

Аннотация

На сегодняшний день полупроводниковые соединения А₃-нитридов на подложке сапфира являются перспективной группой материалов для опто- и наноэлектронных применений. А₃-нитриды вюрцитного политипа представляют собой структуры с прямой запрещенной зоной, изменяющейся от ~0,7 эВ для нитрида индия (InN), ~3,4 эВ для нитрида галлия (GaN), до ~6,2 эВ для нитрида алюминия (AlN), поэтому они особенно привлекательны для оптоэлектронных применений, таких как светодиоды, лазерные диоды и УФ фотодетекторы. Не менее масштабным направлением, привлекающим большое внимание к А₃-нитридам, является СВЧ и силовая электроника, применяемая в радиоастрономических исследованиях, спутниковой радиосвязи и наземной радиолокации. В последнее время, значительное внимание уделяется источникам одиночных и запутанных фотонов на основе полупроводниковых А₃-нитридных квантовых точек для быстро развивающейся технологии обработки квантовой информации – квантовой криптографии, квантовых вычислений и квантовой телекоммуникации.

Все вышеперечисленные применения демонстрируют практическую, технологическую и научную значимость соединений А₃-нитридов и причину, по которой данные материалы являются предметом активной исследовательской деятельности. Однако, несмотря на активные исследования фундаментальных свойств А₃-нитридов в последние годы, в этой области остаётся много актуальных задач. Так, например, к моменту начала работы оставались открытыми вопросы о кинетике начальной стадии эпитаксии А₃-нитридов на инородной подложке сапфира при разных начальных условиях – потоке аммиака и температуре подложки. Для решения этой задачи требуется фундаментальное понимание механизмов формирования полупроводниковых гетероструктур, в том числе поверхностных процессов при формировании кристаллической фазы AlN на сапфире при нитридизации и создание 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 нитридизации сапфира требует дальнейшего и детальнейшего изучения.

В выпускной научно-квалификационной работе исследован процесс формирования кристаллического AlN на поверхности сапфира в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии.

В рамках данной работы исследован процесс нитридизации нереконструированной (1×1) и реконструированной ($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$) R±9° (0001) поверхностей подложки сапфира в потоке аммиака методом дифракции быстрых электронов на отражение. Экспериментальные данные демонстрируют, что нитридизация сапфира проходит успешно исключительно на нереконструированной (1×1) поверхности и приводит к образованию кристаллического AlN. Однако, если нитридизации сапфира предшествует высокотемпературный отжиг (1150°C), приводящий к реконструкции поверхности сапфира с образованием сверхструктуры ($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$) R±9°, кристаллическая фаза AlN на поверхности сапфира не формируется.

Исследовано влияние высокоэнергичного электронного пучка (11 кэВ), используемого в методе дифракции быстрых электронов, на стабильность реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R \pm 9^\circ$ поверхности сапфира и процесс нитридации нереконструированной поверхности сапфира (0001). Установлено, что электроны ускоряют процесс нитридации нереконструированной поверхности сапфира более чем на порядок. Эффект обусловлен увеличением концентраций атомов активного Al и N на поверхности сапфира, вызванным электронно-стимулированной десорбцией атомов кислорода по механизму Кнотека-Фейбельмана и электронно-стимулированным разложением радикалов аммиака с последующей десорбцией атомов водорода по кинетическому механизму.

Исследована химическая кинетика образования двумерного слоя AlN на поверхности (0001) сапфира в процессе нитридации в зависимости от потока аммиака и температуры подложки с учетом влияния метода дифракции быстрых электронов на отражение. Процесс на поверхности описан в рамках кинетической модели химических реакций, включающей взаимодействие частично восстановленных частиц оксида алюминия (AlO) и хемосорбированных частиц NH_2 для диапазона температур $< 940^\circ\text{C}$. Экспериментально определенные скорости образования AlN как функции от температуры подложки и давления аммиака успешно описываются набором кинетических уравнений. Рассчитанная средняя скорость процесса нитридации хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Установлено, что скорость образования AlN не зависит от температуры для диапазона температур $> 940^\circ\text{C}$. В данном диапазоне процесс нитридации описывается как фазовый переход в рамках модели решеточного газа. Прецизионное измерение расстояния между рефлексами 2D AlN в процессе нитридации позволило зарегистрировать изменение значения латерального параметра решетки AlN от 0,301 нм до 0,308 нм.

