

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

МИЛАХИН Денис Сергеевич

**Особенности формирования AlN на подложке
сапфира в процессе нитридации методом
молекулярно-лучевой эпитаксии**

01.04.10 – физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Журавлев Константин Сергеевич

Новосибирск – 2021

Содержание

Содержание	2
Список основных обозначений и сокращений	4
Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	17
1.1 Методы синтеза A_3 -нитридов. Молекулярно-лучевая эпитаксия	17
1.2 Подложки для эпитаксиального роста A_3 -нитридов. Подложка сапфира ..	18
1.3 Реконструкции поверхности сапфира	20
1.4 Согласование подложки сапфира и A_3 -нитридов. Процесс нитридации	23
1.5 Исследование процесса нитридации и слоев AlN	27
1.6 Влияние электронов различных энергий на кристаллические структуры .	31
1.7 Механизмы радиационного воздействия электронного пучка	34
1.7.1 Вторичная электронная эмиссия.....	34
1.7.2 Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД).....	36
1.7.2.1 Кинетический механизм ЭСД.....	37
1.7.2.2 Модель Мензеля-Гомера-Рэдхеда	38
1.7.2.3 Модель Кнотека-Фейбельмана	40
1.7.2.4 Релаксационная модель	41
1.7.2.5 Модель Пули-Херша.....	42
Выводы к первой главе	43
Глава 2. Экспериментальное оборудование и образцы.....	44
Глава 3. Нитридизация нереконструированной и реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R \pm 9^\circ$ поверхности сапфира	49
Выводы к третьей главе.....	72

Глава 4. Исследование процесса нитридации <i>in situ</i>	74
4.1 Влияние электронного пучка на процесс нитридации сапфира	74
4.2 Нитридизация сапфира при разных потоках аммиака и температурах подложки.....	85
4.2.1 Кинетика поверхностных реакций: область низких температур	90
4.2.2 Поверхностный фазовый переход: область высоких температур.....	93
4.3 Определение критерия степени завершенности процесса нитридации с учетом радиационного воздействия пучка электронов для начала роста буферного слоя AlN	99
4.4 Выводы к четвертой главе	103
Глава 5. <i>Ex situ</i> исследование зародышевого и буферного слоя AlN	105
5.1 Определение толщины зародышевого слоя AlN.....	105
5.2 Влияние стадии завершенности процесса нитридации на кристаллическую структуру буферных слоев AlN.....	106
5.3 Выводы к пятой главе	109
Заключение	110
Благодарности.....	112
Публикации по теме диссертации	114
Список литературы	119

Список основных обозначений и сокращений

InN	нитрид индия;
AlN	нитрид алюминия;
GaN	нитрид галлия;
SiC	карбид кремния;
Al ₂ O ₃	сапфир;
УФ	ультрафиолетовый;
LED	светоизлучающий диод (<i>light-emitting diode</i>);
ЛД	лазерный диод;
HEMT	транзистор с высокой подвижностью электронов (<i>high-electron-mobility transistor</i>);
СВЧ	сверхвысоко частотный;
МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия;
ПА-МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия с плазменной активацией азота;
NH ₃ -МЛЭ	аммиачная молекулярно-лучевая эпитаксия;
HVPE	эпитаксия из гидридной паровой фазы (<i>hydride vapor phase epitaxy</i>);
МОСГФЭ	газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений;
LT	низкотемпературный (<i>low-temperature</i>);
LEO	латеральное эпитаксиальное наращивание (<i>lateral epitaxial overgrowth</i>);
ДМЭО	дифракция медленных электронов на отражение;
ДБЭО	дифракция быстрых электронов на отражение;
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
АСМ	атомно-силовая микроскопия;
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия;
ДРЛ	дифракция рентгеновских лучей;
ТМА	триметилалюминий;
ОЭС	Оже-электронная спектроскопия;
МС	монослой;

ФП	фазовый переход;
a	постоянная кристаллической решетки;
I	интенсивность свечения люминесцентного экрана;
T	температура;
k_B	константа Больцмана;
t	время;
k_i	кинетическая константа скорости химической реакции;
k_0	предэкспоненциальный фактор;
E_{act}	активационный барьер;
α	интенсивность дифракционного рефлекса;
θ	степень превращения поверхностного слоя Al_2O_3 в слой AlN ($0 \leq \theta \leq 1$);
k	коэффициент температуропроводности сапфира, равный $k = K / (\rho \times C)$;
K	коэффициент теплопроводности сапфира;
ρ	плотность сапфира;
C	теплоемкость сапфира;
E_0	энергия электронного пучка;
I_e	ток эмиссии;
ε	энергия взаимодействия заполненных ячеек с подложкой;
E_i	энергия парного латерального отталкивания соседних заполненных ячеек решеточного газа;
ω	покрытие промежуточным решеточным газом;
U	энергия стабилизации, выделяющаяся при образовании заполненной ячейки решеточного газа;
V	энергия, затраченная на создание промежуточной метастабильной ячейки решеточного газа;
μ	химический потенциал ячейки решеточного газа AlN ;

Введение

Актуальность темы исследования:

После успеха Исаму Акасаки [1], Хироси Аmano [2] и Сюдзи Накамура [3] в получении первого синего светодиода высокой яркости на основе полупроводниковых соединений A_3 -нитридов на подложке сапфира, данные полупроводники рассматриваются как очень перспективная группа материалов для опто- и нанoeлектронных применений. A_3 -нитриды вюрцитного политипа являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной, изменяющейся от $\sim 0,7$ эВ для нитрида индия (InN) [4], $\sim 3,4$ эВ (при 300К) для нитрида галлия (GaN) [5], до $\sim 6,0$ эВ (при 300К) для нитрида алюминия (AlN) [6]. При синтезе тройных A_3 -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 A_3 -нитридные твердые растворы особенно привлекательны для оптоэлектронных применений, таких как светоизлучающие диоды (LED), лазерные диоды (ЛД) и УФ фотодетекторы. Коммерциализация ярких синих и зеленых светодиодов и возможность получения желтых светодиодов проложили путь к разработке полноцветных дисплеев. Использование вместо ламп накаливания трех светодиодов основного цвета, включая красный, получаемый на базе тройной системы $GaAs_{0,6}P_{0,4}$, в режиме смешения цветов, обеспечивает не только компактность и более длительный срок службы устройства, но и более низкое энергопотребление при том же световом потоке. В 2006 году был продемонстрирован ультрафиолетовый светодиод с наименьшей длиной волны (210 нм) на основе AlN [7]. Очень актуальным является применение A_3 -нитридов в виде когерентных источников излучения для хранения и считывания цифровой информации, поскольку плотность дифракционно-ограниченной оптической

памяти квадратично увеличивается с уменьшением длины волны [8]. Нитридные материалы, адаптированные для полупроводниковых лазеров с синей и ультрафиолетовой длинами волн, обеспечивают повышенную плотность хранения данных до 50 Гб на одном диске. Использование устройств на основе A_3 -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 A_3 -нитридам, является СВЧ и силовая электроника. Устройства на основе A_3 -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 A_3 -нитридов, в том числе высокой подвижности электронов (~ 1000 $\text{см}^2/\text{Вс}$ при 300К для GaN) и высокой дрейфовой скорости ($\sim 2,7 \times 10^7$ $\text{см}/\text{с}$ 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 $\sim 2 \times 10^{13}$ 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 A_3 -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 наноэлектроники 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. Твердотельные полупроводниковые квантовые точки представляют собой структуры, которые могут обеспечить двухуровневые системы с заданными и настраиваемыми энергиями перехода, но в подавляющем большинстве экспериментов требуются криогенные температуры, чтобы облегчить удержание носителей и спектральную изоляцию. Однако для крупномасштабной интеграции таких устройств в кристалл из-за внутреннего нагрева системы требуются отдельные элементы, которые могут работать при температурах, превышающих комнатную. В отличие от большинства существующих разработок подобного рода, работающих при криогенных температурах, и, соответственно, сильно ограничивающих сферу их применения, использование КТ на основе широкозонных полупроводников A_3 -нитридов позволяет перейти к повышенным

температурам. Наилучшие результаты к настоящему моменту 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 350 К (77 °С) [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 А₃-нитридов и причину, по которой данные материалы являются предметом активной исследовательской деятельности. Хотя в последние годы ведутся активные исследования фундаментальных свойств полупроводниковых структур А₃-нитридов, в данной области до сих пор остаётся много актуальных задач. Одной из таких ключевых задач является описание начальной стадии эпитаксии А₃-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 завершённости 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 данной 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 данной цели была поставлена следующая серия **задач**:

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 работы заключается в следующем:

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 нитридированной 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, нитридизованных 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 $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ - (1 \times 1)$ исследовалась методом дифракции быстрых электронов на отражение. Морфология нереконструированной (1×1) , реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ и нитридизованной 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 и апробация 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.

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.

Личный вклад автора:

Автор диссертации обладает знанием современного состояния и тенденций развития A_3 -нитридных технологий, методов синтеза и анализа

полупроводниковых гетероструктур A_3 -нитридов. Постановка цели и задач работы осуществлялась совместно с научным руководителем. Все эксперименты по нитридизации 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 $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности сапфира к нитридизации, механизмов повышения скорости процесса нитридизации сапфира в результате радиационного воздействия высокоэнергичными электронами и обсуждение термодинамических аспектов процесса нитридизации 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.

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.

Глава 1. Обзор литературы

Данная глава представляет собой обзор публикаций, посвященных описанию методов синтеза A_3 -нитридов, выбору подложки для эпитаксиального роста A_3 -нитридов. Рассматриваются реконструкции поверхности сапфира и способы согласования инородной подложки с нитридами металлов III группы. Особое внимание уделено анализу современного состояния исследований, посвященных процессу нитридизации. Основательно разбираются механизмы радиационного воздействия электронов в широком диапазоне энергий на генерацию дефектов в кристалле.

1.1 Методы синтеза A_3 -нитридов. Молекулярно-лучевая эпитаксия

В отношении A_3 -нитридных полупроводников отрабатывались все основные методы выращивания кристаллических слоев, включая молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ), эпитаксию из гидридной паровой фазы (HVPE) и газофазную эпитаксию из металлоорганических соединений (МОСГФЭ) [18]. Для эпитаксиального роста слоев и гетероструктур A_3 -нитридов было реализовано несколько модификаций метода МЛЭ: рост в атмосфере аммиака или гидразина (последний не является привлекательным из-за высокой токсичности и успеха аммиака), с плазменной активацией азота (ПА-МЛЭ), металлоорганическая МЛЭ (МОСМЛЭ), импульсное лазерное осаждение (PLD) и т. д.

МЛЭ обеспечивает предельно высокое качество и самих кристаллических плёнок, и границ между ними; тем самым удовлетворяя требования к созданию совершенных полупроводниковых гетероструктур: одиночных гетеропереходов, изолированных потенциальных ям, периодических и многослойных систем. МЛЭ позволяет выращивать слои заданной толщины, начиная от моноатомных слоев, с требуемым химическим составом и концентрацией примесей. Целый спектр возможностей *in situ* анализа и контроля существенно выделяют МЛЭ на фоне других технологических методов: получение монокристаллических слоёв высокой чистоты с контролируемой толщиной, выращивание сверхтонких слоев с резкими

изменениями состава на границах, получение гладких бездефектных поверхностей для гетероэпитаксии, синтез структур с заданными внутренними напряжениями сжатия или растяжения, локально модифицирующих зонную диаграмму, создание структур со сложными профилями состава и (или) легирования.

