

На правах рукописи



Милахин Денис Сергеевич

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ AlN НА ПОДЛОЖКЕ САПФИРА
В ПРОЦЕССЕ НИТРИДИЗАЦИИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-
ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ**

01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в

Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Журавлев Константин Сергеевич**,
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией №37 молекулярно-лучевой эпитаксии полупроводниковых соединений A_3B_5 , Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты: 1. **Брудный Валентин Натанович**,
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

2. **Жмерик Валентин Николаевич**,
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Защита состоится " 6 " июля 2021 г. в 12 час. на заседании диссертационного совета Д 003.037.01 при ИФП СО РАН по адресу: 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 13

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИФП СО РАН, адрес сайта: <https://www.isp.nsc.ru/institut/dissertatsionnyj-sovet/zasedaniya/milakhin-denis-sergeevich>

Отзывы о диссертации в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по вышеуказанному адресу ученому секретарю диссертационного совета. Д 003.037.01

Автореферат разослан " _____ " _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

А.Г. Погосов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

После успеха Исаму Акасаки [1], Хироси Аmano [2] и Сюдзи Накамура [3] в получении первого синего светодиода высокой яркости на основе полупроводниковых соединений А₃-нитридов на подложке сапфира, данные полупроводники рассматриваются как очень перспективная группа материалов для опто- и наноэлектронных применений. А₃-нитриды вюрцитного политаипа являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной, изменяющейся от ~0,7 эВ для нитрида индия (InN) [4], ~3,4 эВ (при 300К) для нитрида галлия (GaN) [5], до ~6,0 эВ (при 300К) для нитрида алюминия (AlN) [6]. При синтезе тройных А₃-нитридных соединений, таких как нитрид индия-галлия (In_xGa_{1-x}N), нитрид индия-алюминия (In_xAl_{1-x}N) и нитрид алюминия-галлия (Al_xGa_{1-x}N), благодаря варьируемому соотношению элементов III группы, формируется запрещенная зона различной ширины, которая может перекрывать видимую часть спектра и охватывать область глубокого ультрафиолета (УФ). Поэтому А₃-нитридные твердые растворы особенно привлекательны для оптоэлектронных применений, таких как светоизлучающие диоды, лазерные диоды и УФ фотодетекторы. В 2006 году был продемонстрирован ультрафиолетовый светодиод с наименьшей длиной волны (210 нм) на основе AlN [7]. Использование устройств на основе А₃-нитридов в качестве детекторов ультрафиолетового излучения в реактивных двигателях, автомобилях и печах обеспечивает оптимальную топливную эффективность. Видимо- и солнечно-слепые УФ фотодетекторы являются идеальными кандидатами для ряда применений, включая астрономические исследования и космическую связь.

Не менее масштабным направлением, привлекающим большое внимание к А₃-нитридам, является СВЧ и силовая электроника. Устройства на основе А₃-нитридной электронно-компонентной базы устанавливаются в судовые и авиационные радары, применяются в спутниковой связи, а также в недорогих компактных усилителях для беспроводных станций и высоковольтных силовых переключателях, благодаря отличным транспортным свойствам электронов в структурах А₃-нитридов, в том числе высокой подвижности электронов (~1000 см²/Вс при 300К для GaN) и высокой дрейфовой скорости (~2,7×10⁷ см/с при 300К для GaN) [8].

Значимой особенностью нитридов III группы по сравнению с другими материалами с широкой запрещенной зоной является возможность реализации гетероструктур. В данной системе могут быть сформированы структуры с гетеропереходами, квантовые ямы и квантовые точки, обеспечивающие доступ к новым спектральным областям для оптических устройств и новым режимам работы электронных устройств [8]. Из-за пьезоэлектрического эффекта и явления спонтанной поляризации в гетеропереходе Al(Ga)N/GaN формируется двумерный электронный газ высокой концентрации ~2×10¹³ см⁻² (на порядок выше концентрации на гетерогранице AlGaAs/GaAs), что делает данные структуры привлекательными для создания полевых транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT). Из-за большого ($d_{33\text{AlN}}=5,7$ пм/В) пьезоэлектрического коэффициента AlN широко используется в высокопроизводительных электромеханических устройствах, включая тонкопленочные резонаторы объемных акустических волн (FBAR), резонаторы с контурной модой и резонаторы волн Лэмба. Электронные устройства на основе А₃-нитридов более безопасны для окружающей среды, поскольку они не содержат токсичных элементов, таких как мышьяк и фосфор, входящих в состав других полупроводниковых соединений - GaAs, InP [9].

После успеха в получении графена, соединения AlN и GaN привлекли исследовательский интерес благодаря возможности формирования в виде сверхтонких слоёв с графеноподобной гексагональной структурой [10-16], которые могут быть использованы в качестве подзатворного диэлектрика для изоляции двумерных проводников типа графена или силицена с нулевой запрещенной зоной при синтезе Ван-

дер-Ваальсовских кристаллов, открывая новые перспективы в развитии нанoeлектроники и спинтроники [16].

В последнее время значительное внимание уделяется источникам одиночных и запутанных фотонов на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) A_3 -нитридов для быстро развивающейся технологии обработки квантовой информации – квантовой криптографии, генерации истинно случайных чисел, метрологии, квантовых вычислений и квантовой телекоммуникации. Такие устройства необходимы для передачи информации между отдельными узлами квантового компьютера. Наилучшие результаты к настоящему времени получены для КТ GaN, которые продемонстрировали управляемую эмиссию одиночных фотонов из изолированного состояния в квантовой точке на основе нанопроволоки GaN с регулируемым положением при беспрецедентной температуре окружающей среды 350K (77 °C) [17]. Также активно ведутся исследования GaInN/GaN КТ, как возможных кандидатов для источников одиночных фотонов.

Все вышеперечисленные применения демонстрируют практическую, технологическую и научную значимость соединений A_3 -нитридов и причину, по которой данные материалы являются предметом активной исследовательской деятельности.

Одной из основных проблем, возникающих при эпитаксиальном росте A_3 -нитридов, является отсутствие дешевых подложек, термически совместимых и согласованных с параметром кристаллической решетки нитридов. Благодаря оптической прозрачности в видимом и УФ диапазонах длин волн, значительной теплопроводности (38,5 Вт/м·К при 300К), термической стабильности, высокому кристаллическому совершенству и существенно более низкой стоимости по сравнению с подложками SiC и нитридными подложками, сапфир (Al_2O_3) является широко используемым подложечным материалом преимущественно для оптоэлектронных приборов, а также при отработке технологии роста гетероэпитаксиальных структур для транзисторов. Кроме того, при нагреве подложки сапфира до температур свыше 1150 °C, на поверхности происходит реконструкционный переход $(1 \times 1) - (\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ [18, 19]. При этом параметр элементарной ячейки сапфира на поверхности увеличивается в $\sqrt{31}$ раз (с 4,76 Å до 26,5 Å) с вращением (R - rotation) увеличенной элементарной реконструкционной ячейки на $+ 9^\circ$ или -9° относительно исходной элементарной ячейки (1×1) . Привлекательность реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности для двумерного эпитаксиального роста слоёв AlN с высоким кристаллическим совершенством и гладкой морфологией обусловлена высокой химической активностью металлического алюминия согласно модели Рено [19], а также высокой чистотой поверхности и более высокой упорядоченностью атомов по сравнению с нереконструированной (1×1) поверхностью.

Технологические сложности эпитаксиального роста A_3 -нитридов на подложке Al_2O_3 связаны с большим рассогласованием латеральных параметров кристаллических решёток и коэффициентов термического расширения выращиваемых слоёв AlN/GaN и сапфира. Для согласования параметров кристаллических решёток A_3 -нитридов и сапфира выполняют химическое преобразование поверхности Al_2O_3 , в результате которого формируется тонкий зародышевый слой кристаллического AlN. Процесс формирования кристаллического AlN на подложке Al_2O_3 происходит при экспонировании нагретой подложки в потоке активного азота и называется нитридизацией. При нитридизации элементарная ячейка кристаллического AlN формируется с разворотом на 30° относительно элементарной ячейки Al_2O_3 , что приводит к эффективному рассогласованию параметров решёток в 13%.

Процесс нитридизации впервые упоминался Каваками [20] при исследовании эпитаксиального роста слоёв AlN методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (МОСГФЭ). Значимость нитридного слоя, сформированного в результате нитридизации сапфира, для технологии формирования A_3 -нитридов также подчеркивалась в работах Рувьера [21], Мона [22] и Столярчук [23]. Несмотря на значимость процесса нитридизации в формировании эпитаксиальных структур для различных применений,

среди исследователей до сих пор нет согласия относительно механизмов начальной стадии эпитаксии AlN на Al₂O₃. Например, Учиды с соавторами [24] показали, что экспонирование подложки Al₂O₃ в потоке активного азота при повышенных температурах с последующим ростом AlN формирует последовательность слоев кристалл-аморфный слой-кристалл с аморфным слоем AlN_xO_{1-x}. В работе [25], напротив, было обнаружено, что граница раздела AlN/Al₂O₃ является резкой и кристаллической и имеет типичные для эпитаксиального роста AlN на сапфире соотношения ориентаций: (0001) AlN || (0001) Al₂O₃ и [11–20] AlN || [1–100] Al₂O₃. Гранджан с соавторами [26] обнаружили, что в процессе нитридации параметр решетки кристаллического эпитаксиального слоя AlN резко изменяется от объемного значения Al₂O₃ 0,275 нм до объемного значения AlN 0,311 нм. Кроме того, в работах отсутствует согласованность относительно влияния температуры на скорость нитридации. Согласно экспериментальным данным работы [25] скорость нитридации уменьшается с ростом температуры, а в работе [27] было показано, что скорость нитридации не зависит от температуры. До сих пор не существует адекватной модели атомной структуры границы раздела AlN/Al₂O₃, а предлагаемые модели нитридации сапфира во многом являются качественными. Рассматривая роль реконструированной ($\sqrt{31 \times \sqrt{31}}$)R±9° поверхности (0001) Al₂O₃ в процессе нитридации и формирования гетерограницы AlN/Al₂O₃, исследователи эпитаксиального роста Al-нитридов зачастую не обращают на неё внимания. Имеется одна экспериментальная работа [28], в которой исследуется влияние реконструкции ($\sqrt{31 \times \sqrt{31}}$)R±9° на нитридацию поверхности сапфира в потоке аммиака, причем здесь указывается на ее существенную роль. Однако на основании лишь данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сложно судить об образовании сплошного кристаллического слоя нитрида алюминия, поскольку дифракционные данные, приведенные в работе, не подтверждают появление новых рефлексов, соответствующих кристаллическому AlN. Таким образом, для понимания процесса нитридации необходимо больше информации о начальной стадии формирования AlN.

Ранее было предпринято множество экспериментальных и теоретических попыток выяснения механизма формирования тонкого слоя AlN в процессе нитридации поверхности сапфира перед эпитаксиальным ростом структур, как, например, в работах [24-27,29,30]. Чо и соавторы [25] и Двикусума и Куч [30] заключили, что эволюция толщины слоя AlN от времени может соответствовать закону роста \sqrt{Dt} (где D обозначает коэффициент диффузии азота и t время), что предполагает диффузионно-ограниченный рост. В работе [27] процесс нитридации сапфира был смоделирован как «взаимная диффузия анионов (N³⁻ и O²⁻) в стационарной решетке катиона (Al³⁺)». Согласно предложенной модели, толщина нитризованного слоя при одинаковом времени экспонирования в аммиаке должна быть пропорциональна давлению аммиака ($\sim P$), однако представленные экспериментальные данные показывают, что толщина слоя практически не зависит от давления. Ваном с соавторами в работе [29] было показано, что эволюция начальной стадии роста AlN не может быть описана простой функцией квадратного корня. Авторы предложили использовать формальную кинетическую модель Джонсона – Мела – Аврами – Колмогорова (Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov, JMAK), которая получила дальнейшее развитие для описания зарождения слоя AlN и изотермической кинетики роста [29]. Авторы пришли к выводу, что рост AlN контролируется термически активированными процессами, такими как диффузия и химические реакции [29]. Однако модель JMAK не смогла объяснить механизм образования AlN из исходных реагентов: азота в аммиаке и алюминия в сапфире. В работе [31] предполагается, что механизм нитридации может быть лучше описан в рамках реалистичной кинетики поверхностных реакций для исходных реагентов согласно модели Жданова.

Позже было установлено, что формирование кристаллического AlN в процессе нитридации проходит в две ярко выраженные стадии. На первой стадии AlN

формируется при высокой скорости, а на второй – процесс нитридации замедляется и выходит на постоянную скорость. Исследования показали, что на скорость формирования AlN влияют условия нитридации – температура подложки, поток аммиака и время нитридации, однако данные разнятся. Так, например, Учида и коллеги [24], используя метод МОСГФЭ, показали, что при потоке аммиака 1400 норм. см³/мин и температуре подложки (0001) Al₂O₃ 1050 °С быстрый этап нитридации сменяется на медленный спустя 3 минуты после начала процесса. Согласно данным работы [26] в условиях NH₃-МЛЭ при температуре подложки 850 °С и потоке аммиака 20 норм. см³/мин процесс нитридации выходит на постоянную скорость спустя 10 минут от начала нитридации. Хайнлайн с коллегами [32], исследовав процесс нитридации в установке МЛЭ с плазменной активацией азота при температуре подложки 400 °С, обнаружили, что сплошной слой AlN формируется лишь спустя 300 минут после начала нитридации. Двикусуме с соавторами [30] не удалось идентифицировать этап замедления процесса нитридации подложки Al₂O₃, нагретой до 700 °С, в потоке ионов азота. Поскольку скорость этапов нитридации зависит от начальных условий, т.е. от температуры подложки, потока аммиака и времени экспонирования в аммиаке [24,26], кристаллическое качество последующих нитридных слоев полностью зависит от условий процесса нитридации. Таким образом, необходимо исследовать начальную стадию формирования кристаллического AlN на поверхности (0001) Al₂O₃ в процессе нитридации в зависимости от давления NH₃ и температуры подложки, а также разработать кинетическую схему поверхностных реакций и обсудить термодинамические аспекты данного процесса. В связи со сложностью и многоэтапностью процесса нитридации требуется разработка модели, комплексно описывающей процесс нитридации с учетом констант реакции взаимодействия аммиака с поверхностью сапфира.