Определена оптимальная стадия завершенности процесса нитридации сапфира, используя кинетические кривые процесса нитридации пересчитанные с учетом коэффициента влияния электронного пучка на процесс. Установлено, что оптимальная нитриентация сапфира с формированием на его поверхности ~ 1 монослоя AlN обеспечивает последующий рост слоев 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.

Исполнитель (Ф.И.О.): Милахин Денис Сергеевич

Наименование выпускной научно-квалификационной работы: исследование процесса нитридации сапфира в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии

Объект исследования: реконструированная ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R \pm 9^\circ$ и нереконструированная поверхности подложки сапфира, полупроводниковые кристаллические слои AlN на подложке сапфира

Цель: исследование начальных стадий процесса формирования кристаллического AlN на поверхности сапфира

Методы исследования: дифракция быстрых электронов на отражение, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифракция рентгеновских лучей

Научная новизна:

1. Экспериментально обнаружено, что реконструированная поверхность ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R_{\pm 9^\circ}$ сапфира устойчива к воздействию аммиака, несмотря на обогащение алюминием.
2. Обнаружено, что электронный пучок высоких энергий, используемый в методе дифракции быстрых электронов, ускоряет процесс нитридации сапфира более, чем на порядок в результате электронно-стимулированной десорбции кислорода и разложения аммиака на поверхности.
3. Разработана кинетическая схема процесса нитридации и определены значения кинетических констант реакций, характеризующих нитридизацию поверхности сапфира.
4. Определена оптимальная стадия завершенности процесса нитридации сапфира, обеспечивающая воспроизводимый рост слоев AlN с высоким кристаллическим совершенством и низкой плотностью инверсионных доменов.

Теоретическая и практическая значимость:

Отработана технология нитридации сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии из аммиака. Отработан процесс формирования буферного слоя AlN металлической полярности с гладкой морфологией поверхности на оптимально нитридованном слое AlN. На основании результатов проделанной работы, было реализовано последовательное формирование оптимально нитридованного и буферного слоев AlN на подложке сапфира, послуживших основой при создании транзисторных SiN/AlN/GaN гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) с холловской подвижностью двумерных электронов $\mu = 1200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и концентрацией электронов $n_e = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре для нормально-закрытых НЕМТ-транзисторов с удельной крутизной 350 мСм/мм и пробивным напряжением 60 В при ширине затвора 200 мкм. Также данная последовательность оптимально нитридованного и буферного слоев AlN на подложке сапфира использовалась при эпитаксиальном росте ГЭС для фотоприёмных устройств с засветкой со стороны подложки, чувствительных в УФ-области спектра.

Область применения: Исследования носят как фундаментальный, так и прикладной характер. Результаты, полученные в рамках данной научно-квалификационной работы, являются ключевыми при синтезе буферного слоя AlN высокого кристаллического совершенства металлической полярности с низкой плотностью инверсионных доменов для широкого круга ГЭС, используемых в области опто- и наноэлектроники, таких как: светодиоды, лазерные диоды, УФ фотодетекторы, СВЧ/КВЧ и силовые полевые транзисторы с высокой подвижностью электронов (НЕМТ).

Список ключевых слов: реконструкция сапфира, дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭО), электронно-стимулированные процессы, поверхностные процессы, молекулярно-лучевая эпитаксия, Аз-нитриды, нитридизация, кинетика нитридации, двумерная фаза AlN, решеточный газ, латеральное взаимодействие, фазовый переход

Апробация работы:

По материалам научно-квалификационной работы опубликовано 3 статьи в журналах, индексируемых в базах РИНЦ, Web of Science и Scopus, а также входящих в список Высшей аттестационной комиссии. Результаты, полученные в рамках данной работы, были апробированы на 16 международных и российских конференциях, в том числе на 11-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы», 12-й международной конференции по нитридным полупроводникам, 13-й Российской

конференции по физике полупроводников, а также представлялись на конкурсах стипендий ИФП СО РАН для молодых ученых в 2016 и 2018 годах, конкурсе научных работ ИФП СО РАН в 2019 году, докладывались и обсуждались на семинарах Института физики полупроводников СО РАН.