1.2 Подложки для эпитаксиального роста А₃-нитридов. Подложка сапфира

Несмотря на то, что на сегодняшний день для роста А₃-нитридных структур постепенно начинают использоваться дорогие подложки AlN и GaN, инородные подложки по-прежнему широко применяются в промышленных технологиях. Одной из основных проблем, возникающих при эпитаксиальном росте А₃-нитридов, является отсутствие термически совместимых и согласованных с параметром кристаллической решетки нитридов дешевых подложек. Для эпитаксии нитридов были изучены самые разнообразные материалы, включая изолирующие оксиды металлов, нитриды металлов и другие полупроводники. На практике, помимо согласованных постоянных кристаллической решетки и термической совместимости, также важны кристаллическое совершенство, чистота поверхности, состав, реакционная способность, химические, оптические и электрические свойства потенциальных подложек. Используемая подложка задаёт ориентацию кристалла, полярность, политип, морфологию поверхности, деформацию и концентрацию дефектов в последующих эпитаксиальных слоях. Латеральное (по постоянной решетки a) рассогласование с подложкой приводит к формированию высокой плотности пронизывающих дислокаций по всей площади эпитаксиально осажденных слоев, на примере GaN в диапазоне $10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$ на подложке сапфира. Высокая плотность дефектов вызывает токи утечки барьеров Шоттки [19], p-n переходов [20] и полуизолирующих слоев; снижает теплопроводность [21], что затрудняет отвод тепла от активной структуры; уменьшает подвижность носителей заряда [22], в том числе и в НЕМТ-структурах [23], снижает пороговое значение напряжения пробоя электронных приборов [24]. Соответствующая подготовка поверхности, такая как формирование низкотемпературного (LT) буферного слоя AlN или GaN, нитридизация или

селективная эпитаксия с последующим типом коалесценции, называемая латеральным эпитаксиальным наращиванием (LEO), может снизить плотность дислокаций до 10^6 см^{-2} [8]. Однако эти значения все еще высоки по сравнению со значениями плотностей протяженных дефектов, практически равными нулю при гомоэпитаксии кремния и $10^2 - 10^4 \text{ см}^{-2}$ при гомоэпитаксии арсенида галлия. Кроме того, несоответствие коэффициентов термического расширения между подложкой и эпитаксиальными пленками вызывает внутренние напряжения, которые могут стимулировать появление трещин в толстых пленках и подложке в процессе охлаждения до температур ниже ростовой. Таким образом, подложки, способствующие получению эпитаксиальных слоев лучшего качества, всегда востребованы для реализации полного потенциала устройств на основе A_3 -нитридов.

Наиболее многообещающие результаты до сих пор были получены на SiC, Si (111) и сапфире (Al_2O_3). Наименьшим рассогласованием ($\sim 3\%$) латеральных параметров решетки с GaN обладает SiC в модификациях 4H, 6H. Благодаря высокой теплопроводности ($490 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 300К), подложки карбида кремния являются весьма привлекательными для синтеза ГЭС, используемых в области СВЧ и силовой электроники. Однако из-за сопоставимой с GaN запрещенной зоны, подложки SiC невозможно использовать для УФ диапазона, а высокая стоимость ограничивает использование подложек для серийного изготовления светоизлучающих приборов видимого диапазона.

Кремниевые подложки являются перспективными ввиду высокого качества поверхности и возможности интегрирования нитридной технологии в развитую кремниевую технологию. Помимо гладкой морфологии поверхности, в кремниевой электронике большое значение имеет кристаллографическая ориентация подложек, выбор которой обусловлен особенностями строения кристаллической решетки полупроводникового материала и изготавливаемых на его основе приборов. К примеру, ориентация кремниевой подложки (100) актуальна при изготовлении МОП-транзисторов. Выбор ориентации (100) предопределен тем, что плотность поверхностных состояний на таких подложках почти на порядок меньше, по

сравнению с поверхностными состояниями на подложках ориентации (111). Низкая плотность поверхностных состояний является основной причиной формирования качественной гетерограницы с диоксидом кремния (SiO_2) по сравнению с пластинами ориентации (111), что способствует высокой подвижности носителей заряда в канале транзистора. Для солнечных элементов ориентация (100) также является предпочтительной, поскольку поверхность, ориентированную в данном направлении, можно легко текстурировать, создавая рельеф, уменьшающий отражение света. Нитрид галлия, выращенный на окисленном Si (100) кубической сингонии, получается аморфным с небольшим количеством кристаллитов, в то время как рост на менее предпочтительной для кремниевой электроники поверхности Si (111) демонстрирует более упорядоченный кристаллический рост в направлении [0001] [25]. Однако непрямая запрещенная зона Si и ее малая ширина ($\sim 1,12$ эВ) приводят к осуществлению дополнительных технологических операций, связанных с удалением/утонением подложки в случае оптического применения, а большие различия в параметрах решётки и коэффициентах термического расширения, создают ряд сложностей в получении качественных кристаллических плёнок.

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 значительно дешевле SiC и собственных нитридных подложек. Поэтому Al_2O_3 является широко используемой подложкой при росте ГЭС на основе A_3 -нитридов преимущественно для оптоэлектронных приборов, а также при отработке технологии роста ГЭС для транзисторов.

1.3 Реконструкции поверхности сапфира

На поверхности подложки Al_2O_3 после помещения в загрузочную камеру сохраняются адсорбированные углерод и гидроксильные группы [26-28], а поверхность подложки может состоять из смешанных катионных/анионных участков [29]. Поскольку изначально подложки Al_2O_3 подготовлены к

эпитаксиальному росту (т.н. «*epi-ready*»), их без дополнительной химической обработки предварительно отжигают перед загрузкой в ростовую камеру. Отжиг приводит к очистке поверхности от остаточных примесных газов, однако данные по достигаемой степени очистки в зависимости от режима отжига разнятся. Так, авторы работы [28] утверждают, что им почти полностью удалось очистить поверхность сапфира (0001) от гидроксильных групп в результате отжига в течение 20 минут при температуре 500 °С. В работе [30] сапфир отжигали до 1100 °С, при этом на подложке оставались в небольших количествах углерод и гидроксильные группы, избавиться от примесей удалось лишь в результате бомбардировки поверхности высокоэнергичными (5 кэВ) ионами аргона. Кроме того, такая бомбардировка приводила к возникновению вакансий кислорода в подложке. Также отжиг приводит к улучшению структурных свойств поверхности подложки, увеличению размера террас между ступенями [31-33], уменьшению шероховатости [32]. При нагреве образцов до высоких температур (свыше 1150 °С) на поверхности сапфира происходит реконструкционный переход $(1 \times 1) - (\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ [34,35], через промежуточные реконструкции $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R \pm 30^\circ$ [34,36,37], $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R \pm 30^\circ$, $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R \pm 30^\circ$, для формирования которых в некоторых источниках указываются температуры 1100°С, 1150°С и 1250°С, соответственно [36,38]. Реконструкция поверхности сапфира $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ исследовалась в классической работе Френча и Соморжая (1970 г.) методом дифракции медленных электронов на отражение (ДМЭО) [34]. Модель реконструкции представлена на рисунке 1в. Было обнаружено, что реконструкция формируется при высокотемпературном отжиге, причем возможен обратный реконструкционный переход $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ - (1 \times 1)$ при экспозиции поверхности сапфира в кислороде (при высоких температурах около 1000-1200°С). Было также указано, что сверхструктура $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ может быть получена прямым осаждением Al на чистую нереконструированную поверхность сапфира с дальнейшим отжигом поверхности при температуре около 800 °С. Поверхностный реконструированный слой был описан как слой, обедненный кислородом или, другими словами, как частично восстановленный оксид алюминия (т.е. содержащий субоксиды AlO, Al₂O). Предложена модель

поверхностного реконструированного монослоя (МС) как окисла с прямоугольной решеткой $4,40 \times 4,57 \text{ \AA}^2$ (рисунок 1б), развернутой относительно решетки сапфира (рисунок 1а) на 9° . Позднее реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ исследовалась с помощью дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ) в работах [39-41]. Основываясь на полученных дифракционных данных, авторы этих работ отвергли модель Соморжая, предложив 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 (рисунок 1г).

Ожидается, что такая поверхность, обогащенная алюминием, является более пригодной для двумерного эпитаксиального роста слоёв AlN с более высоким кристаллическим совершенством и гладкой морфологией по сравнению с эпитаксиальным ростом на нереконструированной (1×1) поверхности сапфира. Привлекательность реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности для формирования тонкого кристаллического слоя AlN обусловлена рядом причин. Во-первых, реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ должна способствовать процессу роста слоёв AlN благодаря высокой химической активности металлического алюминия согласно модели Рено [39]. Во-вторых, считается, что наличие высокотемпературной реконструкции свидетельствует о чистоте поверхности и более высокой упорядоченности атомов по сравнению с нереконструированной (1×1) поверхностью, а также улучшает адгезию ростовых компонентов [39].

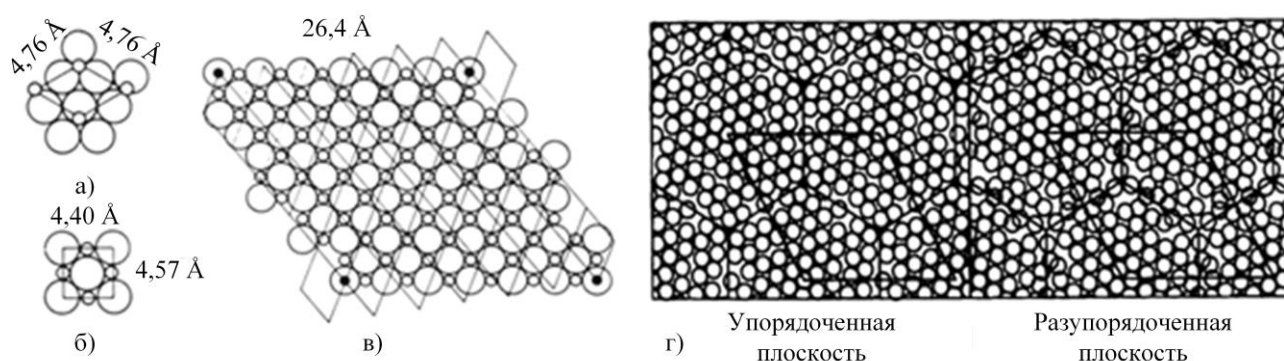


Рисунок 1. Гексагональная элементарная ячейка сапфира (0001) (а) и квадратная элементарная ячейка верхнего слоя, обедненного кислородом (б), вместе образуют элементарную ячейку (в), соответствующую реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности сапфира в рамках модели Френча и Соморжая [34]. В модели Рено [39] две плоскости металлического Al, составляющие реконструированную $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхность, показаны отдельно (г), для демонстрации того, что одна из них более упорядочена. Предполагается, что упорядоченный верхний слой Al связан с нижележащим слоем Al, а более разупорядоченный слой Al – с нижележащим слоем Al_2O_3 .

1.4 Согласование подложки сапфира и A_3 -нитридов. Процесс нитридации

Гетероэпитаксия с большим рассогласованием параметров кристаллических решеток подложек и эпитаксиальных слоев стала неотъемлемой частью технологии изготовления устройств с использованием эпитаксиальных гетероструктур. Проблема эпитаксиального роста A_3 -нитридов на подложке Al_2O_3 связана с рядом технологических сложностей ввиду большого рассогласования латеральных параметров кристаллических решёток выращиваемого слоя AlN/GaN ($a_{AlN/GaN} = 3,11/3,18 \text{ \AA}$) и подложки Al_2O_3 ($a_{Al_2O_3} = 4,76 \text{ \AA}$), равного $(a_{Al_2O_3} - a_{AlN/GaN})/a_{AlN/GaN} = 53,1 - 49,7\%$, а также коэффициентов термического расширения AlN ($4,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и сапфира ($7,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [42,43]. Для уменьшения рассогласования параметров решеток выращиваемого слоя и инородной подложки было предложено пять разных методов. Первый метод заключается в использовании переходного слоя с постепенным изменением состава от подложки до эпитаксиального слоя, как, например, в случае переходного слоя $GaAs_{1-x}P_x$ между слоем GaP и подложкой GaAs [44]. Второй метод называется 2-х этапным ростом, когда сначала выращивают тонкий кристаллический слой при низкой температуре, а затем выполняют высокотемпературный эпитаксиальный рост. В процессе низкотемпературного эпитаксиального роста миграция атомов на поверхности инородной подложки минимальна, в результате чего формируется слой, состоящий из множества мелких кристаллических зародышей. При последующем отжиге

низкотемпературного слоя происходит перераспределение атомов на поверхности с образованием монокристаллического слоя. Данный метод снижает плотность дислокаций и напряжения в последующих слоях [45,46]. Третий метод включает формирование на поверхности подложки промежуточного аморфного слоя с последующей кристаллизацией методом твердофазной эпитаксии. Через вновь сформированный кристаллизованный слой удастся согласовать последующие слои с подложкой, как в случае роста буферного слоя Ge при гетероэпитаксии GaAs на Si [47]. Четвертый способ основывается на использовании сверхрешеток [48] или напряженных сверхрешеток [49] – периодических кристаллических структур в виде чередующихся тонких полупроводниковых слоев. Сверхрешетки формируются таким образом, чтобы их период превышал постоянную кристаллической решетки, но был меньше длины свободного пробега электронов. Наличие сверхрешетки существенно снижает растягивающие/сжимающие напряжения и плотность дислокаций в растущем на инородной подложке слое. Пятый метод заключается в использовании слоя, который формируется путем химического преобразования поверхности подложки. К примеру, при выращивании SiC на подложке Si, зародышевый слой образуется в процессе карбонизации поверхности Si в потоке пропана (C_3H_8), а затем эпитаксиальный объемный слой SiC выращивается путем химического осаждения из газовой фазы [50,51]. Для согласования параметров решёток A_3 -нитридов и сапфира аналогичным образом, путем химического преобразования поверхности Al_2O_3 , формируется тонкий слой кристаллического AlN. Формирование кристаллического AlN на подложке Al_2O_3 осуществляется в процессе экспонирования нагретой подложки в потоке активного азота и называется «нитридизацией». При формировании кристаллического AlN элементарная ячейка располагается с поворотом на 30° относительно элементарной ячейки Al_2O_3 , что приводит к эффективному рассогласованию параметров решёток в 13%.