Хотя в последние годы ведутся активные исследования фундаментальных свойств полупроводниковых структур A₃-нитридов, в данной области до сих пор остаётся много актуальных задач. Одной из таких ключевых задач является описание начальной стадии эпитаксии A₃-нитридов на инородных подложках сапфира, поскольку систематические и законченные исследования данного процесса отсутствуют. До начала данной диссертационной работы предлагаемые модели зарождения кристаллического AlN на поверхности сапфира – нитридации, во многом являлись качественными, поэтому для предложения детальной модели было необходимо ответить на следующие открытые вопросы:

- на какой поверхности сапфира (реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R±9° или нереконструированной (1×1)) следует выполнять процесс нитридации для получения кристаллического слоя AlN?

- какова кинетика нитридации инородной подложки сапфира при разных начальных условиях – потоке аммиака и температуре подложки?

- на каком этапе процесса нитридации нужно начинать эпитаксиальный рост буферного слоя AlN? Несмотря на то, что условия нитридации влияют на скорость данного процесса, характер процесса не зависит от условий его проведения, поэтому существенной характеристикой является степень завершённости нитридации. Данная задача требует выбора критерия степени завершенности процесса нитридации.

Растущие технологические требования к контролю и непрерывному улучшению параметров полупроводниковых структур и приборов на их основе демонстрируют стремление наукоемких предприятий к достижению предельных характеристик электронных устройств. В связи с этим, необходимо фундаментальное понимание механизмов формирования полупроводниковых гетероструктур, в том числе, поверхностных процессов при формировании кристаллической фазы AlN на сапфире при нитридации и наличие единой согласованной модели данного процесса, лежащее в основе технологии синтеза структур. Поскольку кристаллическое совершенство формируемого кристаллического слоя AlN влияет на морфологию поверхности,

деформацию и концентрацию дефектов, а также задает полярность последующих эпитаксиальных слоев, от него зависит успех реализации всей структуры в приборном исполнении. Таким образом, процесс нитридации сапфира требует дальнейшего детального изучения.

Цель работы заключалась в определении механизма нитридации сапфира по результатам исследования химической кинетики и термодинамических процессов начальной стадии эпитаксии кристаллического AlN на поверхности сапфира и установлении универсального критерия завершенности нитридации для последующего роста гетероструктур для приборных применений в опто- и наноэлектронике.

Для достижения поставленной цели в ходе работы решались следующие **основные задачи**:

1. Исследование процесса формирования двумерного кристаллического слоя AlN на нереконструированной и реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности сапфира;
2. Изучение начальных стадий процесса формирования AlN на нереконструированной поверхности сапфира при разных условиях нитридации: давление NH_3 и температура подложки;
3. Разработка кинетической схемы поверхностных реакций и установление термодинамических параметров процесса нитридации;
4. Установление влияния электронов высоких энергий, используемых в дифракции быстрых электронов, на процесс нитридации сапфира; выявление радиационных эффектов данного влияния;
5. Определение универсального критерия завершенности процесса нитридации сапфира для воспроизводимого роста буферных слоев AlN с высоким кристаллическим совершенством и низкой плотностью инверсионных доменов.

Научная новизна полученных результатов:

1. Экспериментально обнаружено, что реконструированная поверхность $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ сапфира, обогащенная алюминием, устойчива к воздействию аммиака.
2. Разработана кинетическая схема процесса нитридации и определены значения эффективных кинетических констант реакций, описывающих механизм нитридации нереконструированной поверхности сапфира.
3. Предложено трехпараметрическое уравнение, позволяющее описать формирование кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира в результате фазового перехода в рамках модели решеточного газа. Определены параметры латерального взаимодействия заполненных ячеек решеточного газа.
4. Определен критерий завершенности процесса нитридации сапфира, необходимый для воспроизводимого роста буферных слоев AlN с высоким кристаллическим совершенством и низкой плотностью инверсионных доменов.
5. Обнаружено, что радиационное воздействие пучка электронов увеличивает скорость формирования кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира в результате электронно-стимулированной десорбции кислорода и разложения аммиака на поверхности.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Построенная кинетическая схема химических превращений поверхностного слоя сапфира в монокристаллический слой AlN и теоретическая модель фазового перехода решеточного газа AlN в кристаллическую фазу AlN, описываемая разработанным трехпараметрическим уравнением, значимы с точки зрения понимания природы процесса начальной стадии эпитаксии A_3 -нитридов на поверхности сапфира.

Проведенные фундаментальные исследования значимы с точки зрения создания новых устройств опто- и наноэлектроники на основе A_3 -нитридных гетероэпитаксиальных структур высокого кристаллического совершенства с металлической полярностью и с низкой плотностью инверсионных доменов.

Отработана технология нитридации сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии из аммиака. По результатам исследований процесса нитридации отработан процесс формирования буферного слоя AlN с гладкой морфологией поверхности и высоким кристаллическим совершенством на нитризированной подложке сапфира с монослойной толщиной зародышевого слоя AlN. На основании результатов проделанной работы было реализовано последовательное формирование зародышевого и буферного слоев AlN на подложке сапфира, послуживших основой при создании транзисторных ГЭС. Данная последовательность слоев AlN на подложке сапфира использовалась при создании технологии роста ГЭС для матричных фотоприёмных устройств (МФПУ) с засветкой со стороны подложки, чувствительных в УФ-области спектра, отраженной в технических условиях «Структуры гетероэпитаксиальные соединений галлия-алюминия-азота» ТУ 24.66.43.151-012-03533808-2017.

Методология и методы исследования:

Объектом исследования являлись полупроводниковые пленки нитрида алюминия, полученные в результате экспонирования нагретой (в диапазоне температур 865 – 1020°C) подложки сапфира в различных потоках аммиака (12,5 – 400 норм. см³/мин), а также буферные слои нитрида алюминия, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках сапфира, нитризированных в разной степени.

Для решения поставленных в работе задач использовались современные **экспериментальные методы и теоретические модели**, позволившие комплексно изучить физико-химические свойства слоев AlN на сапфире. Кинетика процесса нитридации нереконструированной и реконструированной ($\sqrt{31 \times \sqrt{31}}R \pm 9^\circ$) поверхности сапфира и обратного реконструкционного перехода ($\sqrt{31 \times \sqrt{31}}R \pm 9^\circ$)-(1×1) исследовалась методом дифракции быстрых электронов на отражение. Морфология нереконструированной (1×1), реконструированной ($\sqrt{31 \times \sqrt{31}}R \pm 9^\circ$) и нитризированной в разной степени поверхности сапфира и буферных слоев AlN изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Морфология нереконструированной поверхности сапфира с нанесенным кристаллическим алюминием исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). При анализе состава и толщины зародышевого слоя AlN использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Кристаллическое качество буферных слоев AlN оценивалось методом дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ). Для описания процесса формирования кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира в результате нитридации используется модель фазового перехода решеточного газа AlN в кристаллическую фазу AlN в рамках теории среднего поля с помощью трехпараметрического уравнения, учитывающего потенциалы непрямого и прямого латерального отталкивания и эффективного непрямого притяжения между соседними ячейками решеточного газа.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Вследствие низкой реакционной способности, высокоупорядоченная реконструированная ($\sqrt{31 \times \sqrt{31}}R \pm 9^\circ$) поверхность (0001) Al_2O_3 устойчива к воздействию аммиака. Формирование кристаллической фазы AlN на подложке сапфира (0001) происходит на нереконструированной (1×1) поверхности.
2. Начальная стадия эпитаксии AlN определяется лимитирующими процессами на поверхности сапфира: температурно-зависимыми химическими реакциями нитридации и слабо зависящим от температуры фазовым переходом двумерного решеточного газа AlN в кристаллическую фазу AlN.

3. В результате радиационного воздействия пучка электронов с энергией 11 кэВ скорость процесса нитридации сапфира возрастает до 17 раз. Повышение скорости формирования кристаллической фазы AlN обусловлено увеличением концентрации активных атомов алюминия и азота вследствие электронно-стимулированной десорбции кислорода и электронно-стимулированной диссоциации молекул аммиака.
4. Универсальным критерием, определяющим начало роста буферного слоя AlN, является степень завершенности процесса нитридации. При ~85% степени завершенности процесса нитридации формируется зародышевый монослой кристаллического AlN, обеспечивающий последующий рост буферного слоя AlN с гладкой морфологией поверхности, высоким кристаллическим совершенством и низкой плотностью инверсионных доменов.

Достоверность результатов:

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечивается использованием современных экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью результатов, хорошим согласием экспериментальных данных с теоретическими расчетами, сопоставлением результатов с данными работ других авторов.

Личный вклад автора:

Автор диссертации обладает знанием современного состояния и тенденций развития Аз-нитридных технологий, методов синтеза и анализа полупроводниковых гетероструктур Аз-нитридов. Постановка цели и задач работы осуществлялась совместно с научным руководителем. Все эксперименты по нитридации подложки сапфира, исследованию радиационных эффектов воздействия пучка электронов высоких энергий и роста буферного слоя AlN в рамках данной работы выполнены автором совместно с коллегами. Разработка модели устойчивости реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R±9° поверхности сапфира к нитридации, механизмов повышения скорости процесса нитридации сапфира в результате радиационного воздействия высокоэнергичными электронами и обсуждение термодинамических аспектов процесса нитридации проводились совместно с коллегами. Обобщение, анализ и интерпретация полученных результатов, проведение расчётов с последующей подготовкой публикаций в рецензируемых журналах, а также представление результатов исследований на научных мероприятиях осуществлялись автором диссертации.

Апробация работы:

Результаты, полученные в рамках данной работы, были апробированы на 19 международных и российских конференциях: XV Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2013г.); Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ - 20) (Ижевск, 2014г.); Международной научной студенческой конференции (МНСК-2015) (Новосибирск, 2015г.); Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ - 21) (Омск, 2015г.); Городской научно-практической конференции аспирантов и магистрантов «Progress through Innovations» (Новосибирск, 2015г.); 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG5) (Bologna, Italy, 2015.); Городской научно-практической конференции аспирантов и магистрантов «Progress through Innovations» (Новосибирск, 2016г.); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT– 2017) (Novosibirsk, 2017.); 2017 Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures" (Sendai, Japan, 2017.); XIII Российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, 2017г.); 19th European Workshop on Molecular Beam Epitaxy (Saint-Petersburg, 2017.); 12th International Conference on Nitride

Semiconductors (Strasbourg, 2017.); 11-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы» (Москва, 2017г.); VIII Международной научной конференции "Актуальные проблемы физики твердого тела" (ФТТ-2018) (Минск, 2018г.); 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2018) (Corum, Montpellier, 2018.); The 20th European Workshop on Molecular Beam Epitaxy (EuroMBE 2019) (Lenggries, Germany, 2019.); XXI International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM 2020) (Altai, Erlagol, 2020.), XXII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2020г.); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ 2020) (Новосибирск, 2020г.).

Публикации:

Материалы диссертации опубликованы в 25 печатных работах [A1 – A25], из них 6 статей в ведущих рецензируемых журналах (входящих в список журналов ВАК, индексируемых в базах РИНЦ, Web of Science и Scopus), 19 тезисов российских и международных конференций. Перечень публикаций, отражающих основное содержание диссертационной работы, приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации:

Структура диссертационной работы включает введение, пять глав, заключение и список литературы. Диссертация содержит 130 страниц, 1 таблицу, 37 рисунков и список литературных источников из 138 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель и изложены задачи, решаемые в данной диссертационной работе, перечислены основные положения, выносимые на защиту. Рассмотрена возможность применения A_3 -нитридов в светоизлучающих диодах, лазерных диодах и УФ фотодетекторах в рамках современных тенденций развития полупроводниковой оптоэлектроники, а также в НЕМТ-транзисторах для СВЧ и силовой электронной компонентой базы. Описывается перспектива формирования A_3 -нитридов в виде сверхтонких слоёв с графеноподобной гексагональной структурой для использования в качестве подзатворного диэлектрика с целью изоляции двумерных проводников типа графена или силицена с нулевой запрещенной зоной при синтезе Ван-дер-Ваальсовских кристаллов в наноэлектронике и спинтронике. В качестве перспективного применения A_3 -нитридов отмечается возможность реализации в виде полупроводниковых квантовых точек для источников одиночных и запутанных фотонов в быстро развивающейся технологии обработки квантовой информации.

В **первой главе** приведен обзор современных методов синтеза A_3 -нитридных полупроводниковых соединений. Отдельно сделан акцент на методе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), позволяющем обеспечивать предельно высокое качество и самих кристаллических плёнок, и границ между ними, тем самым, удовлетворяя требования к созданию совершенных полупроводниковых гетероструктур. МЛЭ выделяется на фоне других методов синтеза A_3 -нитридов, поскольку позволяет реализовать одиночные гетеропереходы, изолированные потенциальные ямы, периодические и многослойные системы требуемой толщины, начиная от моноатомных слоев, с заданным химическим составом и концентрацией примесей.

На сегодняшний день подложки кремния (Si), карбида кремния (SiC) и сапфира (Al_2O_3) широко применяются в промышленных технологиях для эпитаксиального роста A_3 -нитридных структур, несмотря на то, что постепенно начинают использоваться дорогие подложки AlN и GaN. Подложки Al_2O_3 прозрачны в видимом и УФ диапазонах длин волн, обладают достаточно большой теплопроводностью (38,5 Вт/м·К при 300К), термически стабильны, имеют высокое кристаллическое совершенство и, что немаловажно, значительно дешевле SiC и нитридных подложек. Данные особенности обеспечивают широкое использование сапфира при росте A_3 -нитридов преимущественно для оптоэлектронных приборов, а также при отработке технологии роста структур для транзисторов. В связи с тем, что в МЛЭ все ростовые процессы происходят на поверхности подложки, в главе уделено внимание обзору поверхностных реконструкций сапфира и их пригодности для эпитаксиального роста A_3 -нитридных соединений.

Далее обсуждается проблема согласования подложки сапфира и A_3 -нитридов, вводится термин «нитридизация». Процесс нитридизации является неотъемлемой частью технологии роста A_3 -нитридов на сапфире, осуществляемый с целью формирования тонкого кристаллического слоя AlN. Слой AlN формируется в результате химического преобразования поверхности Al_2O_3 в процессе экспонирования нагретой подложки в потоке активного азота. Приводятся имеющиеся в российской и зарубежной литературе результаты исследований процесса нитридизации и свойств слоев AlN. Несмотря на значимость процесса нитридизации в формировании эпитаксиальных структур для различных применений, среди исследователей до сих пор нет согласия относительно механизмов начальной стадии эпитаксии AlN на Al_2O_3 .

