поверхностного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в AlN принималась за единицу. Тогда все кривые изменения интенсивности от времени  $t$  следует интерпретировать как кривые степени превращения  $\alpha(t)$ . Из кинетических кривых определялась максимальная скорость превращения  $d\alpha/dt$  (с размерностью с<sup>-1</sup>) при данной температуре. Обнаружены две температурные области: ниже 940 °С скорость образования AlN в существенной мере зависит от температуры процесса, а выше 940 °С эта зависимость отсутствует.

Очевидно, что AlN образуется в результате определенной последовательности химических реакций, каждая из которых требует преодо-

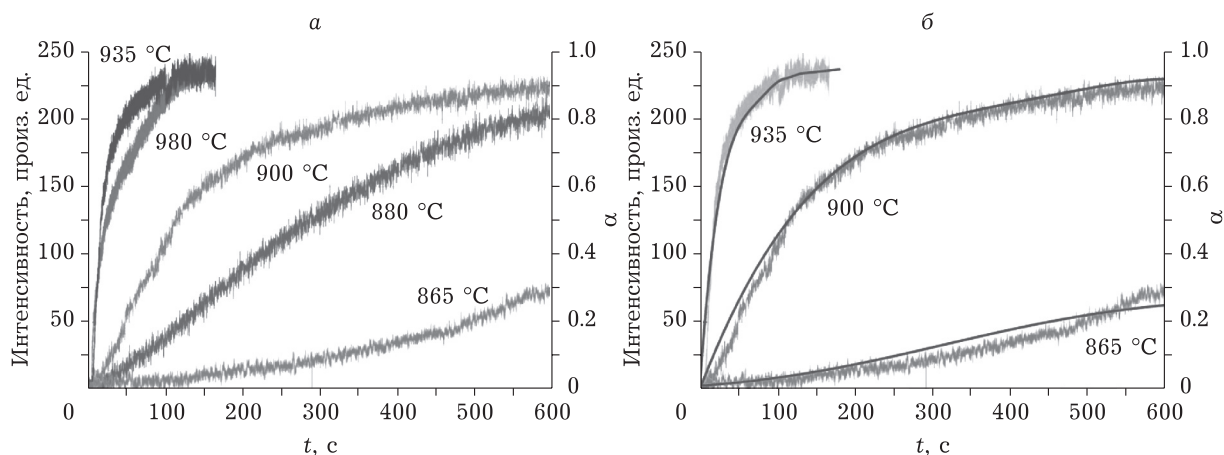
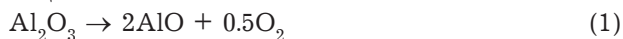


Рис. 3. Кинетика образования AlN при различных температурах нитридации (а); сопоставление расчетных (черного цвета) и экспериментальных (серого цвета) кинетических кривых при различных температурах (б).

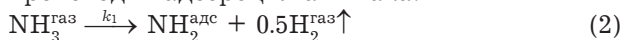
ления конкретного активационного барьера. Это обуславливает значительную температурную зависимость скорости образования AlN в диапазоне температур ниже 940 °С.

По нашему мнению, необходимо рассмотреть следующую последовательность химических реакций:



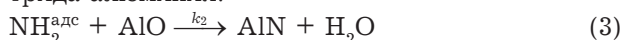
Это реакция частичного восстановления поверхностного алюминия из оксида вследствие десорбции кислорода с поверхности сапфира, как на стадии предварительного отжига в вакууме, так и в процессе самой нитридации. Восстановление алюминия предполагалось в работах [6–8]. В результате на поверхности формируется определенное количество AlO.

Очевидно также, что на поверхности образца происходит адсорбция аммиака:

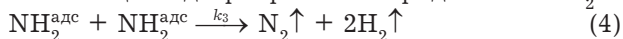


Это хорошо известная реакция диссоциативной хемосорбции аммиака на различных поверхностях кристаллов с образованием радикалов  $\text{NH}_2$  [9, 10].