Процесс нитридизации впервые упоминался Каваками [52] при исследовании эпитаксиального роста слоев AlN методом МОСГФЭ. Авторы данной работы за основу своего исследования взяли результаты публикации [53], в которой

описывался синтез слоев AlN на нагретой подложке α -Al₂O₃ путем химической реакции между триметилалюминием (ТМА, (CH₃)₃Al), переносимым газообразным H₂, и аммиаком (NH₃). Авторами работы [53] было обнаружено, что качество слоев AlN зависит не только от температуры роста и скорости потока исходных газов, но также от последовательности подачи исходных газов в реактор. Когда в реактор сначала подавали NH₃, а через 10 секунд подавали ТМА, слой AlN представлял собой монокристалл с гладкой морфологией поверхности. С другой стороны, когда ТМА подавался в реактор за 10 секунд до подачи NH₃, слой AlN состоял из разориентированных зерен. Чтобы выяснить разницу в последовательности подачи исходных газов, Каваками с соавторами [52] подвергали поверхность подложки α -Al₂O₃ воздействию только газа NH₃ в течение 3 минут при 1200°C. Тогда было введено понятие «метод эпитаксиального роста с изначально нитридизованным слоем». Позднее, при изучении влияния нитридации на рост InN, Ямамото с коллегами [54] было обнаружено, что процесс нитридации подложек α -Al₂O₃, приводящий к образованию монокристаллического слоя AlN, способствует росту InN, поскольку AlN имеет ту же кристаллографическую структуру, что и InN, а несоответствие параметров решеток заметно снижается. Значимость нитридного слоя, сформированного в результате нитридации сапфира, в управлении полярностью GaN была подчеркнута Рувьером [55], а недавно Моном [56] и Столярчук [57]. Поскольку от нитридации зависит кристаллическое совершенство последующих слоев A₃-нитридов и качество всей структуры в целом, данный процесс должен быть тщательно изучен и воспроизводим.

Рассматривая роль реконструкции поверхности (0001) Al₂O₃ в процессе нитридации и формирования гетерограницы AlN/Al₂O₃, любопытно, прежде всего, что исследователи эпитаксиального роста нитридов зачастую не обращают на неё внимания: не приводят картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) исходной реконструированной поверхности Al₂O₃, не наблюдают за изменением положения и интенсивности дифракционных рефлексов. Имеется одна экспериментальная работа [26], в которой исследуется влияние

реконструкции ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ на нитридизацию поверхности сапфира в потоке аммиака, причем здесь указывается на ее существенную роль. В данной работе на основании данных ДМЭО и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) утверждается, что образование реконструкции на поверхности сапфира при высоких температурах является необходимым условием для последующего успешного образования слоя AlN в потоке аммиака при относительно низких давлениях ($\sim 1 \times 10^{-5}$ Торр), обычно используемых в МЛЭ. Авторы приводят РФЭС данные демонстрирующие, что на поверхности при относительно низких температурах ($\sim 800^\circ\text{C}$ и ниже) процесс образования AlN не происходит. Нитридизация поверхности при более высоких температурах ($> 850^\circ\text{C}$), по их мнению, происходит успешно, поскольку видно появление и возрастание РФЭС-пика азота при увеличении экспозиции этой поверхности в потоке аммиака. Также на основании данных РФЭС утверждается, что образованный при нитридизации слой соответствует нитриду алюминия, а не оксинитриду алюминия. Однако дифракционные данные, приведенные в данной работе, не подтверждают образования кристаллической фазы AlN, т.к. в картинах ДМЭО не появляется новых рефлексов, соответствующих кристаллическому AlN. Если предположить, что на сапфире образовался псевдоморфный слой AlN (и он согласован с реконструкцией сапфира), то и в этом случае должны быть изменения в относительных интенсивностях рефлексов из-за изменения структурного фактора поверхностной ячейки. Такие изменения не видны в приведенных ДМЭО картинах поверхности и не обсуждаются в работе, поэтому фактически нет подтверждений образования кристаллической структуры AlN. Экспериментальный факт накопления азота на поверхности (согласно данным РФЭС) и образования химической связи Al-N, который наблюдали авторы, на самом деле, может быть связан с хемосорбцией азота или радикалов аммиака на поверхности, и, возможно, преимущественно на атомы алюминия, но при этом не происходило образования кристаллической фазы AlN. До сих пор остается открытым вопрос: на какой поверхности сапфира (реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ или

нереконструированной (1×1)) следует выполнять процесс нитридации для получения кристаллического слоя AlN?

1.5 Исследование процесса нитридации и слоев AlN

Несмотря на значимость процесса нитридации в формировании эпитаксиальных структур для различных применений, среди исследователей до сих пор нет согласия относительно механизмов начальной стадии эпитаксии AlN на Al_2O_3 . Например, Учида с соавторами [58] показали, что экспонирование подложки Al_2O_3 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 [59], напротив, было обнаружено, что граница раздела AlN/ Al_2O_3 является резкой и кристаллической и имеет типичные для эпитаксиального роста AlN на сапфире соотношения ориентаций: $(0001) AlN \parallel (0001) Al_2O_3$ и $[11\bar{2}0] AlN \parallel [1\bar{1}00] Al_2O_3$. Гранджан и др. [60] обнаружили, что в процессе нитридации параметр решетки кристаллического эпитаксиального слоя AlN резко изменяется от объемного значения Al_2O_3 0,275 нм до объемного значения AlN 0,311 нм. С другой стороны, Ван и др. используя рентгеновскую дифракцию *in situ* показали, что в процессе нитридации начальные и конечные напряжения в слое AlN схожи, и составляют около 1,5% по отношению к значению объемного AlN [61]. Кроме того, в работах отсутствует согласованность относительно влияния температуры на скорость нитридации: согласно экспериментальным данным работы [59] скорость нитридации уменьшается с ростом температуры, а в работе [62] было показано, что скорость не зависит от температуры. Следовательно, 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 на основе GaN, как например, в работах [58-63]. Но до сих пор не существует адекватной модели атомной структуры границы раздела AlN/ Al_2O_3 , а предлагаемые

модели нитридации сапфира во многом являются качественными. Чо и соавторы [59] и Двикусума и Куч [63] исследовали формирование нитридизованного слоя методом РФЭС и пришли к выводу, 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. Хотя РФЭС выдает сигнал, пропорциональный приповерхностным химическим концентрациям, трудно провести четкую калибровку между уровнем сигнала и эффективной толщиной пленки. Кроме того, обычный РФЭС (без углового разрешения) нечувствителен к кристаллографическому состоянию рассматриваемого химического вещества и обычно работает в режиме, для которого процесс нитридации прерывается на измерение (то есть *ex situ*). Систематические и законченные исследования кинетики процесса нитридации отсутствуют. В работе [62] процесс нитридации сапфира был смоделирован как «взаимная диффузия анионов (N^{3-} и O^{2-}) в стационарной решетке катиона (Al^{3+})». Данная модель не жизнеспособна, поскольку свободная частица N^{3-} в действительности не существует. Также, согласно предложенной модели, толщина нитридизованного 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. Кроме того, данные ДБЭО, представленные в статье [63], демонстрируют наличие трехмерных островков AlN (видны характерные рефлексы), но авторы использовали двумерную модель нитридизованного слоя.

Ваном с соавторами в работе [61] представлены более детальные исследования кинетики нитридации сапфира. 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 [61]. Данный подход продемонстрировал лучшее согласование рассчитанных кинетических кривых с экспериментальными

зависимостями [64]. Авторы пришли к выводу, что рост AlN контролируется термически активированными процессами, такими как диффузия и химические реакции [61]. Однако простые оценки максимальной скорости роста AlN по представленным экспериментальным кинетическим кривым при температурах 200 и 750 °С представляют значения 0,41 и 0,16 монослоя/мин, соответственно. Другой способ оценки показывает, что толщина нитридизованного слоя 0,6 нм достигается спустя 38 минут при 200°С (~ 0,063 монослоя/мин) и в течение 62 минут при 750°С (~ 0,039 монослоя/мин). Эти простые оценки, очевидно, расходятся с выводом выше. Более того, модель ЖМАК не объясняет механизм образования AlN из исходных реагентов: азота в аммиаке и алюминия в сапфире. Предполагается, что механизм нитридации может быть лучше описан в рамках реалистичной кинетики поверхностных реакций для исходных реагентов в рамках модели Жданова [65].

Согласно литературным данным, процесс нитридации протекает в несколько этапов. Так из работы [66] следует, что на начальном этапе нитридации на поверхности Al₂O₃ формируются зародыши кристаллической фазы AlN, которые впоследствии латерально разрастаются и формируют сплошной кристаллический слой AlN. Продолжение нитридации сапфира способствует увеличению толщины пленки AlN. В результате нитридации пленка кристаллического AlN состоит из разориентированных доменов и имеет развитую морфологию поверхности [66]. Кинетика образования AlN при нитридации интенсивно исследовалась с использованием различных методов. В работах [26,58,63,67,68] концентрацию связанного азота изучали методами РФЭС и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Гранджан с коллегами в работе [60] использовали метод ДБЭО для измерения постоянной кристаллической решетки AlN и исследования эволюции интенсивности дифракционных рефлексов AlN. Данные исследования показали, что формирование кристаллического AlN в процессе нитридации проходит в две ярко выраженные стадии. На первой стадии AlN формируется при высокой скорости, при этом ширина дифракционных рефлексов AlN уменьшается, что может быть связано с увеличением латеральных

размеров зародышей кристаллического AlN. На второй стадии процесс нитридации замедляется и выходит на постоянную скорость, так как нитридируются нижележащие слои (0001) сапфира, и процесс нитридации замедляется из-за необходимости диффузии активного азота в объем Al₂O₃ сквозь вновь сформированный монослой AlN. На скорость формирования AlN влияют условия нитридации, однако данные разнятся. Так, например, Учида и коллеги [58], 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 [60] 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 [67] исследовали процесс нитридации в установке МЛЭ с плазменной активацией азота при температуре подложки 400 °С и обнаружили, что сплошной слой AlN формируется лишь спустя 300 минут после начала нитридации. Двикусуме с соавторами [63] 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 [58, 60, 69-73], 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. В работах [26,58,60,63,67,68] было показано, что существует оптимальное время нитридации, в то время как слишком длинное или короткое время

нитридации приводит к снижению кристаллического совершенства последующего эпитаксиального слоя. Поскольку время является не единственным параметром, определяющим скорость нитридации, решение этой проблемы требует выбора критерия степени завершенности нитридации.

1.6 Влияние электронов различных энергий на кристаллические структуры

В молекулярно-лучевой эпитаксии для регистрации и *in situ* исследования процесса нитридации широко используется метод ДБЭО [74,75]. В данном методе основным инструментом исследования поверхности являются упруго рассеянные электроны высоких энергий (5-100 кэВ), которые используются для решения широкого круга задач: контроль морфологии поверхности синтезируемой пленки, регистрация реконструкции поверхности, определение латерального параметра решетки кристалла, определение механизма роста эпитаксиального слоя (двумерный послойный, трехмерный островковый или смешанного типа механизмы роста).