В молекулярно-лучевой эпитаксии для регистрации и *in situ* исследования процесса нитридизации широко используется метод дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). В данном методе основным инструментом исследования поверхности являются упруго рассеянные электроны высоких энергий (5-100 кэВ). Данный метод используется для решения широкого круга задач: контроля морфологии поверхности синтезируемой пленки, регистрации реконструкции поверхности, определения латерального параметра

решетки кристалла, определения механизма роста эпитаксиального слоя (двумерный послойный, трехмерный островковый или смешанного типа механизмы роста). Согласно литературным данным, воздействие электронного пучка может вызывать различные радиационные эффекты: изменения в составе материала, структурные изменения в кристаллической решетке, генерацию/уничтожение электронных дефектов, зарядку поверхности в процессе анализа. Данные микроскопические явления могут приводить к большому количеству макроскопических событий, которые включают стимулированную адсорбцию, десорбцию, разложение, травление, окисление, диффузию, электромиграцию, аморфизацию, нагрев или плавление материала, и, таким образом, могут влиять на достоверность экспериментальных данных. Рассматриваются условия и механизмы генерации дефектов в кристаллах в результате радиационного воздействия электронными пучками в широком диапазоне энергий.

Вторая глава содержит описание методов эпитаксиального роста и методик экспериментального исследования свойств подложки сапфира и зародышевого и буферного слоев AlN. Исследуемые образцы выращивались на установке молекулярно-лучевой эпитаксии СВЕ-32(Р) фирмы Riber, адаптированной под аммиачную МЛЭ. Базовое давление в камере составляло $1,0 \times 10^{-9}$ Торр. В качестве источника активного азота использовался аммиак особой чистоты (99,999%) в комплексе с фильтрами дополнительной очистки фирмы Entegris со степенью очистки аммиака выше, чем 99,999999%. Поток аммиака в камеру задавался регулятором потока фирмы Bronkhorst, работающим в диапазоне 8...400 норм. см³/мин. В экспериментах использовались (0001) сапфировые подложки диаметром 2 дюйма, подготовленные к эпитаксии (т.н. «*epi-ready*»). Перед экспериментом подложки сапфира подвергались высокотемпературному отжигу при температуре 900°C в течение 1 часа в остаточной атмосфере при давлении $(2-5) \times 10^{-8}$ Торр с целью предварительной очистки поверхности от остаточных углеродных и водородных загрязнений. Нагрев подложек осуществлялся посредством поглощения излучения от нагревателя слоем молибдена толщиной 0,4 мкм, нанесенным на обратную сторону подложки сапфира. Исходная шероховатость поверхности подложек сапфира, использованных в экспериментах, характеризовалась среднеквадратичным отклонением (СКО) ~120 пм. Шероховатость оценивалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с площади образца 5×5 мкм².

Эволюция общей ДБЭО картины в процессе формирования сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ и экспонирования поверхности сапфира в потоке аммиака регистрировалась аналитической системой kSA 400, оснащенной ПЗС-камерой высокого разрешения с высокочувствительной оптикой, специально разработанной для ДБЭО, и измерялась интенсивность рефлексов сапфира и AlN. Зависимость интенсивности дифракционного рефлекса от времени позволяет исследовать кинетику химических реакций при наличии кристаллических фаз.

В экспериментах по исследованию радиационных эффектов влияния электронного пучка на процесс нитридации в качестве источника высокоэнергичных электронов в установке ДБЭО использовалась электронная пушка модели CER 606. Материал катода - вольфрам. Материал экрана – поликристаллический окисульфид гадолиния, легированный иттербием (Gd₂O₂S:Yb), обладающий высокой эффективностью катодолуминесценции. Интенсивность люминесценции экрана возрастала пропорционально увеличению тока эмиссии в диапазоне тока накала 1,6–1,8 А и составляла 145 отн. ед. при 1,6 А, 195 отн. ед. при 1,7 А и 245 отн. ед. при 1,8 А, соответственно. Поверхность сапфира экспонировалась в потоке аммиака 25 норм. см³/мин при температуре подложки 880°C. На заключительном этапе выращивался слой AlN толщиной 1 мкм в потоке аммиака 15 норм. см³/мин при температуре подложки 940°C со скоростью 0,3 мкм/ч.

Нитризованная поверхность сапфира исследовалась методами дифракции быстрых электронов на отражение и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

(РФЭС). Морфология полученных слоев AlN изучалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Кристаллическое качество пленок оценивалось методом дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ). Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием трехкристального рентгеновского спектрометра.

Третья глава посвящена исследованию воздействия аммиака на реконструированную ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ и нереконструированную (1 \times 1) поверхности сапфира в процессе нитридации.

Первая часть эксперимента заключалась в сравнении дифракционных картин без вращения подложки от реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) R $\pm 9^\circ$ и нереконструированной поверхностей сапфира до и после воздействия аммиаком на поверхность сапфира с целью обнаружения вновь сформированной кристаллической фазы AlN. Типичная дифракционная картина (ДК) исходной нереконструированной поверхности сапфира показана на рисунке 1а в симметричном азимутальном направлении подложки [10-10]. Поверхность экспонировалась в потоке аммиака 25 норм. см³/мин при температуре подложки 880 $^\circ$ C в течение 10 минут. Дифракционная картина поверхности сапфира после нитридации показана в том же симметричном азимутальном направлении на рисунке 1б. Отчетливо видно появление нового дифракционного рефлекса, при этом дифракционные рефлексы сапфира погасли. Зависимость эволюции интенсивности рефлексов (02) Al₂O₃ (рисунок 1а) и (01) AlN (рисунок 1б) от времени нитридации, представленная в виде кинетических кривых, демонстрирует противоположный характер, как показано на рисунке 1в: интенсивность рефлекса (02) Al₂O₃ снижается, а интенсивность рефлекса (01) AlN возрастает [A1]. Поведение интенсивности рефлекса (01) AlN демонстрирует преобразование исходного поверхностного слоя Al₂O₃ в кристаллический AlN. Кинетическая кривая интерпретируется как степень превращения θ ($0 \leq \theta \leq 1$) поверхностного слоя Al₂O₃ в AlN как функция времени.

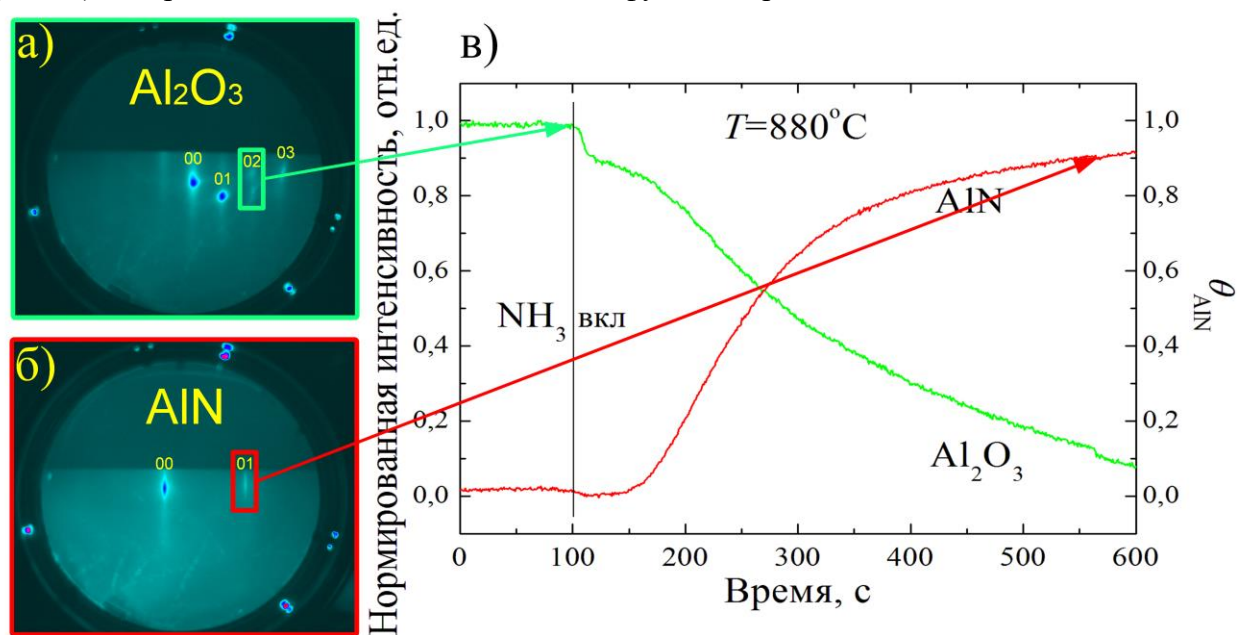


Рисунок 1. Дифракционные картины нереконструированной (1 \times 1) поверхности сапфира до (а) и после нитридации с характерными рефлексами кристаллической фазы AlN (б) в азимутальном направлении [10-10]. Эволюция нормированной на максимум интенсивности дифракционных рефлексов (02) сапфира и (01) AlN (в). Отрезком «NH₃ вкл» на кинетических кривых обозначен момент подачи аммиака в ростовую камеру.

Из полученных ДК определено отношение расстояния между новым рефлексом (01) и рефлексом (00) d_{new} (рисунок 1б) к расстоянию между основными рефлексами сапфира (01) и (00) $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (рисунок 1а), которое составило $d_{\text{new}}/d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,67$. Данное соотношение хорошо согласуется с параметрами периодов решетки нереконструированной поверхности Al₂O₃ и AlN (0001) в соответствующих азимутальных направлениях. А именно,

$(p[10-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3})/(p[11-20]_{\text{AlN}}) = (a_{\text{Al}_2\text{O}_3}\sqrt{3}/2)/(a_{\text{AlN}}/2) = 4,12\text{Å}/1,55\text{Å} = 2,65$, где $p[10-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - период вдоль направления $[10-10]$ сапфира, $p[11-20]_{\text{AlN}}$ - период вдоль направления $[11-20]$ AlN. Изменение азимутального направления с $[10-10]$ на $[11-20]$ для AlN связывается с разворотом элементарной ячейки AlN на 30° относительно элементарной ячейки сапфира. Таким образом, появление новых дифракционных рефлексов, наблюдаемых на дифракционных картинах после нитридации нереконструированной поверхности сапфира, объясняется образованием кристаллического AlN (0001) [A6].

На рисунке 2 представлена ДК реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ (0001) поверхности сапфира, полученной при нагреве подложки до 1150°C , до воздействия потоком аммиака. После экспонирования в потоке аммиака 25 норм. см³/мин при $T = 880^\circ\text{C}$ в течение 10 минут ДК реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ (0001) поверхности сапфира остается стабильной, что свидетельствует об устойчивости поверхности к воздействию аммиака [A11].

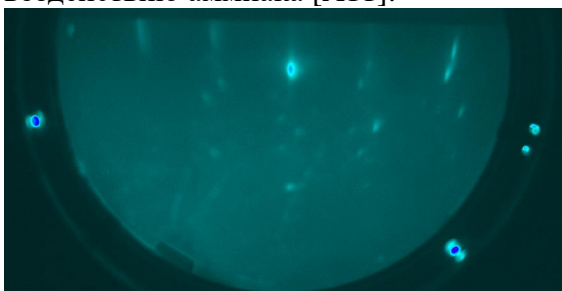


Рисунок 2. Дифракционная картина реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности сапфира до воздействия потоком аммиака вблизи симметричного азимутального направления $[-12-10]$.

Поскольку при фиксированном азимутальном положении на ДК после экспонирования в потоке аммиака реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности сапфира не удалось идентифицировать наличие кристаллической фазы AlN, было выдвинуто предположение о возможном обнаружении рефлексов кристаллической фазы AlN в других азимутальных положениях подложки сапфира. Поэтому во второй части эксперимента осуществлялась съемка ПЗС-камерой до и после экспонирования в потоке

аммиака нереконструированной и реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхностей сапфира в условиях равномерного и непрерывного вращения подложки со скоростью 10 оборотов/мин. Такое вращение позволило наблюдать множество рефлексов при различных неэквивалентных азимутальных направлениях в условиях дифракции, обнаруживать возможное перераспределение их интенсивностей и в целом обнаруживать большее количество изменений в дифракционных картинах, которые могут происходить в процессе нитридации поверхности сапфира [A1]. Записанные дифракционные картины обрабатывались, измеряя интенсивности в определенных небольших областях изображения (например, 10×10 пикселей), в то время как полная дифракционная картина непрерывно изменялась во время вращения. Области были выбраны таким образом, чтобы интересующее изменение интенсивности дифракционного рефлекса попадало в выбранный участок в определенных азимутальных положениях. Начальные кадры фильма выбирались так, чтобы ДК соответствовали одинаковым азимутальным положениям образцов.

На рисунке 3а показана зависимость интенсивности люминесцентного экрана в выделенной области вблизи рефлекса (03) Al₂O₃ (вставка к рисунку 3а) от времени для нереконструированной поверхности до и после воздействия аммиаком. Данная зависимость имеет осциллирующий характер. Область люминесцентного экрана, выделенная желтым прямоугольником, на вставке к рисунку 3а была выбрана для измерения интенсивности в направлении $[1-100]$, поскольку из первой части эксперимента уже было известно, что вблизи рефлекса (03) сапфира должен появиться рефлекс (01) AlN. Рост интенсивности сигнала после нитридации нереконструированной поверхности связан с появлением нового рефлекса AlN вблизи рефлекса (03) сапфира и вкладе его интенсивности в интегральную интенсивность исследуемой области, что указывает на формирование кристаллической фазы AlN.

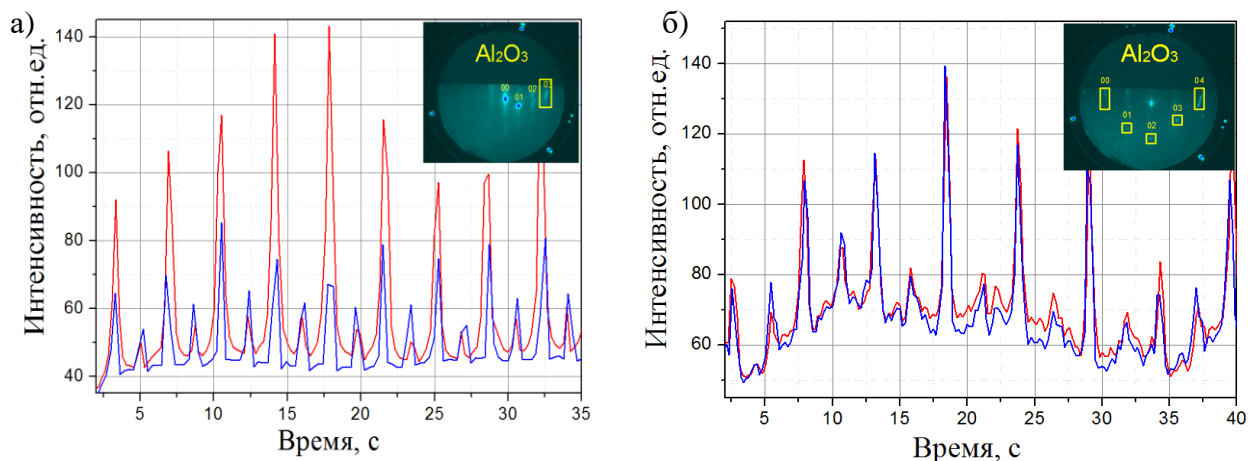


Рисунок 3. Сравнение интенсивностей люминесцентного экрана в области вблизи рефлекса (03) нереконструированной (а) и реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ (б) поверхностей сапфира (0001) до (синяя кривая) и после (красная кривая) экспонирования в потоке аммиака. Желтыми прямоугольниками на вставках выделены наиболее информативные области измерения интенсивности вблизи рефлекса (03) нереконструированной и нескольких рефлексов реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности Al₂O₃.