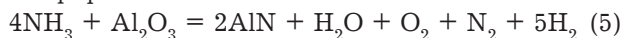
Завершающим этапом превращения является реакция образования поверхностных частиц нитрида алюминия:



Необходимо учитывать также реакцию рекомбинации адсорбированных радикалов  $\text{NH}_2$ :



В целом, суммарную реакцию взаимодействия сапфира и аммиака можно записать как



Из приведенной последовательности реакций в рамках приближения кинетических уравнений среднего поля можно записать уравнения для скоростей изменения поверхностных концентраций следующих частиц  $[\text{NH}_2]$ ,  $[\text{AlO}]$ ,  $[\text{AlN}]$ :

$$\frac{d[\text{NH}_2]}{dt} = k_1 P (1 - [\text{NH}_2]) - k_2 [\text{NH}_2][\text{AlO}] - k_3 [\text{NH}_2]^2$$

$$\frac{d[\text{AlO}]}{dt} = -k_2 [\text{NH}_2][\text{AlO}]$$

$$\frac{d[\text{AlN}]}{dt} = k_2 [\text{NH}_2][\text{AlO}]$$

Решая численно эту систему уравнений, получаем хорошее согласие расчетных кинетических кривых с экспериментальными, если для кинетических констант принять следующие значения:  $k_1 P = 6 \cdot 10^4 \exp(-E_1/kT)$ ,  $k_2 = 7 \cdot 10^{19} \exp(-E_2/kT)$ ,  $k_3 = 3 \cdot 10^{13} \exp(-E_3/kT)$ , где  $E_1 = 1.5$  эВ,  $E_2 = 5.3$  эВ,  $E_3 = 4.0$  эВ,  $P$  – давление  $\text{NH}_3$ . Сопоставление расчетных и экспериментальных кривых для нескольких температур показано на рис. 3, б.

Отметим, что константы в предложенной кинетической схеме детализируют сложный процесс нитридации, однако не являются константами элементарных реакций, поэтому придавать точный физический смысл полученным энергиям активации (как реальным активационным барьерам) и предэкспоненциальным факторам не совсем корректно.

### Фазовый переход на поверхности

Как отмечалось, в области высоких температур ( $T > 940$  °С), скорость образования AlN не зависит от температуры, следовательно, химические процессы не лимитируют образование AlN. По-видимому, в этом случае выделение кристаллической фазы AlN определяется процессом ФП. Фазовые переходы на поверхности обычно слабо зависят от температуры, более того, при увеличении температуры ФП “задерживаются”, поскольку требуются более сильные внешние воздействия (давления или поля), чтобы произошел ФП.

Рассмотрим образование AlN в процессе нитридации в рамках модели ФП в решеточном газе [11, 12]. Очевидно, что в начале процесса нитридации на поверхности накапливаются отдельные частицы AlN, и это следует интерпретировать как образование решеточного газа AlN. При наличии латерального взаимодействия между заполненными ячейками решеточного газа происходит ФП в плотную кристаллическую фазу. Для температур выше критической ( $T > T_c$ ) переход будет непрерывным, а для  $T < T_c$  переход будет разрывным, или переходом первого рода.

Изотермы ФП в решеточном газе описываются изотермами типа Ван-дер-Ваальса, например, однопараметрическими изотермами Фаулера-Гугенгейма [13], или более универсальными трехпараметрическими изотермами [14–16]. Трехпараметрическая изотерма, которую мы использовали в данной работе, представляется в виде:

$$\frac{\mu + \varepsilon}{kT} = \ln \left[ \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right] + \left[ \frac{E_i \alpha}{kT} - \frac{U/kT}{1 + \exp[(V - U\alpha)/kT]} \right] \quad (6)$$

где  $\mu$  – химический потенциал ячейки решеточного газа AlN;  $\alpha$  – степень заполнения поверхности ячейками AlN (или степень превращения, введенная выше);  $\varepsilon$  – вертикальное взаимодействие заполненных ячеек с подложкой;  $U$ ,  $V$ ,  $E_i$  – параметры латерального взаимодействия заполненных ячеек решеточного газа;  $k$  – константа Больцмана.