Было обнаружено, что использование электронных пучков для химического и структурного анализа твердых тел может влиять на исследуемые характеристики. Данные эффекты были впервые обнаружены в ходе анализа биологических материалов методами электронного микроанализа и просвечивающей электронной микроскопии. Затем было выявлено, что данное радиационное воздействие имеет место не только в органических, но и в неорганических материалах. Изменения материала обычно происходят в объеме структуры, так как в данных методах анализа используются электронные пучки с высокой энергией, проникающие на большую глубину. Так в работе [76], Двуреченским А.В. и соавторами методами обратного рассеяния, измерения поверхностного сопротивления и эффекта Холла исследовались профили распределения ионно-внедренной в кремний примеси (Р, As, Sb) при многократном электронном импульсном отжиге в наносекундном режиме. Максимальная энергия электронов составляла 10 кэВ при длительности импульса 500 нс и плотности энергии в диапазоне импульсов от 0,1 до 2,0 Дж/см². Было установлено, что с увеличением количества отжигающих импульсов профили

распределения примеси меняют форму и расширяются вглубь образца. Результаты объяснялись моделью плавления приповерхностного слоя, толщина которого превышала характерную длину диффузии примеси за время существования расплава после воздействия единичного импульса электронов. В работе [77] сообщалось, что электронное воздействие импульсами большой мощности генерирует точечные дефекты в облучаемом материале. В связи с этим Двуреченским А.В. и соавторами была выполнена работа [78] по исследованию структуры самих точечных дефектов и повреждений решетки кремния, вызванных высокоэнергичным электронным облучением, с целью обнаружения изменений в конфигурации их атомов при высоких концентрациях примесей. Авторы заключили, что изменения структуры дефектов в кристаллическом материале могут быть двух типов: 1) хаотическое искажение конфигурации атома дефекта из-за нарушения взаимодействия между компонентами, 2) перестройка кристаллической структуры вследствие захвата компонентов пары Френкеля или примесей. После длительного электронного облучения кремния были обнаружены изменения в конфигурации атомов точечных дефектов, связанные с компонентом пары Френкеля, а также захвата примесей дефектами. Так, например, в кремнии р-типа, легированным алюминием, при облучении электронами дозой $>10^{18}$ см⁻² с энергией ~ 1 МэВ, наблюдалось образование междуузельного дефекта дивакансия-примесь. Данный дефект связан с выходом легирующей примеси из узла решетки в междуузелье, ее последующей миграцией при облучении электронами и стабилизацией в окрестности дивакансии. Аналогичный дефект наблюдался при облучении кремния легированным бором. В кремнии n-типа, легированным фосфором и мышьяком до уровня $1 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$ см⁻³ и облученном электронами дозой $>10^{18}$ см⁻², одним из преобладающих дефектов являлся комплекс G16 - комплекс вакансия-примесь с пространственным разделением компонентов.

В случае использования электронного пучка для исследования поверхности образца, эксперимент можно представить в общем виде следующим образом: поверхность кристалла возбуждается фактором воздействия – электронами, при этом возникают определенные физические явления. Анализ конкретных

параметров возникающих явлений позволяет определить структуру и состав поверхности твердых тел.

Основные методы, реализованные на основе комбинации фактор воздействия – электроны, отклик – электроны: Оже-электронная спектроскопия, дифракция медленных электронов и ДБЭО. Метод ОЭС включает ионизацию уровней атомов твердого тела при энергиях возбуждающего электронного пучка $\sim 1,5\text{--}2,0$ кэВ и детектирование испускаемых Оже-электронов (обладающих дискретным набором значений энергии), возникающих при заполнении дырок на глубоких электронных оболочках атома, обычно с энергией $<1,5$ кэВ. В методах, основанных на дифракции электронов, анализируемые электроны имеют ту же энергию, что и первичные, то есть анализируются упруго рассеянные электроны. Дифракция медленных электронов обычно исследуется в интервале энергий $\sim 30\text{--}200$ эВ. Эксперименты по дифракции быстрых электронов проводятся при значительно более высоких энергиях (до ~ 100 кэВ). Условие ДБЭО выполняется при углах скольжения, как для первичных, так и для упруго отраженных электронов $\leq (1\text{--}3)^\circ$, поэтому глубина проникновения мала [79].

Таким образом, в поверхностно-чувствительных методах, таких как Оже-электронная спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ), дифракция медленных электронов на отражение, радиационные эффекты влияния электронного пучка могут налагать ограничения на практическое применение данных методов [80]. В работе [81] было отмечено, что поток электронов может полимеризовать остаточные углеводородные соединения или гидроксильные группы, приводя к углеродному загрязнению подложки или адсорбции оксидов, в виде поверхностных дефектов. В работе [82] описывается радиационное воздействие пучками электронов (от 2 до 30 кэВ), используемых в растровом электронном микроскопе, на алмазы, в которые были предварительно имплантированы ионы азота. В процессе взаимодействия с поверхностью алмаза, электроны локально способствовали образованию дефектов в виде отрицательно заряженных центров вакансий азота (N^-_v - центров) без предварительного термического отжига. После электронного воздействия с

последующим термическим отжигом (800 °С) количество образовавшихся N_{v} -центров увеличивалось в 1,8 раза по сравнению с термическим отжигом в отсутствие пучка. В процессе взаимодействия с твердым телом высокоэнергичные электроны теряли свободную энергию главным образом в процессе неупругого рассеяния валентных электронов, передавая ~10-20 эВ и создавая горячие электроны и дырки. Горячие носители заряда термализовались в пределах нескольких пикосекунд до состояний вблизи минимумов зоны проводимости и валентной зоны, куда они диффундировали до процесса излучательной/безызлучательной рекомбинации. Некоторые носители заряда захватывались поверхностными или точечными дефектами. С повышением энергии электронов повышалась концентрация дефектов в виде N_{v} - центров. Анализ процесса переноса энергии от ускоренных частиц взаимодействующих с кристаллической решеткой показал, что электроны с энергиями 1-10 МэВ образуют точечные дефекты в виде междоузельных ионов и вакансий (пары Френкеля), которые предположительно образуют центры рассеяния [83].

Как видно из приведенного выше обзора литературы, падающий электронный пучок широкого диапазона энергий взаимодействует с атомами и молекулами поверхности и объема материала и может влиять на достоверность получаемых экспериментальных данных [84-92].

1.7 Механизмы радиационного воздействия электронного пучка

Поскольку процесс нитридации происходит на поверхности подложки сапфира, в данной части работы сделан акцент на обзор механизмов взаимодействия электронов именно с поверхностью различных материалов. В результате такого взаимодействия могут происходить следующие явления: вторичная электронная эмиссия, электронно-стимулированная десорбция/адсорбция, нагрев, плавление материала.

1.7.1 Вторичная электронная эмиссия

Вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ) представляет собой процесс испускания электронов (называемых вторичными) твердыми телами при их облучении первичными электронами. Временной промежуток между входом в исследуемый образец первичных и выходом вторичных электронов составляет не более 10^{-14} – 10^{-12} с. Если облучаемый электронами образец имеет толщину меньше длины пробега первичных электронов, вторичные электроны эмитируются как со стороны облучаемой поверхности (ВЭЭ «на отражение»), так и с ее обратной стороны (ВЭЭ «на прострел»).

На рисунке 2 представлен типичный энергетический спектр вторичных электронов. Видно, что он имеет непрерывный характер от энергии $E = 0$ до энергии первичных электронов $E_{п}$.

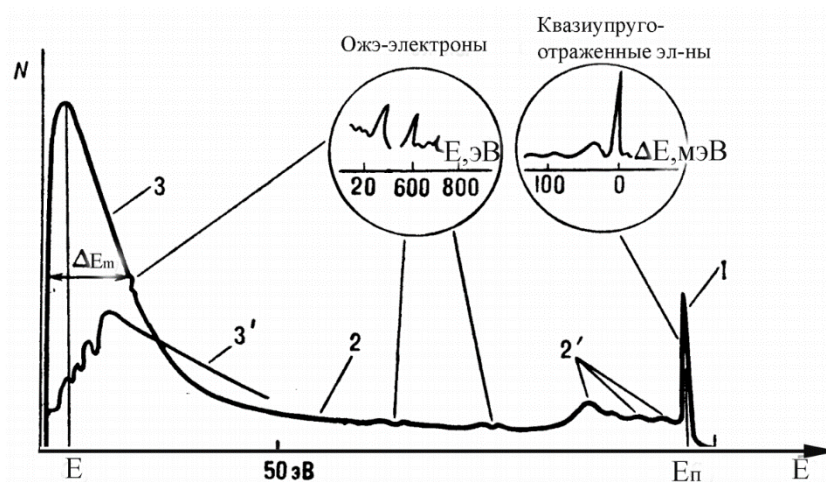


Рисунок 2. Спектр энергий вторичных электронов: 1 – квазиупруго и упруго отраженные электроны; 2 – неупруго отраженные электроны (в том числе с характеристическими потерями энергии – 2'); 3 – истинно вторичные электроны; 3' – пример спектра истинно вторичных электронов в плоскости (100) монокристалла W, полученного в узком телесном угле [79].

В соответствии с рисунком 2 в общем потоке вторичных электронов можно условно выделить 4 группы:

- 1) упруго отраженные (упруго рассеянные) первичные электроны;
- 2) квазиупруго отраженные электроны;

- 3) неупруго отраженные первичные электроны ($E > 50$ эВ);
- 4) истинно вторичные электроны ($E \leq 50$ эВ).

Упругое отражение (рассеяние) первичных электронов определяется энергетической зонной структурой приповерхностной области эмиттера. Эти электроны появляются благодаря упругому резонансному рассеянию первичных электронов у порогов коллективных и одночастичных возбуждений электронов твердого тела, а в случае монокристаллов – при дифракции первичных электронов [79]. Квазиупруго отраженные электроны – это тоже первичные электроны, но потерявшие часть энергии (до сотен мэВ) на возбуждение колебаний кристаллической решетки – фононов. Неупругое рассеяние электронов обусловлено рассеянием первичных электронов на электронах твердого тела и торможением при их движении в электрическом поле приповерхностной области твердого тела. Поток неупруго рассеянных электронов состоит из диффузно рассеянных и рассеянных на большие и малые углы. Истинно вторичные электроны представляют собой электроны вещества, получившие от первичных и неупруго отраженных первичных электронов энергию, достаточную для выхода в вакуум, т. е. превышающую работу выхода. Для металлов наиболее вероятная энергия истинно вторичных электронов $E_m \sim 2\text{--}4,5$ эВ и полуширина максимума $\Delta E_m \sim 12\text{--}15$ эВ. Для диэлектриков $E_d \sim 1$ эВ и $\Delta E_d \sim 1,5\text{--}3$ эВ.

Показанная на вставке к рисунку 2 тонкая структура электронного спектра обусловлена Оже-электронами и характеристическими потерями энергии на возбуждения атомов вещества. Она несет информацию об элементном составе вещества, химических связях и взаимном расположении атомов. Тонкая структура спектра истинно вторичных электронов, эмитируемых из монокристаллов и регистрируемых в узком телесном угле, отражает распределение плотности электронных состояний выше уровня Ферми [79].

1.7.2 Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД)

При определенных условиях облучение твердого тела разными частицами может приводить к его разрушению [97–99]. Считалось, что для этого ионам

достаточно энергии в несколько десятков электронвольт, а электроны необходимо разгонять до энергий в сотни кэВ или МэВ. Однако в работе [100] было обнаружено, что и более «медленные» электроны (с энергией всего лишь в несколько десятков эВ) также разрушают твердые тела. Поскольку такие электроны проникают в мишень на незначительную глубину, в этом случае часто говорят о радиационном разрушении поверхности. Облучение поверхности твердых тел электронами вызывает возбуждение электронной подсистемы вблизи поверхности, в результате чего, может произойти десорбция атомов или ионов с поверхности твердого тела. Поэтому ЭСД является одним из основных методов изучения электронной структуры поверхности и ее изменений с изменением внешних условий.

Возможность десорбции атомов и молекул с поверхности твердых тел при электронном облучении поверхности в настоящее время объясняется с привлечением 2-х возможных подходов: кинетического и основанного на возбуждении электронной системы адсорбата [79].

1.7.2.1 Кинетический механизм ЭСД

Типичные значения энергий, используемых в спектроскопии ЭСД, лежат в диапазоне сотен эВ (~500 эВ и ниже). Кинетическую энергию ΔE , передаваемую атому при столкновении с электроном, можно оценить на основе теории столкновений по формуле

$$\Delta E = E_0 \frac{4m_e m_a \cos^2(\varphi)}{(m_a + m_e)^2}, \quad (1)$$

где m_a и m_e – массы атома и электрона; E_0 – энергия налетающего электрона; φ – угол рассеяния.

На основании уравнения (1) для атомов водорода, бомбардируемых электронами с энергией 100 эВ, $\Delta E \sim 0,2$ эВ. Но уже при энергиях электрона ~10 кэВ, энергия, переданная электроном атому водорода может составлять ~10–20 эВ, что вполне достаточно для его удаления с поверхности после упругого столкновения первичного электрона с атомом образца, расположенным на/в поверхностном слое. Таким образом, одним из эффективных механизмов ЭСД

водорода при энергии электронов выше 10 кэВ является прямая передача импульса от первичного электрона атому водорода.

Стоит отметить, что при энергиях первичных электронов выше 10 кэВ эффективны процессы ионизации внутренних оболочек атомов в твердом теле, в результате которых появляются как вторичные электроны, возникающие в результате ионизации, так и Оже-электроны. Общее число тех и других может существенно превышать число первичных электронов, а их энергия вполне достаточна, чтобы при столкновении с атомами водорода, расположенными на поверхности, выбить их за пределы твердого тела.