Поскольку заранее не было известно, где на дифракционной картине реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности сапфира могут появиться рефлексы кристаллической фазы AlN, было выбрано несколько областей (вставка к рисунку 3б). На рисунке 3б в качестве примера показана зависимость интенсивности области (03) (вставка к рисунку 3б) от времени реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности сапфира до и после экспонирования в потоке аммиака. Из данных зависимостей видно, что воздействие аммиака не вызвало перераспределения интенсивности рефлексов, что подтверждает устойчивость реконструированной поверхности сапфира к формированию новой кристаллической фазы [A1]. Подобный результат наблюдался и в других исследуемых областях.

Регистрируемое формирование кристаллического AlN в результате процесса нитридации нереконструированной поверхности сапфира описывается типичной топохимической реакцией. На поверхности твердых тел топохимические реакции начинаются в области дефектов кристаллической решетки. Нереконструированная поверхность сапфира, несмотря на предварительную химическую обработку и предостовой высокотемпературный отжиг, имеет конечное число дефектов поверхности кристалла (малоугловые, высокоугловые и двойниковые границы, вакансии) и, следовательно, большое количество очагов зародышеобразования. Таким образом, топохимическая реакция образования кристаллической фазы AlN на нереконструированной поверхности сапфира представляется, как последовательность следующих стадий: образование отдельных молекул или элементарных ячеек AlN на дефектах поверхности сапфира, возникновение отдельных зародышей (ядер) фазы AlN, разрастание зародышей вплоть до их смыкания, образование на поверхности сапфира сплошного слоя AlN, рост сплошного слоя AlN за счет сокращения объема и поверхности еще не прореагировавшего вещества.

Для объяснения химической инертности реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности к воздействию аммиака рассматривается структура данной поверхности. Сравниваются две распространенные модели реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности сапфира: модель в виде субоксидов Al₂O и AlO, предложенная Френчем и Соморжам [18] и доминирующая на данный момент модель в виде гексагональной структуры, состоящей из двух кристаллических плоскостей (111) металлического Al с определенными структурными искажениями и частичным разупорядочением по

сравнению с идеальной гексагональной структурой плоскостей (111) объемного кристалла алюминия, предложенная Рено [19]. Согласно модели Рено [19] естественно было ожидать, что реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ будет способствовать процессу нитридации благодаря высокой химической активности металлического алюминия. Однако в модели реконструкции, фактически основанной на чистом металлическом алюминии, встречаются противоречия. Согласно литературным данным, реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ имеет высокую стабильность по отношению к воздействию химически активных реагентов, например, таких как кислород, в то время как алюминий окисляется при любом контакте с атмосферой. На лицо явное противоречие между устойчивостью реконструкции, предположительно состоящей из двух монослоев (МС) металлического Al, к воздействию атмосферы и высокой химической активностью металлического алюминия. Таким образом адекватность предложенной Рено [19] модели ставится под сомнение. Более правдоподобной представляется модель реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности состоящая из субоксидов Al_2O и AlO , предложенная Френчем и Соморжаем [18].

Для подтверждения модели реконструированной поверхности сапфира в виде субоксидов Al_2O и AlO , была проведена серия экспериментов в условиях МЛЭ по нанесению 1-2 МС металлического алюминия на нереконструированную поверхность сапфира для воспроизведения сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$. Исходные нереконструированные и реконструированные $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности исследовались методами АСМ (рисунок 4а,б). Масштаб по оси Z приведен для соответствующих АСМ изображений справа. На рисунке 4а показано АСМ изображение 5×5 мкм² исходной нереконструированной поверхности $\alpha-Al_2O_3$. После нагрева подложки сапфира до 1150 °С происходит формирование террас шириной от 50 до 400 нм (рисунок 4б), а ДК сменяется с рисунка 5а на рисунок 5б [А6, А20].

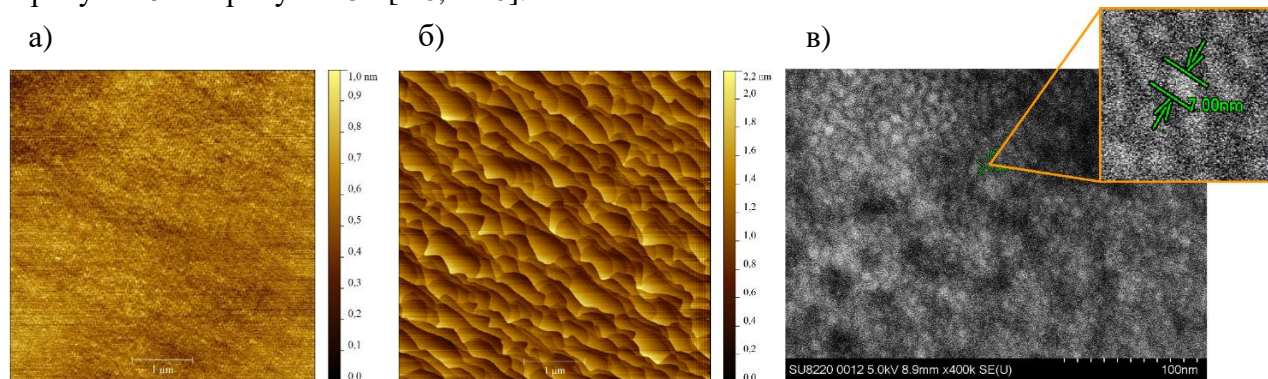


Рисунок 4. АСМ изображения 5×5 мкм² исходной нереконструированной поверхности $\alpha-Al_2O_3$ – (а) и реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности Al_2O_3 после высокотемпературного отжига (1150 °С) – (б). Масштаб по оси Z приведен для соответствующих АСМ изображений справа. СЭМ изображение нереконструированной поверхности сапфира с нанесенным 1-2 монослоем алюминия – (в). Размеры зародышей составляют ~ 7 нм.

Согласно работе Френча и Соморжая [18], реконструкцию $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ можно получить прямым нанесением Al на чистую поверхность сапфира (1×1) с последующим нагревом до температуры около 800 °С. Было обнаружено, что нанесение алюминия при сравнительно невысокой температуре подложки 200 °С привело к изменению дифракционной картины (исчезли рефлексы сапфира (01)-(03) на ДК рисунка 5а, появился новый рефлекс вблизи рефлекса сапфира (03) на ДК рисунка 5в). При увеличении температуры подложки до 800 °С (данная температура на 350 градусов ниже температуры формирования реконструкции $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$), дифракционные рефлексы от кристаллического алюминия полностью исчезли и дифракционная картина отражала появление аморфной фазы. Данный процесс связывается с плавлением алюминия ($T_{\text{эксп}} > T_{\text{плавлAl}} \sim 660$ °С). Затем алюминий полностью десорбировался с поверхности сапфира, и проявлялись дифракционные рефлексы от нереконструированной (1×1) поверхности

сапфира, как на рисунке 5а. В этом случае рефлексов от реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности сапфира, как на ДК на рисунке 5б, обнаружено не было [A20]. Тогда предполагается, что при температуре 1150 °С (температура формирования реконструкции) весь алюминий также будет десорбироваться с поверхности. Из этого следует, что сверхструктура $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ не может состоять из 1-2 монослоев чистого металлического алюминия, а, по всей видимости, содержит упорядоченные субоксиды Al_2O и AlO [A6, A22].

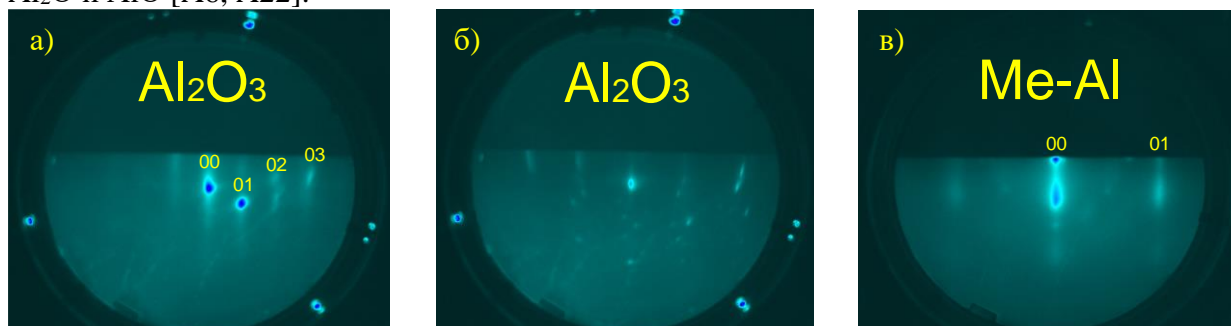


Рисунок 5. Дифракционные картины Al_2O_3 в азимутальном направлении $[10-10]$ – (а), реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности Al_2O_3 – (б), кристаллического Al в направлении $[11-20]$ – (в).

Из полученных ДК определено отношение расстояния между новым рефлексом (01) и рефлексом (00) d_{new} (рисунок 5в) к расстоянию между основными рефлексами сапфира (01) и (00) $d_{Al_2O_3}$ (рисунок 5а), которое составило $d_{new}/d_{Al_2O_3} = 2,89$. Данное соотношение хорошо согласуется с параметрами периодов решетки нереконструированной поверхности Al_2O_3 (0001) и Al (111) в соответствующих азимутальных направлениях. А именно, $(p[10-10]_{Al_2O_3})/(p[11-20]_{Al}) = (a_{Al_2O_3}\sqrt{3}/2)/(a_{Al}/2) = 4,12A/1,43A = 2,88$, где $p[10-10]_{Al_2O_3}$ - период вдоль направления $[10-10]$ сапфира, $p[11-20]_{Al}$ - период вдоль направления $[11-20]$ Al. Изменение азимутального направления с $[10-10]$ на $[11-20]$ для Al связано с разворотом кубической гранецентрированной элементарной ячейки Al на 30° относительно эквивалентной ей гексагональной элементарной ячейки сапфира. Таким образом, появление новых дифракционных рефлексов, наблюдаемых на ДК после нанесения металлического алюминия на поверхность сапфира, объясняется формированием зародышей кристаллического алюминия высокой плотности размером ~ 7 нм (рисунок 4в) [A6, A22].

Химическая инертность реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности сапфира по сравнению с нереконструированной (1×1) объясняется отсутствием большого количества поверхностных дефектов в восстановленных оксидах алюминия за счет высокотемпературного отжига в процессе формирования сверхструктуры $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$. В связи с высокой упорядоченностью реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности сапфира, число энергетически доступных мест для образования первичных зародышей AlN резко сокращается. Таким образом, процесс нитридации замедляется настолько, что получение завершеного слоя кристаллического AlN на реконструированной поверхности сапфира в условиях МЛЭ представляется затруднительным.

Было обнаружено, что в процессе исследования реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности сапфира методом ДБЭО, происходит обратный реконструкционный переход порядок-беспорядок $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ - (1×1) (дифракционная картина на рисунке 5б сменяется на 5а) с последующей нитридацией разупорядоченной поверхности сапфира (1×1) исключительно в области воздействия высокоэнергичного электронного пучка (рисунок 6а) при температуре 800 °С [A8, A15, A17].

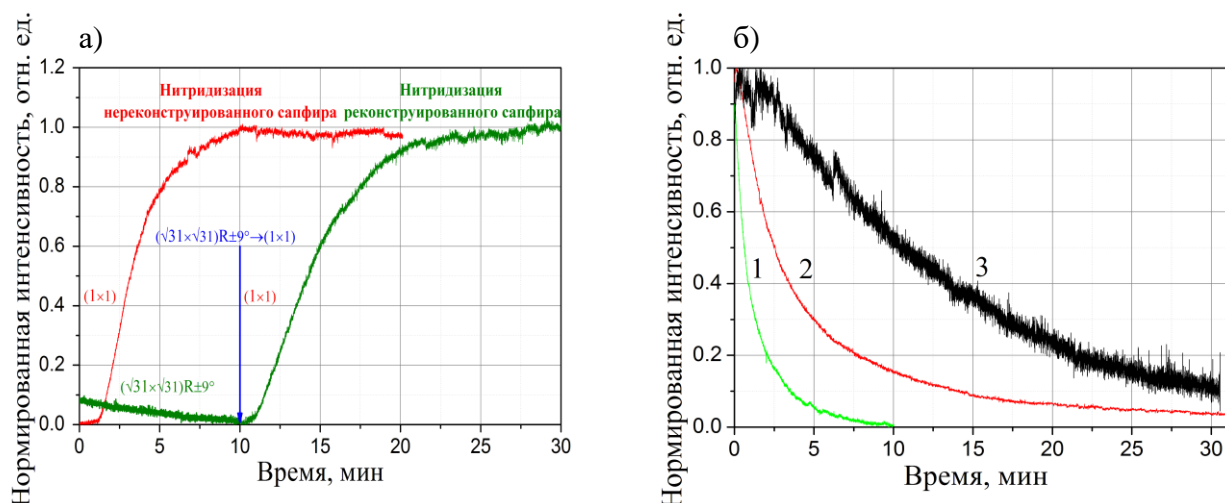


Рисунок 6. Кинетические кривые формирования кристаллического AlN на нереконструированной и реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхностях сапфира при температуре 800 °С (а). Нитридизация реконструированной поверхности началась после реконструкционного перехода $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ} - (1 \times 1)$ исключительно в области непрерывного воздействия электронным пучком (интенсивность катодолюминесценции экрана $I = 245$ отн. ед.). Кинетические кривые интенсивности рефлексов реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхности сапфира, полученные при непрерывном воздействии электронным пучком с различным потоком электронов, характеризуемым интенсивностью катодолюминесценции экрана: $I = 145$ отн. ед. для кривой 3, 195 отн. ед. для кривой 2 и 245 отн. ед. для кривой 1 (б).