Выражение для изотермы (6) следует рассматривать как неявную функцию  $\alpha$  от аргумента  $(\mu + \varepsilon)/kT$ . Обычно достаточно изменять аргумент в пределах от  $-5$  до  $+5$ , чтобы степень превращения  $\alpha$  изменялась от 0 до 1. Увеличение аргумента связано с увеличением энтропийной части химического потенциала  $\mu$  по мере накопления на поверхности заполненных ячеек AlN. Имеется полная аналогия между ФП в решеточном газе и в модели Изинга для ансамбля спиновых частиц во внешнем магнитном поле. Тогда, в соответствии с этой аналогией, аргумент  $(\mu + \varepsilon)/kT$  играет роль внешнего поля, а параметры латерального взаимодействия – внутреннего поля. Отрицательный знак аргумента указывает, что направление внешнего поля противоположно внутреннему полю.

На рис. 4 наблюдается хорошее согласие между теоретической и экспериментальной изотермами при 1020 °С и следующих параметрах латерального взаимодействия:  $E_i = 0.725$  эВ – латеральное отталкивание соседних заполненных ячеек AlN;  $U = 0.725$  эВ – энергия стабилизации, возникающая при образовании заполненной ячейки;  $V = 0.09$  эВ – энергетические затраты для создания промежуточной метастабильной ячейки решеточного газа. Критическая температура ФП однозначно определяется найденными параметрами латерального взаимодействия, наши вычисления дают значение  $T_c = 795$  °С. Наблюдаемый ФП в решеточном газе AlN носит непрерывный характер, так как экспериментальные температуры выше критической. При более низких температурах ( $T < T_c$ ) должен наблюдаться ФП первого рода со скачком плотности, однако этот разрыв в плотности решеточ-

ного газа экспериментально наблюдать не удастся, потому что в этой температурной области процесс лимитируется химическими реакциями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование температурной зависимости скорости нитридации или скорости образования кристаллической гексагональной фазы AlN на поверхности под потоком аммиака выявило исключительно сложный характер этого процесса. Обнаружены две температурные области. В области относительно низких температур процесс лимитируется химическими реакциями, а при более высоких температурах образование упорядоченной фазы AlN определяются непрерывным фазовым переходом в решеточном газе. Предложена кинетическая схема реакции нитридации, определены эффективные значения кинетических констант:  $k_1 P = 6 \cdot 10^4 \exp(-E_1/kT)$ ,  $k_2 = 7 \cdot 10^{19} \exp(-E_2/kT)$ ,  $k_3 = 3 \cdot 10^{13} \exp(-E_3/kT)$ . Предложена трехпараметрическая изотерма, определены параметры латерального взаимодействия между заполненными ячейками решеточного газа AlN, вычислена критическая температура фазового перехода ( $T_c = 795$  °С).

Работа выполнена в рамках государственного задания 0306-2019-00008 “Гетероструктуры на основе материалов АЗВ5 для СВЧ электроники и СВЧ фотоэлектроники”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Uchida K., Watanabe A., Yano F., Kouguchi M., Tanaka N., Minagawa S., Nitridation process of sapphire substrate surface and its effect on the growth of GaN // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 3487–3491.
- 2 Grandjean N., Massies J., Leroux M. Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 69. P. 2071–2073.
- 3 Im In-Ho, Chang J., Oh D., Park J., Yao T. Dynamic investigations of (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces treated with a nitrogen plasma // *J. Ceram. Process. Res.* 2012. Vol. 13. P. 783–787.
- 4 Novikova N. N., Vinogradov E. A., Yakovlev V. A., Malin T. V., Mansurov V. G., Zhuravlev K. S. Nitridation effect on sapphire surface polaritons // *Surf. Coat. Tech.* 2013. Vol. 227. P. 58–61.
- 5 Wang Y., Özcan A. S., Özaydin G., Ludwig K. F., Bhattacharyya A., Moustakas T. D., Zhou H., Headrick R. L., Sidons D. P. Real-time synchrotron x-ray studies of low- and high-temperature nitridation of c-plane sapphire // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74. P. 235304-1–235304-11.
- 6 French T. M., Somorjai G. A. Composition and Surface Structure of the (0001) Face of  $\alpha$ -Alumina by Low-Energy Electron Diffraction // *J. Phys. Chem.* 1970. Vol. 74. P. 2489–2495.
- 7 Vilfan I., Lancon F., Villain J. Rotational Reconstruction of Sapphire (0001) // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 392. P. 62–68.