Поскольку в процессе облучения твердых тел электронным пучком с поверхности могут десорбироваться атомы с массой гораздо большей массы атома водорода, для описания процесса ЭСД кинетический механизм будет неприменим. К примеру, кинетическая энергия ΔE , передаваемая атому кислорода при столкновении с электроном энергии 11 кэВ, на основе теории столкновений согласно формуле (1) составит всего $\sim 1,5$ эВ, а атому алюминия менее 1 эВ.

На сегодняшний день разработано несколько моделей ЭСД, объясняющих десорбцию с поверхностей объектов различной природы: металлов, оксидов, кристаллов с ионной и частично ионной связью.

1.7.2.2 Модель Мензеля-Гомера-Рэдхеда

Первая модель ЭСД была предложена Д. Мензелем, Р. Гомером и П.А. Рэдхедом в 1964 г. (МГР-модель) для системы, состоящей из металла и адсорбированной на его поверхности нейтральной частицы [98, 99]. Механизм Мензеля-Гомера-Рэдхеда схематически проиллюстрирован на рисунке 3, который показывает потенциальные кривые для адсорбированной частицы в основном состоянии (нижняя кривая) и в ионизованном, или возбужденном (верхняя кривая). На большом расстоянии от поверхности кривые разделены энергией ионизации (возбуждения) E_i частиц в свободном состоянии. Электронно-стимулированная ионизация (возбуждение) адсорбированных частиц означает переход с нижней на верхнюю кривую, как показано вертикальной стрелкой на рисунке 3а.

Переход «вертикальный», так как за время быстрого электронного перехода положение адсорбированной частицы остается неизменным. Как видно из рисунка, если переход происходит в область отталкивания на верхней кривой, то частица может десорбироваться в виде иона или возбужденного атома (или молекулы) с кинетической энергией, находящейся в диапазоне, указанном на рисунке 3а. Однако, на своем пути от поверхности ион имеет конечную вероятность нейтрализоваться (соответственно возбужденные частицы имеют конечную вероятность вернуться в невозбужденное состояние). В результате частица возвращается на энергетическую кривую основного состояния, но с избыточной кинетической энергией, запасенной за время пребывания в ионизованном (возбужденном) состоянии (рисунок 3б). Если кинетическая энергия достаточно высока, то частица десорбируется в нейтральном невозбужденном состоянии с кинетической энергией, указанной на рисунке 3б.

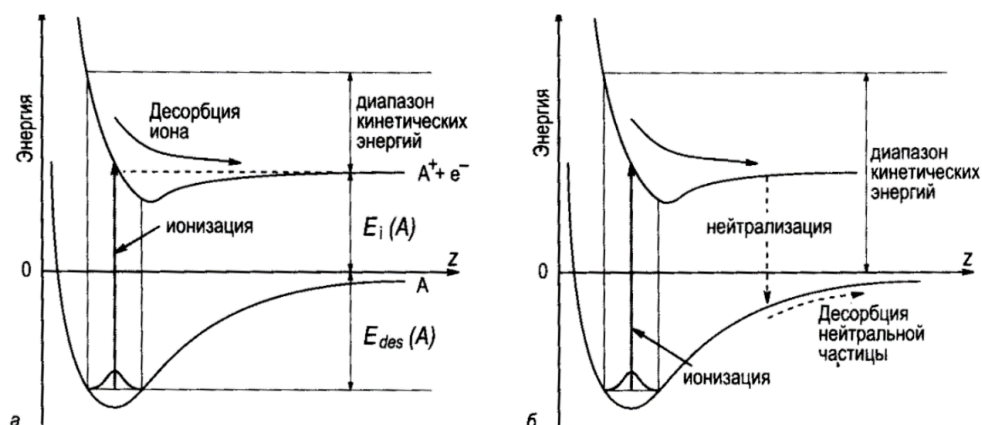


Рисунок 3. Диаграммы потенциальной энергии, иллюстрирующие процессы, участвующие в электронно-стимулированной десорбции адсорбированных частиц: а – в виде ионов; б – в виде нейтральных частиц в соответствии с моделью Мензеля-Гомера-Рэдхеда [79].

Данный механизм использовался для описания адсорбции кислорода на вольфраме [101], а также для исследования окислов вольфрама [102,103]. Измерялся выход ионов O^+ в зависимости от энергии облучающих электронов, времени адсорбции кислорода и от температуры поверхности.

1.7.2.3 Модель Кнотека-Фейбельмана

В 1978 году авторы Кнотек и Фейбельман впервые представили доказательства принципиально нового механизма стимулированной десорбции ионов. Авторы показали, что данный механизм, а именно Оже-распад дырок на остовных уровнях атома, объясняет, как наблюдаемые пороговые, так и большие переносы заряда, участвующие в электронно-стимулированной десорбции положительных ионов (O^+ , OH^+ и F^+) из оксидов переходных металлов с максимальной степенью окисления (TiO_2 , V_2O_5 и WO_3), в то время как общепринятая МГР-модель ЭСД не могла этого объяснить [104].

Типичная картина ЭСД, согласно модели Мензеля, Гомера и Рэдхеда, состояла в том, что первичный пучок стимулировал переход связанного электрона в антисвязывающее или несвязывающее состояние; в результате эффективный потенциал между поверхностным атомом и твердым телом становился отталкивающим, и атом десорбировался. В этой модели теоретический порог десорбции обычно прогнозировался низким, порядка 15-20 эВ. Кроме того, данная модель оставляла открытым вопрос о том, как сильно электроотрицательному атому, такому как кислород, который обычно связан зарядом -1 или -2, удастся десорбироваться в виде O^+ , что на первый взгляд является маловероятным процессом, требующим переноса от 2 до 3 электронов [104].

Данные, лежащие в основе модели Кнотека-Фейбельмана (КФ-модели), были получены из измерений ЭСД, Оже-спектроскопии и низкоэнергетической спектроскопии электронных потерь, которые были сделаны на серии образцов оксидов переходных металлов (TiO_2 , V_2O_x , WO_3 , Cr_2O_3 и NiO). Все образцы, представлявшие собой монокристаллы, кроме V_2O_x , который был стеклообразным или поликристаллическим, подвергались очистке ионным распылением и отжигу электронным пучком.

Суть модели сводится к следующему: первичный электрон создает вакансии на остовных электронных уровнях катионов и анионов. На рисунке 4 изображена в качестве иллюстрации схема десорбции кислорода из TiO_2 . Верхний заполненный уровень титана $3p$ ионизируется налетающим электроном. Заполнение

сгенерированной дырки возможно только за счет межатомного Оже-процесса, т.к. своих свободных электронов у титана нет. Переход валентного электрона с уровня 2p кислорода на уровень 3p титана может сопровождаться выходом из валентной зоны одного или двух электронов. Потеряв два или три электрона, ион O^{2-} становится нейтральной частицей O^0 или положительным ионом O^+ и может десорбироваться в результате кулоновского отталкивания. При изучении зависимости потока десорбирующихся положительных ионов кислорода с поверхности TiO_2 от энергии электронов было установлено, что существует энергетический порог (21,8 эВ), начиная с которого десорбция O^+ становится заметной. При энергии больше 33,6 эВ выход O^+ растет настолько быстро, что для их регистрации требуется существенно меньшая (в 500 раз) чувствительность измерительной аппаратуры [105].

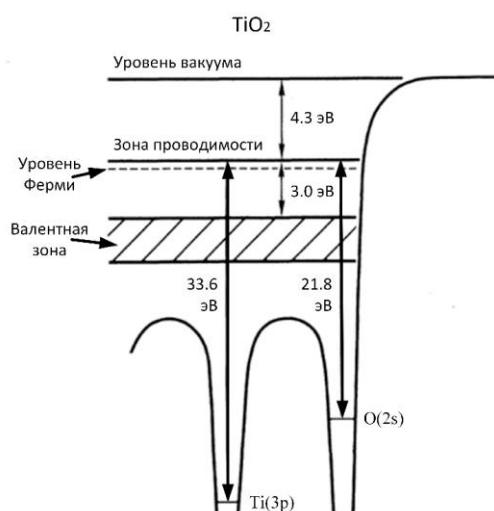


Рисунок 4. Схема межатомного Оже-распада в TiO_2 по механизму Кнотека-Фейбельмана.

1.7.2.4 Релаксационная модель

Позже модель Кнотека-Фейбельмана была дополнена. Суть релаксационной модели заключается в следующем [98,106,107]: под воздействием внешних облучающих электронов (или фотонов) хемосорбционная связь между адатомом и поверхностным атомом разрушается по механизму Кнотека-Фейбельмана [104,108] (поверхностный атом может быть атомом подложки или, например,

фрагментом адсорбированной двухатомной молекулы [106,107]). При этом электроны перераспределяются таким образом, что между ионами возникает кулоновское отталкивание. Один ион начинает ускоряться в поле второго иона. В некоторый момент времени двухдырочное состояние на ускоряющемся ионе распадается, и ускоряющее локальное поле исчезает. Если к этому моменту ион набрал кинетическую энергию, достаточную для преодоления притяжения, создаваемого силами изображения второго иона в подложке – он десорбируется. В противном случае первый ион вновь вернется на поверхность. Аналитическая теория такого процесса приведена в работах [106,107].

1.7.2.5 Модель Пули-Херша

Для объяснения процесса ЭСД с поверхности щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), Пули [109] и Херш [110] предложили модель, согласно которой падающий пучок электронов возбуждает в ионном кристалле связанные электронно-дырочные пары (экситоны). Эти возбуждения за счет локального экситон-фононного взаимодействия локализуются, образуя автолокализованные экситоны (АЛЭ). АЛЭ представляет собой электрон и двухгалогидный молекулярный ион, расположенный в двух анионных узлах. Возбужденное состояние такого автолокализованного экситона нестабильно относительно сдвига вдоль $\langle 110 \rangle$ кристаллографической оси. В результате АЛЭ распадается на френкелевскую пару: F - центр (анионная вакансия с захваченным электроном) и H - центр (X_2^- молекулярный ион, занимающий анионный узел). H-центр путем цепочки последовательных замещений диффундирует к поверхности вдоль оси $\langle 110 \rangle$. Если H-центр зарождается на небольшой глубине, то при его подходе к поверхности он распадается и при этом может десорбироваться атом галогена. Одним из важных достоинств данной модели является то, что в отличие от КФ-модели она объясняет многие закономерности ЭСД нейтральных атомов галогенов с поверхностями ЩГК, в том числе и преимущественный выход частиц в направлениях $\langle 110 \rangle$, соответствующих плотной упаковке ионов галогена. В работе [111] с помощью Оже-электронной спектроскопии исследовали электронно-стимулированную десорбцию с поверхности нитрида бора разных модификаций - гексагональной,

ромбоэдрической, кубической и вюрцитной. Было показано, что только образцы вюрцитного VN подвержены разрушению при облучении электронами энергий, не превышающих 5 кэВ, при дозах более 10^{20} см⁻². При выборе энергии облучающих электронов исследователи подбирали условия, при которых не происходит зарядка поверхности. Данное условие выполняется при значениях коэффициента вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) $\delta > 1$. В процессе измерений было определено, что такой режим возможен при энергии электронов $E = 1-3$ кэВ [112].

Выводы к первой главе

Опираясь на имеющиеся результаты исследований, можно прийти к выводу, что последовательное формирование зародышевого и буферного слоев AlN является наиболее эффективным методом роста А₃-нитридных гетероструктур высокого кристаллического совершенства на подложках α -Al₂O₃, однако до сих пор отсутствует общепринятая модель нитридации сапфира. Более того, несмотря на значительное число публикаций, посвященных исследованию процесса нитридации разными методами, до сих пор существуют противоречивые сведения о выборе поверхности подложки сапфира и начальных условий для проведения процесса нитридации.

Как видно из приведенного обзора литературы, повреждения электронным пучком и связанные с ним радиационные эффекты влияют на образцы во время анализа и представляют собой следующие механизмы, зачастую возникающие параллельно: изменения в составе материала, структурные изменения решетки, генерация/уничтожение электронных дефектов, зарядка поверхности. Данные микроскопические явления приводят к большему количеству макроскопических событий, которые включают электронно-стимулированную адсорбцию, десорбцию, разложение, травление, окисление, диффузию, электромиграцию, аморфизацию, нагрев или плавление материала, и, таким образом, могут влиять на достоверность экспериментальных данных. Поэтому влияние высокоэнергичных электронов, используемых в методе ДБЭО, на процессы, происходящие на поверхности сапфира, должно быть досконально исследовано.