Падение интенсивности в первые 10 минут на рисунке 6а обусловлено снижением вклада фоновой интенсивности в интегральную интенсивность от реконструкционных рефлексов, которые исчезают при разрушении сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ и находятся вблизи выбранной области для регистрации будущего рефлекса AlN. Отмечается, что после выключения электронного пучка реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ на поверхности сапфира при 800 °С не восстанавливалась. Для ее восстановления требовалось нагреть подложку до ~ 1150 °С, как было описано ранее.

Высказывалось предположение о возможном влиянии пучка электронов, используемых в методе ДБЭО, на стабильность реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхности сапфира. Для проверки данной гипотезы была выполнена серия экспериментов по воздействию на реконструкцию $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ сапфира электронами с энергией 11 кэВ при температуре 800 °С. На рисунке 6б представлена зависимость интенсивности рефлексов реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхности сапфира от времени при воздействии различными потоками электронов, возбуждающих катодолюминесценцию экрана с интенсивностью $I = 145$ отн. ед. для кривой 3, 195 отн. ед. для кривой 2 и 245 отн. ед. для кривой 1. Поведение интенсивности реконструкционных рефлексов сапфира демонстрирует преобразование исходной реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхности Al_2O_3 в поверхность (1×1) . С ростом потока электронов, скорость реконструкционного перехода $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ} - (1 \times 1)$ сапфира возрастает [А6, А9].

Поскольку было показано, что для успешной нитридизации сапфира требуется нереконструированная поверхность, во всех следующих блоках данной работы исследуется нереконструированная (1×1) поверхность сапфира.

В **четвертой главе** представлены результаты детального *in situ* исследования процесса нитридизации. В **параграфе 4.1** изучено влияние пучка высокоэнергичных электронов (11 кэВ) на процесс нитридизации сапфира (0001) при непрерывном и импульсном воздействии с различным потоком электронов.

С целью исследования радиационных эффектов, возникающих в результате влияния электронов высоких энергий на процесс нитридизации сапфира, были получены

зависимости интенсивности α рефлекса (01) AlN (рисунок 1б) от времени при непрерывном облучении различными потоками высокоэнергетических электронов. Данные зависимости приведены на рисунке 7а. Все кинетические кривые нормировались на максимальное значение интенсивности рефлекса (01) AlN. Рост интенсивности связывается с увеличением числа образовавшихся зародышей AlN. На рисунке 7б приведены кинетические кривые интенсивности рефлекса (01) AlN при импульсном воздействии электронного пучка с фиксированным потоком высокоэнергичных электронов, обеспечивающих одинаковую интенсивность катодолюминесценции экрана $I = 195$ отн. ед.

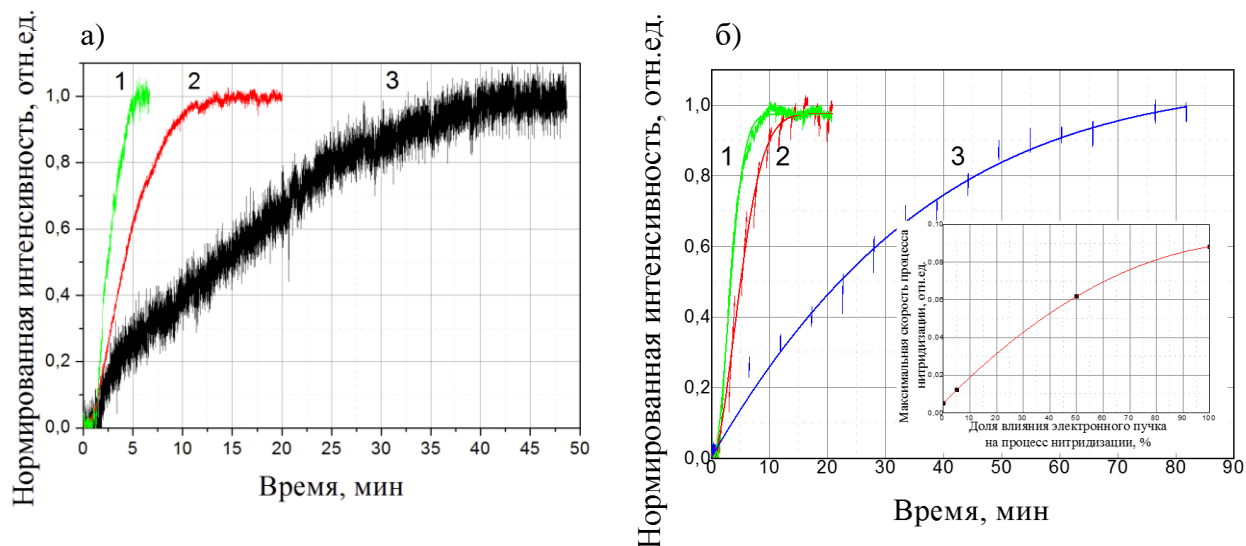


Рисунок 7. Кинетические кривые интенсивности рефлекса (01) AlN, полученные при непрерывном воздействии электронных пучков с различным потоком электронов, характеризуемым следующей интенсивностью катодолюминесценции экрана: $I = 145$ отн. ед. для кривой 3, 195 отн. ед. для кривой 2 и 245 отн. ед. для кривой 1 (а). Зависимость интенсивности рефлексов (01) AlN от времени нитридации (б) при непрерывном (кривая 1) и импульсном воздействии электронов: длительность импульса $t=60$ с при скважности $S=2$ (кривая 2), $t=15$ с и $S=20$ (кривая 3). На вставке к рисунку 7б показана зависимость максимальной скорости процесса нитридации от доли влияния электронного пучка в процентном соотношении от общего времени экспонирования поверхности сапфира в атмосфере аммиака.

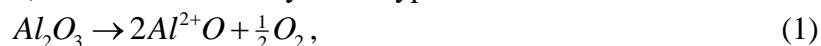
Длительность импульса составляла $t=60$ с при скважности $S=2$ и $t=15$ секунд при $S=20$ [A3, A9, A10]. Для сравнения также показана кинетическая кривая нитридации, полученная при непрерывном воздействии электронного пучка [A12, A13]. Эволюция кинетических кривых нитридации зависит от скважности, количества и длительности высокоэнергичных импульсов электронного пучка, воздействующего на поверхность сапфира.

Для численной оценки влияния пучка электронов высоких энергий определялась максимальная скорость роста интенсивности катодолюминесценции v как отношение изменения интенсивности α рефлекса (01) AlN ко времени τ ($da/d\tau$) на линейном участке кинетических кривых. Согласно рисунку 7а максимальная скорость процесса нитридации увеличивается в 7,5 раз при росте электронного потока - в 1,7 раза. Это свидетельствует о том, что при фиксированных температуре подложки и потоке аммиака, электронный пучок оказывает влияние на скорость процесса нитридации. Оценка максимальной скорости процесса нитридации на рисунке 7б показала, что кинетика нитридации AlN при скважности $S=2$ и длительности импульса 60 с в 5 раз быстрее кинетики при скважности $S=20$ и длительности импульса 15 с [A13]. Таким образом, увеличение времени экспозиции подложки сапфира электронным пучком в процессе нитридации значительно повышает скорость формирования кристаллической фазы AlN.

При непрерывном облучении поверхности сапфира электронами кинетика образования кристаллической фазы AlN была самой быстрой и превышала кинетику нитридации AlN при скважности $S=20$ в семь раз [A3, A18].

Кинетические кривые 2 и 3 на рисунке 7б отражают долю влияния электронного пучка в размере 50% и 5%, соответственно, как отношение суммарного времени экспозиции поверхности сапфира электронным пучком к общему времени экспонирования поверхности сапфира в атмосфере аммиака. Поскольку кинетическая кривая процесса нитридации есть экспериментальная зависимость интенсивности дифракционных рефлексов кристаллического AlN от времени при использовании метода ДБЭО, следовательно, при построении кинетических кривых избежать влияния высокоэнергичных электронов на скорость процесса нитридации невозможно. Однако, зная максимальные скорости нитридации при непрерывном и импульсном облучении электронами, можно оценить максимальную скорость процесса нитридации графическим способом, исключая воздействие электронов высоких энергий. На вставке к рисунку 7б отражена зависимость максимальной скорости процесса нитридации от доли влияния электронного пучка в процентном соотношении от общего времени экспонирования поверхности сапфира в атмосфере аммиака. Точка пересечения кривой аппроксимации с осью ординаты соответствует максимальной скорости процесса нитридации без влияния электронного пучка. Как оказалось, нитридация без влияния пучка почти в 17 раз медленнее, по сравнению с нитридацией при непрерывном облучении электронами. Любопытно, что даже 15-секундное облучение электронами каждые 5 минут повышает скорость процесса нитридации в 2,5 раза. Таким образом, существует значительное влияние электронов на скорость образования кристаллического AlN [A3].

В качестве возможного механизма радиационного воздействия электронного пучка на процесс формирования кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира, предполагается, влияние электронов на концентрацию реагирующих частиц – алюминия и азота. Восстановленное состояние алюминия в AlO-оксиде играет существенную роль в процессе нитридации. Образование AlO-оксидов на поверхности, содержащих реагирующие частицы алюминия, описывается следующим уравнением:



Во время радиационного воздействия первичные неупруго рассеянные электроны инициируют лавинный процесс генерации вторичных электронов в широком диапазоне энергий [A21]. Обратные рассеянные электроны совершают соударения с решеткой, теряя десятки или сотни эВ. В результате каскада процессов неупругого рассеяния электроны могут генерировать электронно-дырочные пары. На поверхности захват дырок ионами кислорода приводит к образованию слабо связанного кислорода O^- (уравнение (2)), который, в свою очередь, может перейти в хемосорбированное состояние O^{Chem} (уравнение (3)). Рекомбинация O^{Chem} приводит к десорбции кислорода в виде молекулы O_2 (уравнение (4)) с последующим образованием поверхностных кислородных вакансий. В этом случае эмиссия частиц с поверхности происходит по механизму электронно-стимулированной десорбции [A3, A6, A16].



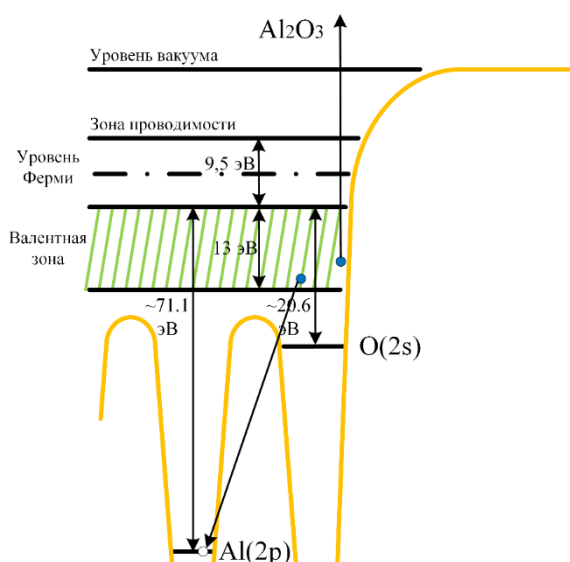


Рисунок 8. Диаграмма энергетических уровней Al_2O_3 , иллюстрирующая КФ-механизм десорбции положительного иона O^+ .

ширину 13 эВ. Переход электрона с 2р уровня кислорода на 2р уровень алюминия может сопровождаться выходом из валентной зоны одного или двух электронов. При потере одного валентного электрона, процесс десорбции кислорода развивается по сценарию уравнений (2-4), а потеряв два или три электрона, ион O^{2-} становится нейтральной частицей O^0 или положительным ионом O^+ и может десорбироваться уже за счет сил кулоновского отталкивания. Поскольку основной вклад в поток десорбирующихся частиц дает анионный компонент, происходит обогащение приповерхностного слоя восстановленным химически активным алюминием. Данные экспериментальные результаты, в том числе, свидетельствуют в пользу модели, представляющей реконструированную $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхность сапфира в виде окислов частично восстановленного алюминия [А6].

Параллельно процессу ЭСД кислорода электроны высоких энергий инициируют процесс дополнительного разложения аммиака на поверхности [А3]. Наличие кислородных вакансий на поверхности способствует закреплению радикалов NH_2^{ads} с последующей термической и/или электронно-стимулированной диссоциацией и десорбцией водорода. Данный процесс может быть описан в рамках кинетической модели электронно-стимулированной десорбции. Атомарный азот, который является конечным продуктом данного процесса диссоциации, химически взаимодействует с восстановленным алюминием до образования AlN.

Для подтверждения модели электронно-стимулированной десорбции водорода был проведен эксперимент по импульсному облучению подложки сапфира высокоэнергичными электронами с энергией 11 кэВ с целью регистрации изменения остаточного давления водорода в ростовой камере с помощью масс-спектрометра RGA 200 (рисунок 9).

Процесс электронно-стимулированной десорбции кислорода может быть описан в рамках Оже-нейтрализационной модели, предложенной Кнотеком и Фейбельманом (КФ-модель). Электронная энергетическая структура сапфира типична для ионных кристаллов. Дно зоны проводимости образовано 3s состояниями алюминия. На рисунке 8 схематично изображен процесс десорбции кислорода с поверхности Al_2O_3 , для которого выполняются все критерии механизма Оже-нейтрализации. Верхний заполненный 2р уровень Al ионизуется высокоэнергичным электроном, в результате образуется дырка. Заполнение образовавшейся дырки возможно только за счет межатомного Оже-процесса, поскольку своих свободных электронов у алюминия нет, а валентная зона сапфира образована в основном 2р состояниями кислорода и имеет

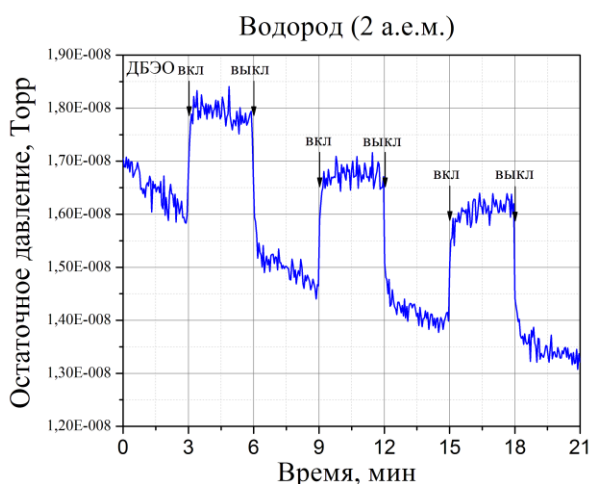


Рисунок 9. Зависимость изменения остаточного давления водорода в ростовой камере от времени при импульсном облучении подложки сапфира пучком электронов с энергией 11 кэВ. Длительность импульса 3 мин, скважность 2.