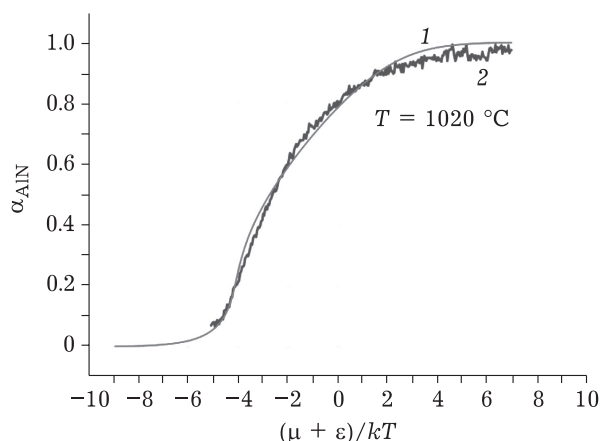


Рис. 4. Сравнение расчетной трехпараметрической изотермы (1) и экспериментальной изотермы (2), полученной при  $T = 1020$  °С.

- 8 Lauritsen J. V., Jensen M. C. R., Venkataramani K., Hinne-  
mann B., Helveg S., Clausen B. S., Besenbacher F. Atomic-  
Scale Structure and Stability of the ( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ ) R9  
Surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103.  
P. 076103-1–076103-4.
- 9 Fattal E., Radeke M., Reynolds G., Carter E. A. Ab Initio  
Structure and Energetics for the Molecular and Dissociative  
Adsorption of  $\text{NH}_3$  on  $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$  // *J. Phys. Chem. B.* 1997.  
Vol. 101. P. 8658–8661.
- 10 Pignedoli C. A., Di Felice R., Bertoni C. M. Dissociative  
chemisorption of  $\text{NH}_3$  molecules on  $\text{GaN}(0001)$  surface //  
*Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64. P. 113301-1–113301-4.
- 11 Zangwill A. *Physics at surfaces* // Cambridge: Cambridge  
University Press, 1988. Chap. 11 P. 257.
- 12 LaBella V. P., Ding Z., Bullock D. W., Emery C., Thibado P.  
M. A Union of the Real-Space and Reciprocal-Space View  
of the  $\text{GaAs}(001)$  Surface // *Int. J. Mod. Phys. B.* 2001.  
Vol. 15 No. 17. P. 2301–2333
- 13 Yamaguchi H., Horikoshi Y. Surface structure transitions  
on  $\text{InAs}$  and  $\text{GaAs}(001)$  surfaces // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51.  
P. 9836–9854.
- 14 Galitsyn Yu. G. Self-assembled Quantum Dots: From  
Stranski-Krastanov to Droplet Epitaxy // in: *Self-assembly of Nanostructures*, S. Bellucci. (Ed.) NY: Springer, 2012.  
The INFN Lectures, Vol. III, Chap. 3. P. 127–200.
- 15 Galitsyn Yu. G., Lyamkina A. A., Moschenko S. P., Dmitriev  
D. V., Toropov A. I., Mikhailov Yu. I., Placidi E. Statistical  
approach to the strain-driven formation of  $\text{InAs}$  quantum  
dots on the  $\text{GaAs}(001)$  // *Proceedings of the Russian  
Higher School Academy of Sciences.* 2012, No. 2. P. 27–33.
- 16 Milakhin D. S., Malin T. V., Mansurov V. G., Galitsyn Y. G.,  
Zhuravlev K. S. Chemical kinetics and thermodynamics of  
the  $\text{AlN}$  crystalline phase formation on sapphire substrate  
in ammonia MBE // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. Vol. 133.  
P. 1099–1107.