Глава 2. Экспериментальное оборудование и образцы

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. Нагреватель был выполнен в виде танталовой спирали, помещенной в форму из пиролитического нитрида бора. Температура поверхности регистрировалась с помощью инфракрасного пирометра Ircop (одноцветный пирометр интенсивности). Данные пирометра были откалиброваны подгонкой спектров теплового излучения подложки согласно закону Планка, процедура подробно описана в работе [113]. Исходная шероховатость поверхности подложки сапфира, использованной в экспериментах, характеризовалась среднеквадратичным отклонением (СКО) ~120 пм. Шероховатость оценивалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с площади образца 5×5 мкм².

Метод дифракции быстрых электронов на отражение, используемый в экспериментах, является уникальным *in situ* методом изучения структуры поверхности, реконструкционных фазовых переходов поверхности и кинетики химических реакций на поверхности. В данном методе электронный пучок в виде плоской монохроматической волны поступает на поверхность кристалла под

скользящим углом $\leq (1-3)^\circ$, удовлетворяя условию Вульфа-Брэгга: $2d\sin\varphi=n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние в кристалле, φ – угол скольжения, т. е. угол между отражающей плоскостью и падающим лучом, λ – длина волны излучения и n – порядок отражения, т. е. положительное целое число. После взаимодействия с атомами кристаллической решетки упруго отраженная волна в виде характерных максимумов дифракции (дифракционных пучков) попадает на люминесцентный экран (рисунок 5).

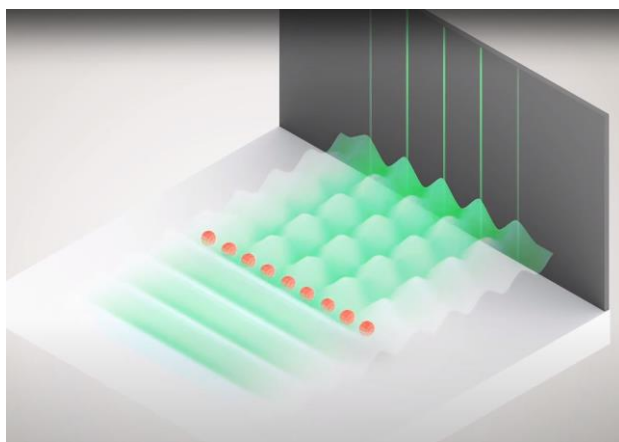


Рисунок 5. Схематичное изображение механизма дифракции быстрых электронов на отражение на одномерной цепочке атомов.

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 то же время дифракционный эксперимент требует использования комплексных подходов: получение сверхвысокого вакуума, использование молекулярных пучков, подготовка атомарно чистых и гладких поверхностей кристаллов, а также навыки использования дифракционного оборудования.

Поскольку сапфир является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 9,5$ эВ, при воздействии электронного пучка заряд накапливался на поверхности, что влияло на качество получаемых экспериментальных данных. Для уменьшения влияния зарядки поверхности сапфира электронным пучком, повышения однородности нагрева и потока аммиака, использовался образец с напылённым на лицевую сторону подложки слоем молибдена толщиной около 0,15 мкм, кроме центрального участка диаметром 5 мм (рисунок 6а). Изображение образца с напылённым на лицевую сторону подложки слоем молибдена в ростовой камере установки МЛЭ СВЕ-32(Р) при $T = 880$ °С приведено на рисунке 6б.

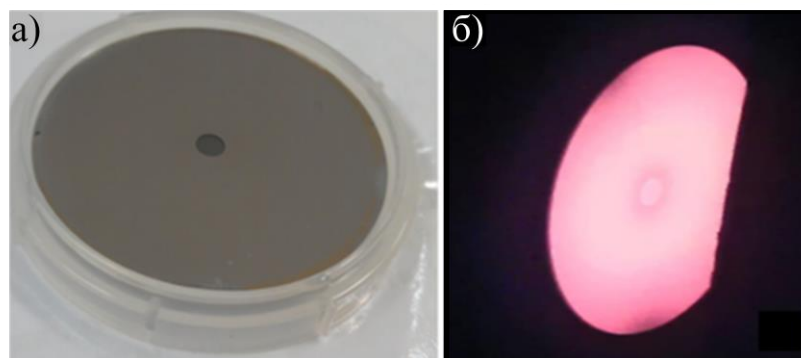


Рисунок 6. Изображение образца малой площади: образец (а) при комнатной температуре до загрузки и образец (б) в ростовой камере установки МЛЭ СВЕ-32(Р) при $T = 880$ °С.

В экспериментах по исследованию радиационных эффектов влияния электронного пучка на процесс нитридации в качестве источника высокоэнергичных электронов в установке ДБЭО использовалась электронная пушка модели СЕР 606. Материал катода - вольфрам. Согласно паспортным данным при стандартных условиях (напряжение модулятора 11 кВ, ток накала 1,6 А) электронная пушка обеспечивает ток эмиссии около 100 мкА. Согласно формуле Ричардсона-Дешмана, плотность тока эмиссии экспоненциально зависит от температуры катода. Температура катода оценивалась по закону Стефана-Больцмана. Предполагалось, что ток накала расходуется в основном на нагрев катода и рассеивается в виде теплового излучения. Для контроля величины тока эмиссии, измерялась интегральная интенсивность свечения I люминесцентного

экрана, направляя электроны высокой энергии непосредственно на экран. Материал экрана – поликристаллический оксисульфид гадолиния, легированный иттербием ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}$), обладающий высокой эффективностью катодолюминесценции. 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. $\text{см}^3/\text{мин}$ при температуре подложки 880°C . Автоматическое вращение подложки в процессе ростовых экспериментов позволило минимизировать влияние электронного пучка.

Для исследования процесса формирования кристаллического AlN на реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ поверхности сапфира, подложки нагревались до 1150°C до появления характерных дифракционных рефлексов на люминесцентном экране, свидетельствующих о реконструкции $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ поверхности. Нереконструированные и реконструированные $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ поверхности сапфира подвергались воздействию аммиака 25 норм. $\text{см}^3/\text{мин}$ в течение 10 минут при температуре 880°C . Информация о реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ поверхности Al_2O_3 и нитридации сапфира была получена *in situ* с помощью дифракции быстрых электронов на отражение с энергией электронов 11 кэВ. Процесс формирования реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ поверхности сапфира и появления кристаллической фазы в процессе нитридации нереконструированной поверхности Al_2O_3 регистрировался ПЗС-камерой с люминесцентного экрана для последующей обработки и анализа экспериментальных данных.

С целью воспроизведения реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ поверхности сапфира, на нереконструированную поверхность Al_2O_3 наносили металлический алюминий. Атомарный алюминий поступал на поверхность сапфира из эффузионных ячеек фирмы SemiTEq специальной конструкции, предотвращающей вытекание расплавленного алюминия в атмосфере остаточного аммиака (т.н. «creeping»-эффект). Толщина нанесенного алюминия точно регулировалась

автоматическим перекрытием заслонок, расположенных над эффузионными ячейками алюминия. Эквивалентное давление в пучке (ВЕР) потока алюминия составляло $1,3 \times 10^{-7}$ Торр. Калибровка потока алюминия проводилась при криопанелях, заполненных жидким азотом (остаточное давление в камере составляло $1,0 \times 10^{-9}$ Торр).

Исходные нереконструированная и реконструированная ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности сапфира исследовались методами АСМ и ДБЭО. Сапфир с нанесенным кристаллическим алюминием исследовался методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Разрушение реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности сапфира электронным пучком осуществлялось при тех же значениях интенсивности I люминесцентного экрана 145, 195, 245 отн.ед. в диапазоне тока накала 1,6–1,8 А.

Для исследования процесса электронно-стимулированной десорбции водорода с поверхности сапфира, подложки импульсно облучали высокоэнергичным электронным пучком с энергией 11 кэВ в течение 3 минут со скважностью 2. Остаточное давление водорода в ростовой камере регистрировалось масс-спектрометром RGA 200 фирмы Stanford Research System (SRS). Для исследования начальной стадии формирования AlN на нереконструированной поверхности (0001) Al₂O₃, поток аммиака варьировался в диапазоне 12,5–400 норм. см³/мин при фиксированной температуре 880 °С, а при фиксированном потоке аммиака 25 норм. см³/мин температура подложки варьировалась в диапазоне 865–1020 °С.

Нитридизованная поверхность сапфира исследовалась методами дифракции быстрых электронов на отражение и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На заключительном этапе выращивался слой AlN толщиной 1 мкм в потоке аммиака 15 норм. см³/мин при температуре подложки 940 °С со скоростью 0,3 мкм/ч. Морфология полученных слоев AlN изучалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Кристаллическое качество пленок оценивалось методом дифракции рентгеновских лучей. Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием трехкристального рентгеновского спектрометра.

Глава 3. Нитридизация нереконструированной и реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхности сапфира

Данная глава посвящена изучению методом дифракции быстрых электронов на отражение процесса нитридизации нереконструированной и реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхностей (0001) сапфира. При исследовании процесса экспонирования реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ и нереконструированной поверхности сапфира в потоке аммиака, анализировались изменения в дифракционных картинах (ДК), а именно перераспределение интенсивностей рефлексов соответствующих поверхностей Al_2O_3 , либо появление дополнительных рефлексов после воздействия аммиаком. Также исследовался электронно-стимулированный реконструкционный переход от сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ сапфира в структуру (1×1) в области воздействия высокоэнергичного электронного пучка. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в статьях [A1, A6] и тезисах докладов [A7, A8, A11, A15, A17, A20, A22].

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.

На рисунках 7а и 7г схематично изображены гексагональная кристаллическая решетка сапфира (0001) с параметром элементарной ячейки $a_{Al_2O_3} = 4,76 \text{ \AA}$ и расположенная на ней гексагональная кристаллическая решетка AlN (0001) с параметром элементарной ячейки $a_{AlN} = 3,11 \text{ \AA}$. Сплошными фиолетовыми кружками обозначены атомы алюминия Al^{3+} в сапфире на расстоянии $2,75 \text{ \AA}$, полыми кружками – октаэдрические пустоты, образованные двумя слоями атомов кислорода O^{2-} в сапфире (здесь не показаны). Сплошными зелеными кружками обозначены атомы алюминия Al^{3+} в AlN. Также индексами Миллера обозначены характерные симметричные направления (азимутальные направления) в

кристаллической решетке сапфира. Типичная ДК исходной нереконструированной поверхности сапфира показана на рисунке 7б при распространении электронного пучка (отмечено красными стрелками на рисунке 7а) вдоль симметричного азимутального направления подложки $[10-10]$. Поверхность экспонировалась в потоке аммиака 25 норм. см³/мин при температуре подложки 880°C в течение 10 минут. Дифракционная картина поверхности сапфира после нитридации показана в том же симметричном азимутальном направлении (отмечено синими стрелками на рисунке 7а) на рисунке 7в. Отчетливо видно появление нового дифракционного рефлекса, при этом дифракционные рефлексы сапфира погасли. Важно подчеркнуть, что на ДК видны рефлексы от узлов кристаллической решётки, расположенных в плоскостях строго перпендикулярно направлению распространения пучка.