Длительность импульса составляла 3 минуты при скважности 2. Стрелками обозначен момент включения (ДБЭО вкл) и момент отключения (ДБЭО выкл) электронного пучка. Увеличение остаточного давления водорода в ростовой камере в процессе облучения электронным пучком подложки сапфира свидетельствует об электронно-стимулированной десорбции водорода с поверхности [А6].

Таким образом, скорость образования кристаллической фазы AlN под действием высокоэнергичного электронного пучка может увеличиваться до 17 раз в основном за счет параллельного протекания двух процессов - электронно-стимулированной десорбции кислорода и электронно-стимулированной диссоциации радикалов аммиака, которые увеличивают концентрацию химически активного алюминия и азота, соответственно.

В параграфе 4.2 методом дифракции быстрых электронов на отражение исследована химическая кинетика начальной стадии формирования AlN на нереконструированной поверхности (0001) Al₂O₃ в процессе нитридизации и получены кинетические кривые интенсивности рефлекса (01) AlN как функции времени в зависимости от температуры подложки [А4] (рисунок 10а) и потока аммиака (рисунок 10б) [А2].

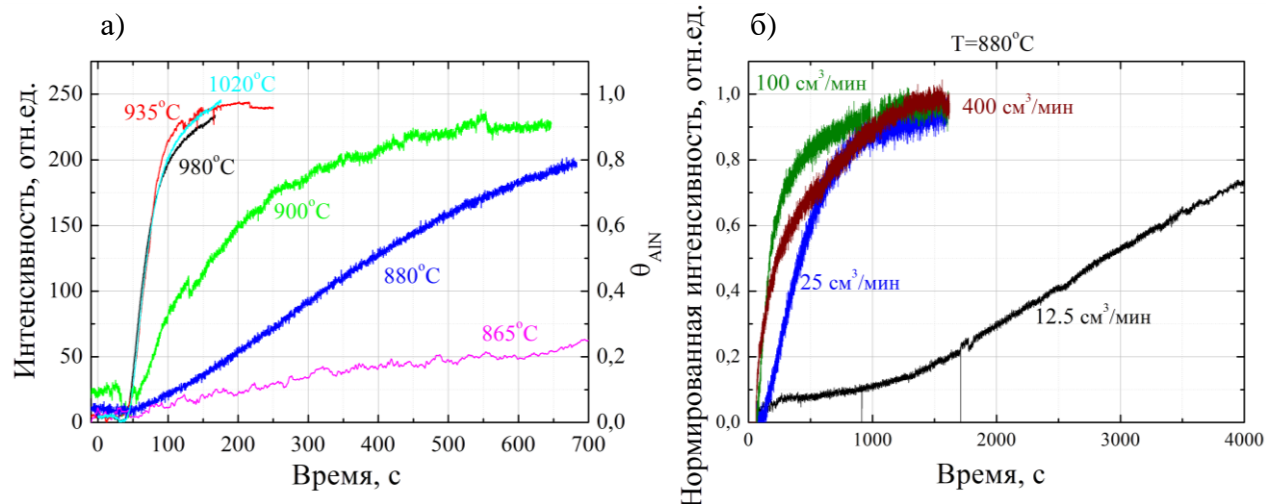


Рисунок 10. Эволюция интенсивности рефлекса (01) AlN в широком диапазоне температур при фиксированном потоке аммиака 25 норм. см³/мин (а). Образование кристаллического AlN при разных потоках аммиака и фиксированной температуре подложки 880 °С: экспериментальные кинетические кривые (б).

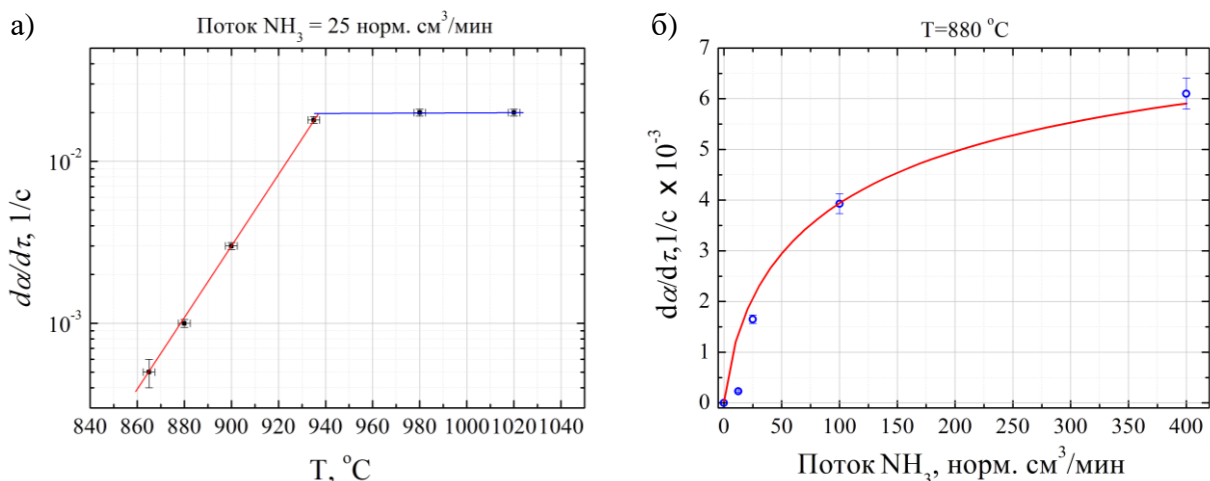
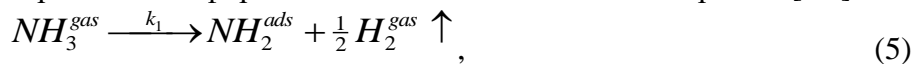


Рисунок 11. Температурная зависимость максимальной скорости ($d\alpha/d\tau$) превращения поверхностного слоя Al_2O_3 в кристаллический AlN (а). (б) Максимальная скорость формирования AlN как функция потока аммиака: точки на кривой - экспериментальные данные, сплошная линия - кривая, рассчитанная по кинетической схеме, представленной в работе (приведена ниже).

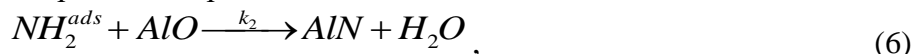
Из кинетических кривых на линейном участке была определена максимальная скорость ($d\alpha/d\tau$) формирования кристаллической фазы AlN для каждой температуры, и данная зависимость показана на рисунке 11а. Обнаружены две области с различным характером скорости формирования AlN : сильная температурная зависимость при сравнительно низких температурах ($T < 940^\circ C$) и слабая температурная зависимость в области более высоких температур ($T > 940^\circ C$) [A2]. Максимальная скорость образования AlN ($d\alpha/d\tau$) как функция потока аммиака показана на рисунке 11б (см. экспериментальные точки). Зависимость скорости нитридации от давления аммиака явно демонстрирует нелинейное поведение, и может быть аппроксимирована корневой зависимостью [A2].

В параграфе 4.2.1 описывается кинетика поверхностных реакций в области низких температур ($T < 940^\circ C$). Образование продукта реакций AlN из реагентов Al_2O_3 и NH_3 является результатом последовательных химических реакций на поверхности. Каждый этап превращения Al_2O_3 в AlN требует преодоления некоторого энергетического барьера, который служит причиной сильной температурной зависимости, наблюдаемой в эксперименте в интервале температур $< 940^\circ C$.

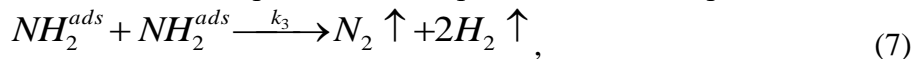
Нитридизация является сложным многостадийным процессом, и механизм образования AlN может быть представлен в виде следующих химических реакций. Сначала катионы алюминия Al^{3+} в верхнем поверхностном слое Al_2O_3 частично восстанавливаются до степени окисления Al^{2+} (то есть до образования $Al^{2+}O$) из-за десорбции кислорода в процессе предварительного отжига подложек (уравнение 1)). Эта реакция частичного восстановления катионов поверхностного алюминия была предложена Френчем и Соморжаем для объяснения образования поверхностной реконструкции сапфира [18]. После подачи аммиака в ростовую камеру происходит адсорбция молекул на поверхности сапфира в виде диссоциативной хемосорбции [A4]:



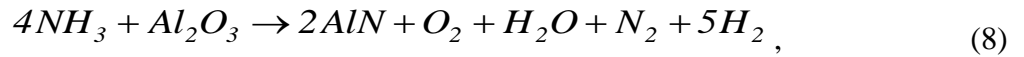
Далее протекает следующая реакция образования AlN [A7]:



Также учитывается разложение аммиака и рекомбинация радикалов на поверхности:



Ниже представлена валовая реакция процесса нитридации в рамках закона сохранения вещества. Количество атомов в левой и правой части реакции сохраняется [A2].



В рамках приближения среднего поля записаны следующие кинетические уравнения для поверхностных концентраций $[NH_2^{ads}]$, $[AlO]$, $[AlN]$. Уравнение 9 характеризует изменение концентрации адсорбированного аммиака (NH_2^{ads}) на поверхности за время t , P — давление аммиака. Уравнение 10 определяет изменение концентрации восстановленного алюминия AlO на поверхности, знак минус свидетельствует об уменьшении концентрации AlO на поверхности с течением времени [A4]. Уравнение 11 описывает скорость формирования кристаллического AlN :

$$\frac{d[NH_2^{ads}]}{dt} = k_1 \cdot P \cdot (1 - [NH_2^{ads}]) - k_2 \cdot [NH_2^{ads}] \cdot [AlO] - k_3 \cdot [NH_2^{ads}]^2, \quad (9)$$

$$\frac{d[AlO]}{dt} = -k_2 \cdot [NH_2^{ads}] \cdot [AlO], \quad (10)$$

$$\frac{d[AlN]}{dt} = k_3 \cdot [NH_2^{ads}]^2, \quad (11)$$

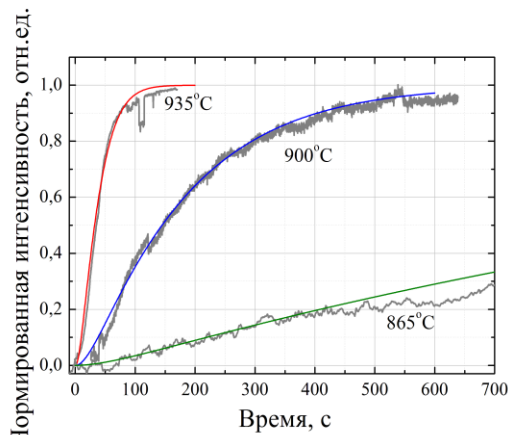


Рисунок 12. Эволюция интенсивности рефлекса (01) AlN для температур $T < 940^\circ C$. Ломаные кривые — экспериментальные кинетические кривые, гладкие кривые рассчитаны в рамках представленной кинетической схемы численной подгонкой.

для температур $T < 940^\circ C$ и хорошо согласуется с экспериментальными кривыми, если кинетические константы k_i принимают следующие значения [A2, A4, A14]:

$$k_1 = 6 \cdot 10^4 \cdot \exp(-1.5 \text{ эВ} / kT); k_2 = 7 \cdot 10^{19} \cdot \exp(-5.3 \text{ эВ} / kT); k_3 = 3 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-4.0 \text{ эВ} / kT), [\text{с}^{-1}]$$

Отмечается, что данные константы не соответствуют элементарным химическим реакциям на поверхности, поскольку каждая из предложенных реакций представляет собой сложный многоступенчатый процесс.

В параграфе 4.2.2 описывается процесс формирования AlN на поверхности сапфира при высоких температурах ($T > 940^\circ C$) в рамках поверхностного фазового перехода [A4]. В данном температурном диапазоне скорость образования AlN слабо зависит от температуры (см. рисунок 11а), следовательно, химические реакции не лимитируют процесс формирования кристаллического AlN . В этом случае выделение кристаллической фазы AlN ограничивается поверхностным фазовым переходом (ФП) в решеточном газе. Для объяснения процесса формирования кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира рассматривается система взаимодействующих частиц — атомов азота, выступающих в роли адсорбата, и атомов алюминия, выступающих в роли адсорбента. В статистической физике система взаимодействующих частиц, расположенных в

Протекание каждой реакции происходит с определенной вероятностью, значение которой определяют кинетические константы k_i . В результате численного решения дифференциальных уравнений (9-11) были определены предэкспоненциальные факторы k_0 , характеризующие частоту столкновения частиц, и активационные барьеры E_{act} кинетических констант k_i (уравнение 12) [A2]. Учитывается, что электронный пучок в методе ДБЭО, повышающий скорость процесса нитридации, влияет только на концентрации поверхностных реагирующих частиц за счет электронно-стимулированной десорбции кислорода и разложения аммиака. Кинетические константы реакций останутся без изменений.

$$k_i = k_0 \cdot e^{\frac{-E_{act}}{k_B T}}, \quad i=1,2,3, \quad (12)$$

Численное решение уравнений (9-11) отражено в виде расчетных кривых на рисунке 12

периодическом массиве эквивалентных элементарных ячеек, называется решеточным газом. Адсорбционному слою соответствует двумерная модель решеточного газа, являющаяся одной из классических моделей статистической физики.

В рамках модели решеточного газа латеральные взаимодействия между адсорбированными частицами рассматриваются как параметры. В зависимости от количества используемых параметров латерального взаимодействия поверхностный фазовый переход может быть описан изотермой ФП в решеточном газе. Широко распространенные модели мономолекулярной адсорбции, такие как изотермы Ленгмюра не учитывает взаимодействие соседних адсорбированных компонентов между собой, а изотермы Ван-дер-Ваальса, как, например, однопараметрическая изотерма Фаулера-Гуггенхайма (ФГ), учитывающая параметр межмолекулярного взаимодействия соседних компонентов, не может описать фазовый переход для случая латерального отталкивающего взаимодействия. Между тем, как правило, парное взаимодействие между идентичными частицами, как в случае хемосорбированных атомов азота, носит отталкивающий характер. Используя аналогию с уравнением Ван-дер-Ваальса, было разработано трехпараметрическое уравнение, учитывающее три параметра латерального взаимодействия: E_i - энергию парного латерального отталкивания соседних заполненных ячеек решеточного газа, U - энергию стабилизации, выделяющуюся при образовании заполненной ячейки, и V - энергию, затраченную на создание промежуточной метастабильной ячейки решеточного газа (уравнение 13) [A2, A4, A24]:

$$\frac{\mu + \varepsilon}{k_B T} = \ln \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right] + \left[\frac{E_i \theta}{k_B T} - \frac{U/k_B T}{1 + \exp[(V - U\theta)/k_B T]} \right]. \quad (13)$$

где μ - химический потенциал ячейки решеточного газа AlN; θ - степень заполнения поверхности ячейками AlN (или степень покрытия, введенная ранее); ε - энергия взаимодействия заполненных ячеек с подложкой; U , V , E_i - параметры латерального взаимодействия соседних заполненных ячеек решеточного газа; k_B - константа Больцмана.