Публикации:

Статьи:

1. Милахин Д.С. Нитридизация нереконструированной и реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R \pm 9^\circ$ поверхности (0001) сапфира в потоке аммиака/ Д.С. Милахин, Т.В. Малин, В.Г. Мансуров, Ю.Г. Галицын, К.С. Журавлев // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – №. 7. – С. 925-931. DOI: 10.1134/S1063782615070180
2. Milakhin D. S. Chemical kinetics and thermodynamics of the AlN crystalline phase formation on sapphire substrate in ammonia MBE/ D. S. Milakhin, T. V. Malin, V. G. Mansurov, Y. G. Galitsyn, K. S. Zhuravlev // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Т. 133. – №. 2. – С. 1099-1107. DOI: 10.1007/s10973-018-7116-z
3. Milakhin Denis. Electron-Stimulated Aluminum Nitride Crystalline Phase Formation on the Sapphire Surface / D. Milakhin, T. Malin, V. Mansurov, Yu. Galitsyn and K. Zhuravlev // Physica Status Solidi (B). – 2019. – Т. 256. – №. 6. – С. 1800516 (1-5). DOI: 10.1002/pssb.201800516

Тезисы и труды конференций:

1. Физико-химические процессы при взаимодействии NH_3 с поверхностью (0001) Al_2O_3 / Милахин Д.С., Журавлев К.С. / XV Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике / Санкт-Петербургский академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий РАН – Санкт-Петербург, 2013. – с. 10
2. Кинетика нитридации нереконструированной и реконструированной поверхности (0001) Al_2O_3 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) / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России и др. – Ижевск, 2014. – с. 410
3. 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) / Новосибирский национальный исследовательский государственный университет – Новосибирск, 2015. – с. 67
4. 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) / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России и др. – Омск, 2015. – с. 400
5. 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» / Министерство образования и науки РФ; Новосибирский государственный технический университет – Новосибирск, 2015. – с. 101
6. Peculiarities of sapphire nitridation under the influence of high-energy electron beam/ Milakhin D.S. / 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG5) / Area della Ricerca CNR – Bologna, 2015.

7. 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» / Министерство образования и науки РФ; Новосибирский государственный технический университет– Новосибирск, 2016. – с. 90
8. Chemical kinetics and thermodynamics of the AlN crystalline phase formation on sapphire substrate in ammonia MBE / Denis S. Milakhin, Timur V. Malin, Vladimir G. Mansurov, Yury G. Galitsyn, Konstantin S. Zhuravlev / XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT– 2017) / Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS– Novosibirsk, 2017. – с. 102
9. Electron beam induced reconstruction transition and nitridation of sapphire / D. S. Milakhin, T. V. Malin, V. G. Mansurov, Yu. G. Galitsyn, K. S. Zhuravlev / 2017 Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures" / Siberian Branch of Russian Academy of Sciences et al. – Sendai, 2017. – p. 55
10. 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 / Федеральное агентство научных организаций и др. – Екатеринбург, 2017. – с. 103
11. Electron beam induced reconstruction transition and nitridation of sapphire / D. S. Milakhin, T. V. Malin, V. G. Mansurov, Yu. G. Galitsyn, K. S. Zhuravlev / 19th European Workshop on Molecular Beam Epitaxy / Ioffe Institute – Korobitsyno, Saint-Petersburg, 2017. – p. 103
12. 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 / European Materials Research Society– Strasbourg, 2017.
13. 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/ Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова и др. – Москва, 2017. – с. 32
14. 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) / Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» – Минск, Беларусь, 2018.
15. Electron-stimulated III-nitride crystalline phase formation on the sapphire surface in ammonia MBE/ Milakhin Denis, Malin Timur, Mansurov Vladimir, Galitsyn Yury, Zhuravlev Konstantin / 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2018) / Corum, Montpellier, 2018. – с. 23
16. 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 / Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik / Lenggries, Germany, 2019.