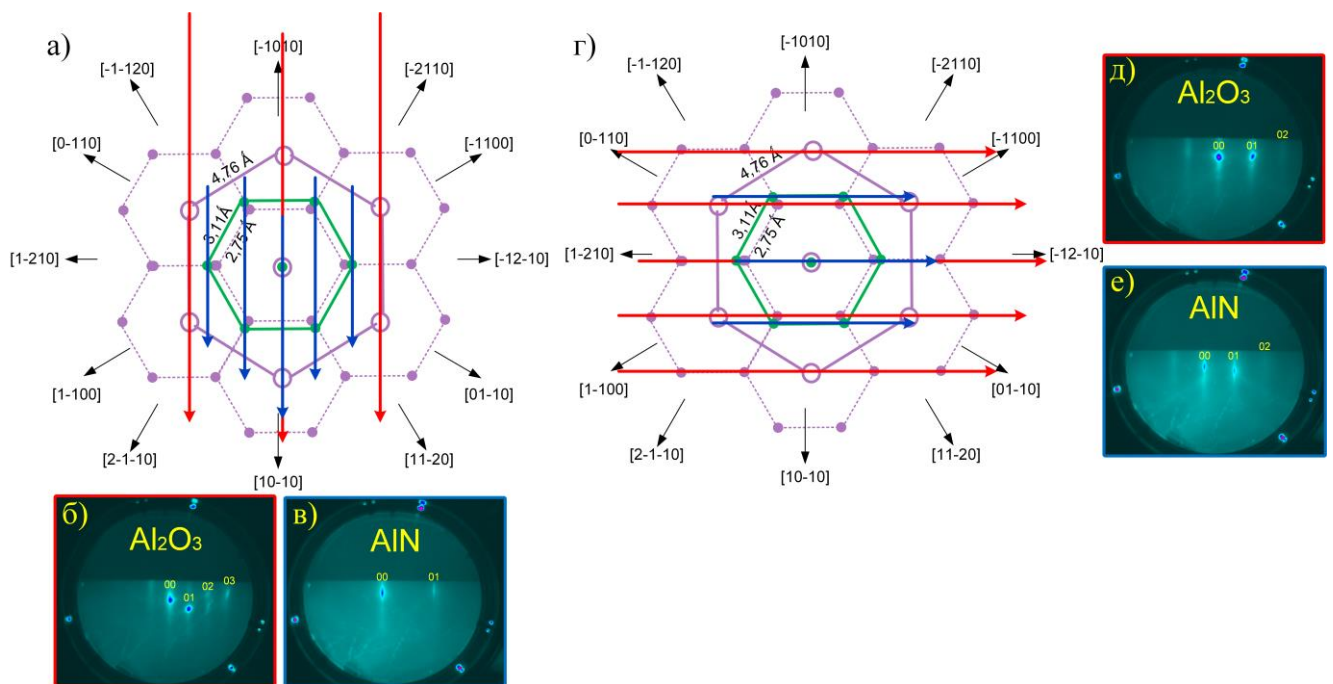


Рисунок 7. Схематичное изображение гексагональной кристаллической решетки сапфира (0001) с расположенной на ней гексагональной кристаллической решеткой AlN (0001) (а) и (г). Сплошными фиолетовыми кружками обозначены атомы алюминия Al³⁺ в сапфире. Полыми кружками обозначены октаэдрические пустоты, образованные двумя слоями атомов кислорода O²⁻ в сапфире (здесь не показаны). Сплошными зелеными кружками обозначены атомы алюминия Al³⁺ в

AlN. Дифракционные картины нереконструированной (1x1) поверхности сапфира до (б) и после (в) нитридации с характерными рефлексами кристаллической фазы AlN в азимутальном направлении [10-10], а также до (д) и после (е) нитридации в азимутальном направлении [-12-10].

Из полученных ДК определено отношение расстояния между новым рефлексом (01) и рефлексом (00) d_{new} (рисунок 7в) к расстоянию между основными рефлексами сапфира (01) и (00) $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (рисунок 7б), которое составило $d_{\text{new}}/d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,67$. Данное соотношение хорошо согласуется с параметрами периодов решетки нереконструированных поверхностей Al_2O_3 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 связано с разворотом элементарной ячейки AlN на 30° относительно элементарной ячейки сапфира.

При повороте образца изменяется и положение рефлексов на дифракционной картине. К примеру, при повороте подложки на 90 градусов, ДК исходной нереконструированной поверхности сапфира примет вид, изображенный на рисунке 7д при распространении электронного пучка (отмечено красными стрелками на рисунке 7г) вдоль другого симметричного азимутального направления [-12-10] подложки. После нитридации нереконструированной поверхности сапфира в азимутальном направлении [-12-10] (отмечено синими стрелками на рисунке 7г) также наблюдаются новые дифракционные рефлексы (00), (01) и (02) от AlN (рисунок 7е). Соотношение расстояний $d_{\text{new}}/d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,885$ в этом случае также хорошо согласуется с периодами решеток Al_2O_3 и AlN $(p[-12-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3})/(p[-1100]_{\text{AlN}}) = (a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/2)/(a_{\text{AlN}}\sqrt{3}/2) = 2,38\text{Å}/2,69\text{Å} = 0,885$, где $p[-12-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - период вдоль направления [-12-10] сапфира, $p[-1100]_{\text{AlN}}$ - период вдоль направления [-1100] AlN. Изменение азимутального направления с [-12-10]

на $[-1100]$ для AlN связано с разворотом элементарной ячейки AlN на 30° относительно элементарной ячейки сапфира.

Зависимость эволюции интенсивности рефлексов (02) Al_2O_3 (рисунок 7б) и (01) AlN (рисунок 7в) от времени нитридации при $T = 880^\circ\text{C}$ демонстрирует противоположный характер, как показано на рисунке 8: интенсивность рефлекса (02) Al_2O_3 снижается, а интенсивность рефлекса (01) AlN возрастает. После 8 минутного воздействия NH_3 наблюдается слабое изменение интенсивности рефлекса (01) AlN со временем. Поведение интенсивности рефлекса (01) AlN демонстрирует преобразование исходного поверхностного слоя Al_2O_3 в кристаллический AlN. Тогда кинетическую кривую можно интерпретировать как степень превращения θ ($0 \leq \theta \leq 1$) поверхностного слоя Al_2O_3 в AlN как функцию времени. Таким образом, появление новых дифракционных рефлексов, наблюдаемых на дифракционных картинах после нитридации нереконструированной поверхности сапфира, объясняется образованием кристаллического AlN (0001).

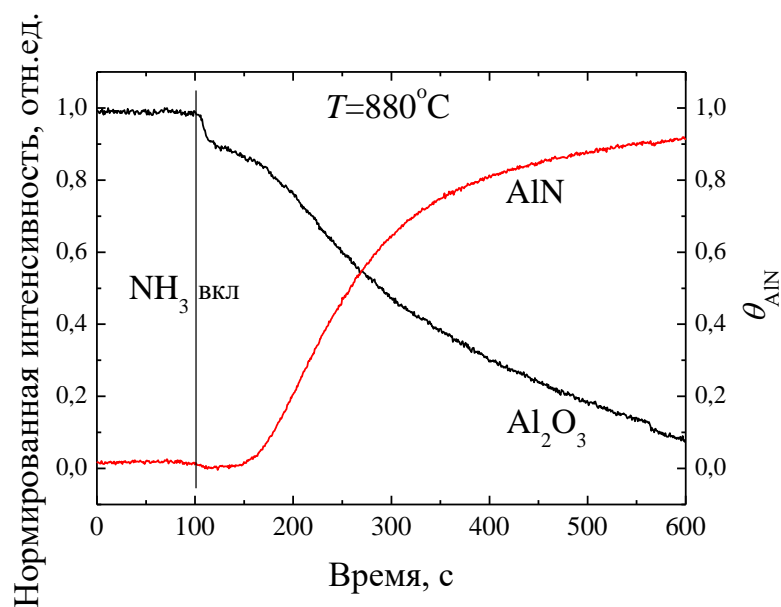


Рисунок 8. Эволюция нормированной на максимум интенсивности дифракционных рефлексов (02) сапфира и (01) AlN. Отрезком «NH₃ вкл» на кинетических кривых обозначен момент подачи аммиака в ростовую камеру.

При нагреве образцов до высоких температур (более 1150 °С) на поверхности сапфира происходит реконструкционный переход $(1 \times 1) - (\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$. При этом параметр элементарной ячейки сапфира на поверхности увеличивается в $\sqrt{31}$ раз (с 4,76 Å до 26,5 Å) с разворотом увеличенной элементарной реконструкционной ячейки на $+9^\circ$ или -9° относительно исходной элементарной ячейки (1×1) (рисунок 9а). На рисунке 9а в прямом пространстве схематично показаны гексагональная кристаллическая решетка сапфира (0001) с параметром элементарной ячейки $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,76 \text{ \AA}$ и сверхструктура $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ с параметром элементарной ячейки $a_{\text{Rec}} = 26,5 \text{ \AA}$. Красными кружками обозначены октаэдрические пустоты, образованные двумя слоями атомов кислорода O^{2-} в сапфире (здесь не показаны).

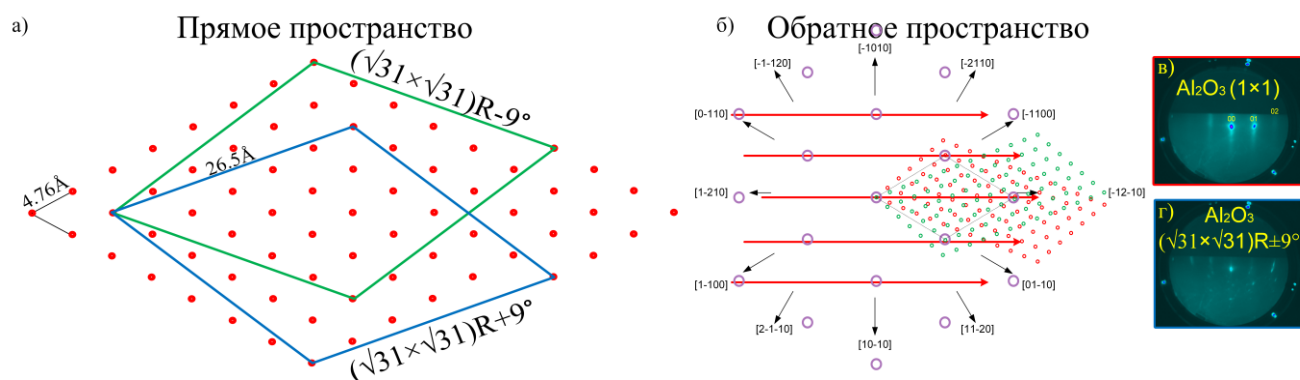


Рисунок 9. (а) Схематичное изображение в реальном пространстве гексагональной кристаллической решетки сапфира (0001) с параметром элементарной ячейки $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,76 \text{ \AA}$ и сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ с параметром элементарной ячейки $a_{\text{Rec}} = 26,5 \text{ \AA}$. Красными кружками обозначены октаэдрические пустоты, образованные двумя слоями атомов кислорода O^{2-} в сапфире (здесь не показаны).

Особенности формирования сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ в обратном пространстве (б). Типичные ДК исходной нереконструированной (1×1) поверхности сапфира (в) и реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности сапфира (г), соответственно, при распространении электронного пучка (отмечен красными стрелками на (б)) вдоль азимутального направления $[-12-10]$ подложки при температуре 880 °С.

В обратном пространстве сверхструктура $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$, наблюдаемая в наших экспериментах методом ДБЭО, является более сложной, чем исходная структура (1×1) . На рисунке 9б показаны детали формирования реконструкции $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$. Стоит отметить, что оба домена сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$, отмеченные зелеными и красными кружками на рисунке 9б, всегда наблюдаются одновременно в методах ДМЭО или ДБЭО. Также индексы Миллера указывают на характерные симметричные направления (азимутальные направления) в кристаллической решетке сапфира. Типичная ДК исходной нереконструированной поверхности сапфира показана на рисунке 9в при распространении электронного пучка (отмечен красными стрелками на рисунке 9б) вдоль симметричного азимутального направления $[-12-10]$ подложки при температуре 880°C . Дифракционная картина реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхности сапфира показана вблизи того же симметричного азимутального направления на рисунке 9г и при той же температуре подложки. Хорошо видно появление множества новых дифракционных рефлексов (поскольку параметр элементарной ячейки в обратном пространстве равен $1/a$, сверхструктура $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ будет в $\sqrt{31}$ раз меньше исходной (1×1) , но решетки сверхструктур $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ будут связаны с (1×1) так же, как соответствующие элементарные ячейки связаны в реальном пространстве на рисунке 9а).

На рисунке 10 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 $25 \text{ норм. см}^3/\text{мин}$ 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.

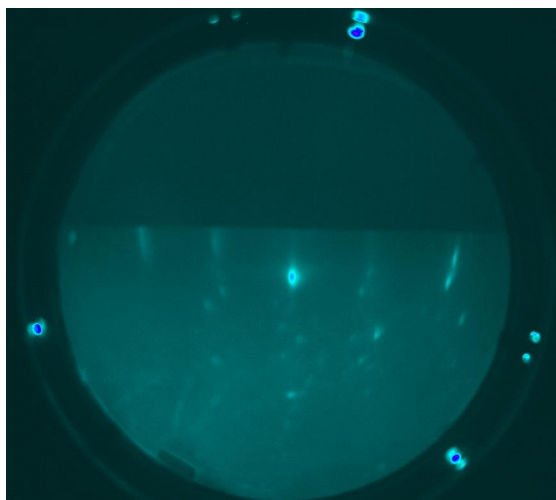


Рисунок 10. Дифракционная картина реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхности сапфира до воздействия потоком аммиака вблизи симметричного азимутального направления [-12-10].

Поскольку при фиксированном азимутальном положении на ДК после нитридации 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 нитридации 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. 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.