Трехпараметрическое уравнение является неявной функцией θ от аргумента $(\mu + \varepsilon)/k_B T$, аргумент рассматривается в пределах от -5 до $+5$, чтобы степень превращения θ изменялась от 0 до 1. Увеличение аргумента связано с ростом энтропийной части химического потенциала μ по мере накопления на поверхности заполненных ячеек AlN.

Экспериментальная кинетическая кривая, полученная при $T_{\text{эксп}} = 1020^\circ\text{C}$ и изображенная на рисунке 13 демонстрирует S-образный характер (она выглядит как кривые на рисунках 10а и 10б), поэтому на начальном участке кинетической кривой скорость накопления зародышей кристаллической фазы AlN экспоненциально увеличивается со временем. С другой стороны, химический потенциал отдельной ячейки решеточного газа AlN пропорционален логарифму концентрации ячеек решеточного газа AlN ($\mu \sim \ln(\theta_{\text{AlN}})$), и, следовательно, химический потенциал ячейки решеточного газа AlN на поверхности пропорционален времени ($d\mu \sim d\tau$). Экспериментальная кинетическая кривая (рисунок 13) образования ячеек решеточного газа AlN фактически является зависимостью поверхностной концентрации ячеек решеточного газа AlN от химического потенциала μ , поэтому кривая на рисунке 13 представляет собой изотерму фазового перехода.

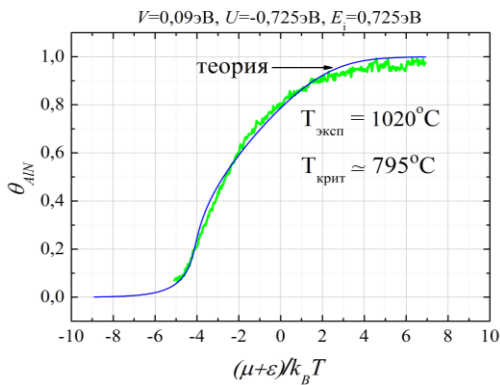


Рисунок 13. Сравнение рассчитанной трехпараметрической изотермы (гладкая) и экспериментальной кривой (ломаная).

конденсированной фазой [A2].

В параграфе 4.3 описывается процесс определения критерия степени завершенности нитридации для начала роста буферного слоя AlN с учетом радиационного воздействия пучка электронов.

Применив ускоряющий коэффициент, который определяется используемым током эмиссии первичного пучка электронов, согласно методике, изложенной в работе [A3], был произведен пересчет значений по временной шкале для кинетической кривой нитридации. Для данного эксперимента коэффициент ускорения составил 10. Такая процедура позволила учесть радиационные эффекты при воздействии высокоэнергичных электронов на скорость формирования AlN. В результате была получена достоверная кинетическая кривая процесса нитридации (рисунок 14) и исследовано влияние этапов завершенности данного процесса на рост буферного слоя AlN.

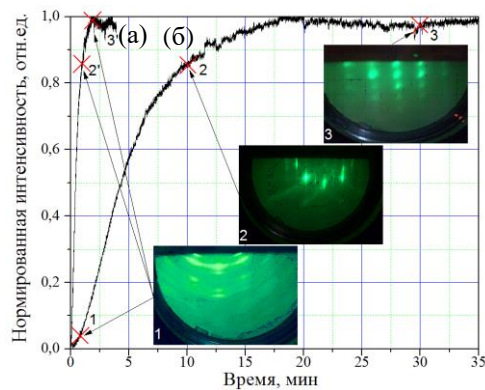


Рисунок 14. Начало процесса формирования буферного слоя AlN на разных стадиях завершенности процесса нитридации.

Представлены кинетические кривые (а) до и (б) после перенормировки с учётом ускоряющего коэффициента влияния пучка.

что в последствии приводит к росту поликристалла.

Для сравнения, точками 2' и 3' на кинетической кривой отмечены стадии завершенности нитридации до её перенормировки с учётом радиационных эффектов влияния пучка. В этом случае, если выбор стадии завершенности нитридации осуществлять, ориентируясь на кинетическую кривую без её перенормировки с учётом

Хорошее согласие (рисунок 13) рассчитанной изотермы с экспериментальной кривой при температуре $T_{\text{эксп}} = 1020^\circ\text{C}$ найдено путем численной подгонки для следующих параметров латерального взаимодействия: $E_i = 0,725\text{эВ}$, $U = -0,725\text{эВ}$, $V = 0,09\text{эВ}$ [A4, A14, A25]. Как видно из уравнения (13), эффективное притяжение резко возрастает с увеличением покрытия θ . Критическая температура $T_{\text{крит}} = 795^\circ\text{C}$ определяется параметрами латерального взаимодействия. Экспериментальный диапазон температур выше $T_{\text{крит}}$, следовательно, наблюдаемый фазовый переход является непрерывным фазовым переходом, то есть без межфазной границы между решеточным газом и

На экспериментальных кинетических кривых процесса нитридации сапфира до и после перенормировки с учетом влияния пучка электронов, было выбрано несколько точек (рисунок 14), с которых начиналось зарождение буферного слоя. Если рост AlN начинать на нитризованной поверхности сапфира в точке 3, соответствующей длительной нитридации, образуется 3D AlN с высокой плотностью инверсионных доменов. В случае выбора начальной точки 2, соответствующей ~85% завершенности формирования кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира, при росте буферного слоя AlN формируется двумерная пленка с гладкой морфологией поверхности и металлической полярностью, о чем свидетельствует отражательная ДК и реконструкция (2×2). Эпитаксиальный рост AlN в точке 1, соответствующей нитризованной / слабо нитризованной поверхности сапфира, характеризуется огрублением поверхности,

ускоряющего коэффициента, то во всех случаях рост плёнки AlN приводит к поликристаллической структуре (рисунок 14).

В заключительной **пятой главе** представлены результаты *ex situ* исследования зародышевого и буферного слоя AlN. В **параграфе 5.1** для получения информации о толщине зародышевого слоя AlN для случая ~85% степени завершённости процесса нитридации, соответствующей точке 2 кинетической кривой на рисунке 14, нитридованный образец исследовался методом РФЭС. Регистрировалось изменение химического состава поверхности Al₂O₃ до и спустя 10 мин после нитридации при 880°C в аммиаке 25 норм. см³/мин. На рисунке 15 показаны спектры исходной и нитридованной поверхностей (0001) Al₂O₃. На вставке рисунка 15 отчетливо видно появление пика атома азота N1s после нитридации [A4]. Толщина зародышевого слоя AlN, сформированного в результате нитридации, оценивалась из соотношения интенсивностей N1s пика атома азота буферного слоя AlN и зародышевого слоя AlN на Al₂O₃ и составила ~2,5 Å или ~1 МС [A5, A23].

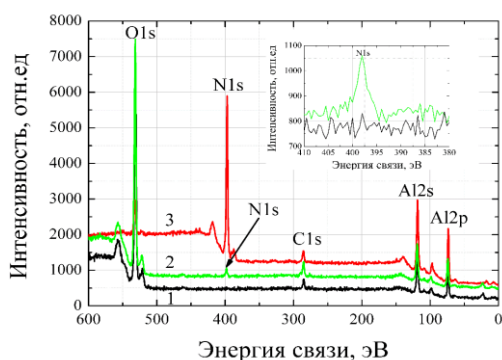


Рисунок 15. РФЭС-спектры образцов: 1 – исходная поверхность (0001) Al₂O₃, 2 – нитридованная поверхность (0001) Al₂O₃, 3 – поверхность буферного слоя (0001) AlN. На вставке изображены спектры исходной (1) и нитридованной (2) поверхностей Al₂O₃ в области пика N1s [A4].

плотностью инверсионных доменов (рисунок 16а) [A5, A17]. Буферные слои AlN, выращенные на не нитридованной подложке сапфира или в точках 1,2,3' кинетической кривой нитридации рисунка 14, имеют поликристаллическую структуру (рисунок 16в).

Кристаллическое совершенство слоев определялось из измерений полной ширины на половине высоты пика (FWHM - *full width at half maximum*) по кривым качания рентгеновской дифракции (таблица 1). Измерялись FWHM кососимметричного рефлекса (10-13) (*skew-geometry*), которая чувствительна к смещениям на различные углы в плоскости образца и относительно входящего пучка, в частности, из-за наличия вертикальных краевых и смешанного типа дислокаций (ρ_{edge}), и ширина симметричного рефлекса (0002), отражающего микро-разориентации плоскостей (0001) из-за дефектов, в основном, вертикальных винтовых дислокаций (ρ_{screw}) [A5, A19, A23]. Плотность дислокаций рассчитывалась по формуле хаотически распределенных дислокаций.

Таблица 1 Кристаллическое совершенство и плотность дислокаций в буферном слое AlN.

Глубокая нитридация (точка 3 на кинетической кривой рисунка 14)		Оптимальная нитридация (точка 2 на кинетической кривой рисунка 14)	
FWHM (0002)	1029 угл. с	FWHM (0002)	422 угл. с
ρ_{screw}	$2,30 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$	ρ_{screw}	$0,39 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$
FWHM (10-13)	1507 угл. с	FWHM (10-13)	874 угл. с
ρ_{edge}	$11,30 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$	ρ_{edge}	$3,82 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$

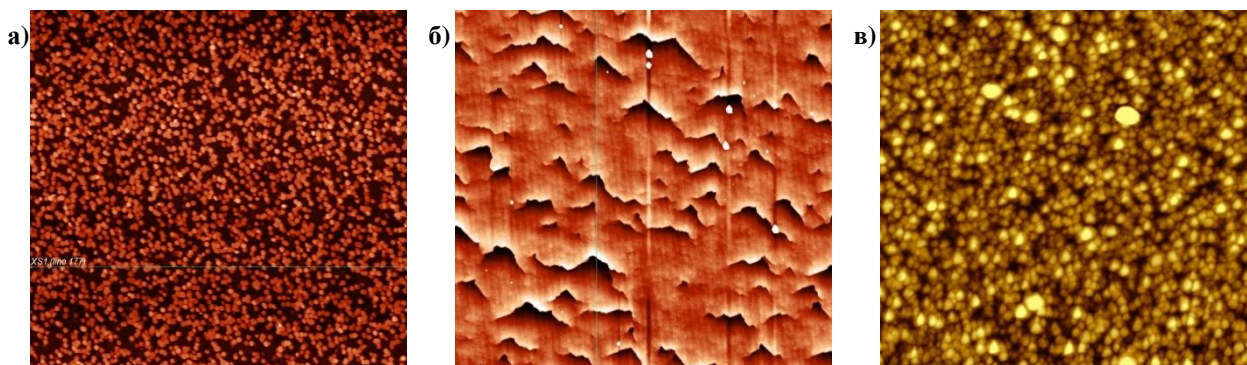


Рисунок 16. АСМ изображения 15×15 мкм² выращенных плёнок AlN (1 мкм) на глубоко нитридизованной поверхности сапфира, соответствующей точке 3 кинетической кривой нитридации (а), со степенью завершённости процесса нитридации в точке 2 кинетической кривой (б) и не нитридизованной подложке сапфира или в точках 1,2',3' кинетической кривой нитридации (в). Высота по шкале Z составила 110 нм для рисунка (а), 10 нм для (б), 65 нм для (в). Высота инверсионных доменов на поверхности пленки (а) составила ~40 нм, на изображении поверхности (б) инверсионные домены отсутствуют, шероховатость поверхности составила ~0,5 нм.

На основании отработанной технологии нитридации сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии и процесса формирования буферного слоя AlN с гладкой морфологией поверхности на предварительно монослойно нитридизованной поверхности сапфира были реализованы транзисторные гетероэпитаксиальные структуры. Также данная последовательность зародышевого и буферного слоев AlN на подложке сапфира использовалась при росте ГЭС для матричных фотоприёмных устройств (МФПУ) с засветкой со стороны подложки, чувствительных в УФ-области спектра, и отражена в технических условиях «Структуры гетероэпитаксиальные соединений галлия-алюминия-азота» ТУ 24.66.43.151-012-03533808-2017.

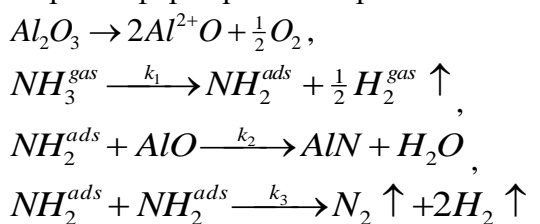
В заключении приводятся основные результаты работы:

1. Установлено, что нитридация сапфира проходит успешно исключительно на нереконструированной (1×1) поверхности и приводит к образованию кристаллического AlN. Однако, если нитридации сапфира предшествует высокотемпературный отжиг (1150°C), приводящий к реконструкции поверхности сапфира с образованием сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$, кристаллическая фаза AlN на поверхности сапфира не формируется.

2. Выявлен радиационный эффект влияния высокоэнергичного электронного пучка с энергией 11 кэВ на стабильность реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности сапфира. Установлено, что электронный пучок стимулирует реконструкционный переход от химически инертной в потоке аммиака сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ сапфира в структуру (1×1) с последующей нитридацией поверхности. Радиационное воздействие обусловлено электронно-стимулированной десорбцией кислорода с поверхности сапфира с формированием кислородных вакансий, являющихся потенциальными энергетически доступными центрами образования первичных зародышей кристаллической фазы AlN.

3. Выявлен радиационный эффект влияния высокоэнергичного электронного пучка с энергией 11 кэВ на скорость процесса нитридации нереконструированной поверхности сапфира (0001). Установлено, что электронный пучок увеличивает скорость формирования кристаллической фазы AlN на нереконструированной поверхности сапфира до 17 раз. Радиационное воздействие обусловлено увеличением концентраций атомов активного Al и N на поверхности сапфира, вызванным электронно-стимулированной десорбцией атомов кислорода по механизму Кнотка-Фейбельмана и электронно-стимулированным разложением радикалов аммиака с последующей десорбцией атомов водорода по кинетическому механизму ЭСД.

4. Предложена физико-химическая модель, описывающая формирование двумерного слоя AlN на поверхности (0001) сапфира в результате нитридации в зависимости от потока аммиака и температуры подложки с учетом радиационного воздействия высокоэнергичного электронного пучка. Процесс нитридации поверхности сапфира описан в рамках кинетической модели химических реакций, лимитирующих скорость формирования кристаллической фазы AlN для температур <940°C:



Экспериментально определенные скорости образования AlN как функции от температуры подложки и давления аммиака успешно описываются набором кинетических уравнений. Рассчитанная максимальная скорость процесса нитридации хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Установлено, что для температур >940°C скорость образования AlN слабо зависит от температуры. При данных температурах процесс описывается как фазовый переход в рамках модели решеточного газа.

5. Установлено, что нитридация сапфира с формированием на его поверхности ~1 МС AlN обеспечивает последующий рост буферного слоя AlN с более гладкой поверхностью и лучшим кристаллическим совершенством по сравнению с более длительной нитридацией сапфира. Увеличение времени нитридации приводит к формированию большего числа отклоненных зародышей AlN и увеличению количества инверсионных доменов. Также в работе продемонстрировано насколько искаженные результаты могут быть получены при определении степени завершенности процесса нитридации сапфира, без учёта радиационных эффектов влияния электронного пучка на сам процесс.

Публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемые международными системами цитирования:

- [A1] Милахин Д. С., Малин Т. В., Мансуров В. Г., Галицын Ю. Г., Журавлев К. С. Нитридация нереконструированной и реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R±9° поверхности (0001) сапфира в потоке аммиака // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, №.7. – СС. 925-931. DOI: 10.1134/S1063782615070180
- [A2] Milakhin D. S., Malin T. V., Mansurov V. G., Galitsyn Y. G., Zhuravlev K. S. Chemical kinetics and thermodynamics of the AlN crystalline phase formation on sapphire substrate in ammonia MBE // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Vol. 133, No.2. – PP. 1099-1107. DOI: 10.1007/s10973-018-7116-z
- [A3] Milakhin D. S., Malin T. V., Mansurov V. G., Galitsyn Y. G., Zhuravlev K. S. Electron-Stimulated Aluminum Nitride Crystalline Phase Formation on the Sapphire Surface // Physica Status Solidi (B). – 2019. – Vol. 256, No.6. – PP. 1800516(1-5). DOI: 10.1002/pssb.201800516
- [A4] Мансуров В. Г., Галицын Ю. Г., Михайлов Ю. И., Малин Т. В., Милахин Д. С., Журавлев К. С. Физико-химические аспекты формирования кристаллического слоя AlN на поверхности (0001)Al₂O₃ // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27. – СС. 317-322. DOI: 10.15372/KhUR2019140
- [A5] Milakhin D. S., Malin T. V., Mansurov V. G., Galitsyn Y. G., Zhuravlev K. S. Optimal Stage Determination of Sapphire Nitridation Process Completion under High-Energy Electron Beam Influence // 21st International conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM 2020, IEEE Xplore. – 2020. – Vol. 1. – P. 14-18. DOI: 10.1109/EDM49804.2020.9153543
- [A6] Milakhin D. S., Malin T. V., Mansurov V. G., Galitsyn Yu. G., Kozhukhov A. S., Utkin D. E. and Zhuravlev K. S. Peculiarities of the AlN crystalline phase formation in a result of the

electron-stimulated reconstruction transition ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ -(1 \times 1) // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 541C. – P. 148548. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148548

Тезисы докладов:

- [A7] Физико-химические процессы при взаимодействии NH₃ с поверхностью (0001) Al₂O₃ / Милахин Д.С., Журавлев К.С. / XV Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике / Санкт-Петербург, Россия, 2013. – с. 10.
- [A8] Кинетика нитридации нереконструированной и реконструированной поверхности (0001) Al₂O₃ в потоке аммиака при МЛЭ / Милахин Д.С., Малин Т.В., Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Журавлев К.С., / Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ - 20) / Ижевск, Россия, 2014. – с. 410.
- [A9] Влияние электронного пучка на процесс нитридации сапфира / Милахин Д.С., Малин Т.В., Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Журавлев К.С. / Международная научная студенческая конференция (МНСК-2015) / Новосибирск, Россия, 2015. – с. 67.
- [A10] Исследование кинетики нитридации сапфира с учетом влияния электронного пучка / Милахин Д.С., Малин Т.В., Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Журавлев К.С. / Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ - 21) / Омск, Россия, 2015. – с. 400.
- [A11] Nitridation of unreconstructed and reconstructed surface (0001) of sapphire in a flux of ammonia/ Milakhin D.S., Zhuravlev K.S. / Городская научно-практическая конференция аспирантов и магистрантов «Progress through Innovations» / Новосибирск, Россия, 2015. – сс. 101-102.
- [A12] Peculiarities of sapphire nitridation under the influence of high-energy electron beam/ Milakhin D.S. / 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG5) / Bologna, Italy, 2015.
- [A13] Peculiarities of sapphire nitridation under the influence of a high-energy electron beam / Milakhin D.S., Zhuravlev K.S. / Городская научно-практическая конференция аспирантов и магистрантов «Progress through Innovations» / Новосибирск, Россия, 2016. – сс. 90-91.
- [A14] Chemical kinetics and thermodynamics of the AlN crystalline phase formation on sapphire substrate in ammonia MBE / Milakhin D.S., Malin T.V., Mansurov V.G., Galitsyn Yu.G., Zhuravlev K.S. / XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT– 2017) / Novosibirsk, Russia, 2017. – p. 102.
- [A15] Electron beam induced reconstruction transition and nitridation of sapphire / Milakhin D.S., Malin T.V., Mansurov V.G., Galitsyn Yu.G., Zhuravlev K.S. / 2017 Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures" / Sendai, Japan, 2017. – p. 55.
- [A16] Механизм ускорения нитридации сапфира быстрыми электронами / Милахин Д.С., Малин Т.В., Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Журавлев К.С. / XIII Российская конференция по физике полупроводников / Екатеринбург, Россия, 2017. – с. 103.
- [A17] Electron beam induced reconstruction transition and nitridation of sapphire / Milakhin D.S., Malin T.V., Mansurov V.G., Galitsyn Yu.G., Zhuravlev K.S. / 19th European Workshop on Molecular Beam Epitaxy / Korobitsyno, Saint-Petersburg, Russia, 2017. – p. 103.
- [A18] Influence of the electron beam on the initial stage of AlN formation in ammonia MBE / D. S. Milakhin, T. V. Malin, V. G. Mansurov, Yu. G. Galitsyn, K. S. Zhuravlev / ICNS 12 - 12th International Conference on Nitride Semiconductors / Strasbourg, France, 2017.
- [A19] Определение корректного времени нитридации сапфира с учетом влияния электронного пучка/ Милахин Д.С., Малин Т.В., Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Журавлев К.С. / Нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы/ Москва, Россия, 2017. – с. 32.
- [A20] Электронно-стимулированное формирование кристаллической фазы AlN на реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности сапфира / Милахин Д.С., Малин Т.В., Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Кожухов А.С., Журавлев К.С. / VIII Международная

научная конференция "Актуальные проблемы физики твердого тела" (ФТТ-2018) / Минск, Беларусь, 2018.

[A21] Electron-stimulated III-nitride crystalline phase formation on the sapphire surface in ammonia MBE/ Milakhin D.S., Malin T.V., Mansurov V.G., Galitsyn Yu.G., Zhuravlev K.S. / 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2018) / Corum, Montpellier, France, 2018. – p. 23.

[A22] Electron-stimulated formation of the AlN crystalline structure on the reconstructed ($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ sapphire surface / Milakhin D.S., Malin T.V., Mansurov V.G., Galitsyn Yu.G., Kozhukhov A.S. and Zhuravlev K.S. / The 20th European Workshop on Molecular Beam Epitaxy - EuroMBE 2019 / Lenggries, Germany, 2019. – pp. 62-63.

[A23] Optimal Stage Determination of Sapphire Nitridation Process Completion under High-Energy Electron Beam Influence / Milakhin D.S., Malin T.V., Mansurov V.G., Galitsyn Yu.G., Zhuravlev K.S. / XXI International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices – EDM 2020 / Altai, Erlagol, Russia, 2020.

[A24] Анализ фазового перехода AlN на поверхности сапфира в рамках универсальной модели 2D решеточного газа в условиях МЛЭ / Милахин Д.С., Журавлев К.С. / XXII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике / Санкт-Петербург, Россия, 2020. – с. 22.

[A25] Универсальная модель 2D решеточного газа для описания процесса нитридации сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии / Милахин Д.С., Мансуров В.Г., Журавлев К.С. / Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ 2020) / Новосибирск, Россия, 2020. – сс. 135-139.

Список используемых источников

[1] Akasaki I. Nobel Lecture: Fascinated journeys into blue light //Reviews of Modern Physics. 2015. Vol. 87. P. 1119.

[2] Amano H. Nobel Lecture: Growth of GaN on sapphire via low-temperature deposited buffer layer and realization of p-type GaN by Mg doping followed by low-energy electron beam irradiation //Reviews of Modern Physics. 2015. Vol. 87. P. 1133.

[3] Nakamura S. Nobel Lecture: Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes //Reviews of Modern Physics. 2015. Vol. 87. P. 1139.

[4] Davydov V. Yu. et al. Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap //Physica Status Solidi B. 2002. Vol. 229, no. 3. PP. R1-R3.

[5] Fang D. Q. et al. Band gap engineering of GaN nanowires by surface functionalization //Applied Physics Letters. 2009. Vol. 94, no. 7. PP. 073116-1-3.

[6] Feneberg M. et al. High-excitation and high-resolution photoluminescence spectra of bulk AlN //Physical Review B. 2010. Vol. 82, no. 7. PP. 075208-1-8.

[7] Taniyasu Y. et al. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210-nanometres //Nature. 2006. Vol. 441, no. 7091. PP. 325–328.

[8] Ferreyra R. A et al. Group III Nitrides. In: Kasap S., Capper P. (eds) //Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer, Cham. 2017. Vol. Part D, no. 31. PP. 743–827.

[9] Ananta R. Acharya. Group III – Nitride Semiconductors: Preeminent Materials for Modern Electronic and Optoelectronic Applications //The Himalayan Physics. 2013. Vol. 4, no.4. PP. 22–26.

[10] Freeman C. L. et al. Graphitic Nanofilms as Precursors to Wurtzite Films: Theory //Physical Review Letters. 2006. Vol. 96, no. 6. PP. 066102–1–4.

[11] Şahin H. et al. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations //Physical Review B. 2009. Vol. 80, no.15. PP. 155453-1–12.

[12] Ivanovskii A. L. Graphene-based and graphene-like materials //Russian Chemical Reviews. 2012. Vol. 81, no. 7. PP. 571–605.

- [13] Solano C. J. F. et al. Buckling in Wurtzite-Like AlN Nanostructures and Crystals: Why Nano can be Different //Computer Modeling in Engineering & Sciences. 2008. Vol. 24, no. 2. PP. 143–156.
- [14] Houssa M. et al. Can silicon behave like graphene? A first-principles study //Applied Physics Letters. 2010. Vol. 97, no. 11. PP. 112106–1–3.
- [15] Mansurov V. et al. Graphene-like AlN layer formation on (111)Si surface by ammonia molecular beam epitaxy //Journal of Crystal Growth. 2015. Vol. 428. PP. 93–97.
- [16] Mansurov V. G. et al. Van der Waals and Graphene-Like Layers of Silicon Nitride and Aluminum Nitride //2D Materials, Chatchawal Wongchoosuk and Yotsarayuth Seekaew, IntechOpen. 2018. Chapter. PP. 1–19.
- [17] Holmes M. J. et al. Single Photons from a Hot Solid-State Emitter at 350 K //ACS Photonics. 2016. Vol. 3, no. 4. PP. 543–546.
- [18] French T. M., Somorjai G.A. Composition and Surface Structure of the (0001) Face of α -Alumina by Low-Energy Electron Diffraction //The Journal of Physical Chemistry. 1970. Vol. 74, no. 12. PP. 2489–2495.
- [19] Renaud G. et al. Atomic Structure of the α -Al₂O₃(0001) ($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ Reconstruction //Physical Review Letters. 1994. Vol. 73, no. 13. PP. 1825–1828.
- [20] Kawakami H. et al. Epitaxial Growth of AlN Film with an Initial-Nitriding Layer on α -Al₂O₃ Substrate //Japanese Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 27, no. 2. PP. L161–L163.
- [21] Rouviere J. L. et al. Transmission electron microscopy characterization of GaN layers grown by MOCVD on sapphire //Materials Science and Engineering: B. 1997. Vol. 43, no. 1–3. PP. 161–166.
- [22] Mohn S. et al. Polarity Control in Group-III Nitrides beyond Pragmatism //Physical Review Applied. 2016. Vol. 5, no. 5. PP. 054004–1–9.
- [23] Stolyarchuk N. et al. Impact of sapphire nitridation on formation of Al-polar inversion domains in N-polar AlN epitaxial layers //Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 122, no. 15. PP. 155303–1–7.
- [24] Uchida K. et al. Nitridation process of sapphire substrate surface and its effect on the growth of GaN //Journal of Applied Physics. 1996. Vol. 79, no. 7. PP. 3487–3491.
- [25] Cho Y. et al. Chemical and structural transformation of sapphire (Al₂O₃) surface by plasma source nitridation //Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 85, no. 11. PP. 7909–7913.
- [26] Grandjean N. et al. Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers //Applied Physics Letters. 1996. Vol. 69, no. 14. PP. 2071–2073.
- [27] Im I. H. et al. Dynamic investigations of (0001) Al₂O₃ surfaces treated with a nitrogen plasma //Journal of Ceramic Processing Research. 2012. Vol. 13, no. 6. PP. 783–787.
- [28] Agnarsson B. et al. Influence of initial surface reconstruction on nitridation of Al₂O₃(0001) using low pressure ammonia //Journal of Applied Physics. 2007. Vol. 101, no.1. PP.013519–1–7.
- [29] Wang Y. et al. Real-time synchrotron x-ray studies of low- and high-temperature nitridation of c-plane sapphire //Physical Review B. 2006. Vol. 74, no. 23. PP. 235304–1–11.
- [30] Dwikusuma F., Kuech T. F. X-ray photoelectron spectroscopic study on sapphire nitridation for GaN growth by hydride vapor phase epitaxy: Nitridation mechanism //Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 94, no. 9. PP. 5656–5664.
- [31] Zhdanov V. P. Elementary physicochemical processes on solid surfaces //Springer Science+Business Media New York. 1991. Chapter 3. PP. 99–144.
- [32] Heinlein C. et al. Preconditioning of c-plane sapphire for GaN epitaxy by radio frequency plasma nitridation //Applied Physics Letters. 1997. Vol. 71, no. 3. PP. 341–343.