Отработка данного метода идентификации кристаллической фазы AlN в процессе непрерывного и равномерного вращения подложки проводилась на нереконструированной поверхности сапфира. На рисунке 11 показана зависимость интенсивности люминесцентного экрана в выделенной области вблизи рефлекса (03) Al₂O₃ (вставка к рисунку 11) 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 11 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.

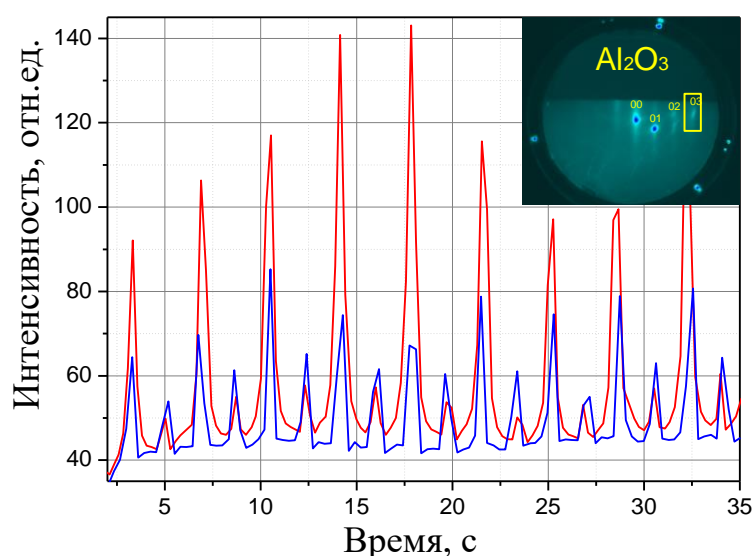


Рисунок 11. Сравнение интенсивностей люминесцентного экрана в области вблизи рефлекса (03) нереконструированной поверхности сапфира (0001) до

(синяя кривая) и после нитридации (красная кривая). Желтым прямоугольником на вставке выделен наиболее информативный участок измерения интенсивности вблизи рефлекса (03) нереконструированной поверхности Al_2O_3 .

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 12). На рисунке 12 в качестве примера показана зависимость интенсивности люминесцентного экрана в области (03) (вставка к рисунку 12) реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности сапфира до и после экспонирования в потоке аммиака. Данная зависимость имеет осциллирующий характер. Из зависимостей видно, что воздействие аммиаком не вызвало перераспределения интенсивности рефлексов, что подтверждает отсутствие формирования новой кристаллической фазы на реконструированной поверхности сапфира. Подобный результат наблюдался и в других исследуемых областях.

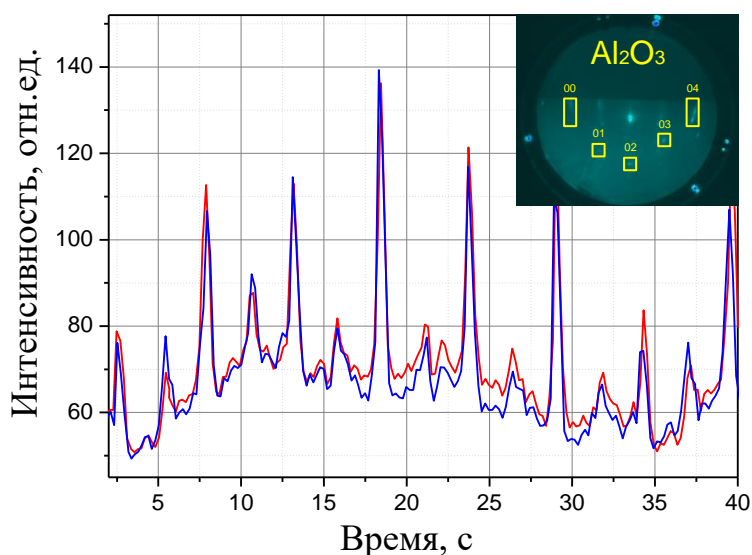


Рисунок 12. Сравнение интенсивностей люминесцентного экрана в области (03) реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ (0001) поверхности сапфира до (синяя кривая) и после экспонирования в потоке аммиака (красная кривая). Желтыми

прямоугольниками на вставке выделены участки измерения интенсивности реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности Al_2O_3 .

Полученные результаты противоречат экспериментальной работе [26], в которой исследовалась нитридизация реконструкции $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ на поверхности сапфира в потоке аммиака, причем указывалась существенная роль такой поверхности. В данной работе на основании данных ДМЭО и РФЭС утверждалось, что образование реконструкции на поверхности сапфира при высоких температурах является необходимым условием для последующего успешного образования слоя AlN в потоке аммиака. Хотя химический анализ поверхности подтвердил только наличие связей $Al - N$, анализ дифракционных картин, полученных методом ДМЭО, в работе [26] не выявил кристаллическую фазу AlN на реконструированной поверхности сапфира. Образование отдельных химических связей $Al - N$ недостаточно, чтобы утверждать об образовании кристаллической фазы AlN , поскольку кристаллическую структуру можно охарактеризовать как упорядоченное твёрдое тело, состоящее из периодически расположенных, повторяющихся атомов, групп атомов или молекул. Таким образом, воздействие аммиака на реконструированную $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхность сапфира приводит к образованию химических связей, но в этом случае не происходит упорядочения атомов в кристаллическую структуру, поскольку как в методе ДБЭО, используемом в данной работе, так и в методе ДМЭО из работы [26] на дифракционных картинах реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности не обнаруживаются рефлексы кристаллического AlN . Поэтому, можно утверждать, что нитридизация происходит эффективно исключительно на нереконструированной поверхности.

Регистрируемое формирование кристаллического AlN в результате процесса нитридизации нереконструированной поверхности сапфира соответствует типичной топохимической реакции. Впервые понятия «топохимия» и «топохимические реакции» были предложены Колшаттером [114]. В традиционном понимании топохимические реакции представляют собой

твердофазные реакции, протекающие локально в определенных участках твердого тела, и могут быть представлены в виде $A_{\text{ТВ}} \leftrightarrow B_{\text{ТВ}} + C_{\text{ГАЗ}}$ [115], где твердая фаза выступает в роли либо исходного вещества, которое подвергается превращению с образованием новых химических соединений, либо продукта реакции, который образуется в результате химического превращения исходного твердого, жидкого или газообразного вещества. Стоит отметить, что характерной особенностью топохимических реакций является сигмоидный (или S-образный) вид зависимости степени превращения θ от времени t как функция $\theta(t) = 1/(1 + e^{-t})$. Ярким примером, имеющим S-образный характер, является кинетическая кривая формирования кристаллического AlN (красная кривая на рисунке 8). Начальная стадия формирования AlN на кинетической кривой приблизительно соответствует экспоненте, затем, по мере преобразования исходного поверхностного слоя Al_2O_3 в кристаллический AlN, формирование AlN замедляется, проходит линейную фазу и, наконец, практически прекращается. Далее мы разберем процесс формирования AlN более подробно.

На поверхности твердых тел топохимические реакции начинаются в области дефектов кристаллической решетки. В результате образуются зародыши новой фазы продукта реакции и формируются межфазные границы между исходной твердой матрицей (подложкой) и твердой фазой продукта. Дальнейший рост фазы продукта происходит вследствие реакции на этих границах. Предполагается, что скорость образования зародышей зависит от числа энергетически доступных мест N_0 (определяемых дефектами кристалла). Если в момент времени t число зародышей равно N , то для кинетики зародышеобразования справедливо уравнение:

$$\frac{dN}{dt} = k(N_0 - N), \quad (2)$$

где k — кинетическая константа скорости зародышеобразования.

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, топохимическую реакцию образования кристаллической фазы AlN на нереконструированной поверхности сапфира можно представить, как последовательность следующих стадий: образование отдельных молекул или элементарных ячеек AlN на дефектах поверхности сапфира, возникновение отдельных зародышей (ядер) фазы AlN (рисунок 13, τ_2), разрастание зародышей вплоть до их смыкания (рисунок 13, τ_3), образование на поверхности сапфира сплошного слоя AlN, рост сплошного слоя AlN за счет сокращения объема и поверхности еще не прореагировавшего вещества (рисунок 13, τ_4).

Процесс образования отдельных молекул или элементарных ячеек AlN может быть описан следующей схемой процессов на поверхности подложки (рисунок 13): (1) при нагреве подложки Al₂O₃ атомы кислорода, объединенные в молекулу O₂, десорбируются с поверхности, а алюминий на поверхности частично восстанавливается до Al²⁺O [34]; (2) после подачи аммиака в ростовую камеру на поверхности сапфира происходит диссоциативная хемосорбция NH₃. Адсорбированные радикалы аммиака могут рекомбинировать между собой с образованием молекул азота и водорода (3). Образовавшиеся молекулы азота, имея прочную (энергия связи ~9,8 эВ/связь) тройную ковалентную неполярную химическую связь, не способны взаимодействовать с алюминием при таких низких температурах (880°C). Даже при 3000°C степень распада молекулы азота на атомы достигает всего 0,1%. Одновременно с процессом рекомбинации, нереконструированные радикалы аммиака взаимодействуют с восстановленным алюминием до образования элементарной ячейки нитрида алюминия (4). Более подробно механизм нитридации будет изложен в следующих блоках.

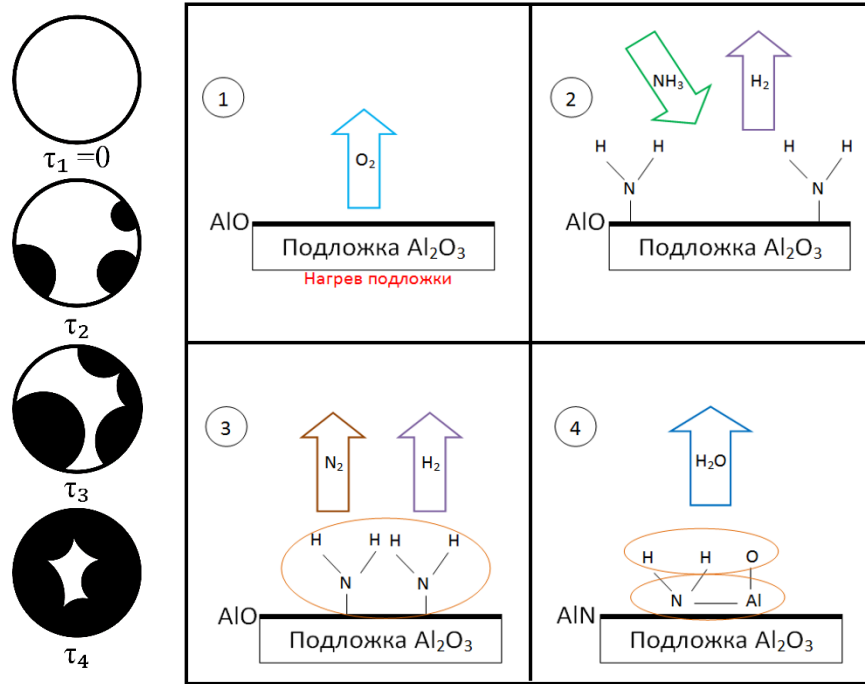


Рисунок 13. Схема развития реакционной зоны на нереконструированной поверхности сапфира при нитридации (слева). Схематичная модель образования отдельных молекул или элементарных ячеек AlN на нереконструированной поверхности сапфира в процессе нитридации: (1–4) последовательность процессов (справа).

Для объяснения химической инертности реконструированной ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ поверхности к воздействию аммиака, прежде всего, необходимо рассмотреть структуру этой поверхности. На смену раскритикованной модели реконструированной поверхности сапфира Соморжая [34] была предложена 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. Данная модель активно применялась в работах [39,40,116-119]. Поскольку реконструированная поверхность, как утверждается, обогащена металлическим алюминием естественно было предположить, 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. Дело в том, что реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ имеет высокую стабильность по отношению к воздействию химически активных реагентов, например, таких как кислород. Так, например, в работе [39], в которой и была предложена модель реконструкции, состоящей из двух поверхностных плоскостей металлического Al, отмечалось, что реконструкция сохраняется после контакта поверхности с атмосферой. С другой стороны, окисление поверхности (111) Al кислородом исследовалось в работе [120], и было показано, что окисление (111) Al начинается при экспозиции кислорода дозой 60 Л, а монослой окисленного алюминия образуется при экспозиции дозой $\sim 1 \times 10^3$ Л. Однако, экспозиция в течение 1 секунды в атмосфере (давление кислорода $\sim 1 \times 10^2$ Торр) соответствует 1×10^8 Л, эта доза на 5 порядков больше, необходимой для окисления монослоя Al дозы. Налицо явное противоречие между устойчивостью реконструкции, состоящей из двух монослоев металлического Al, к воздействию атмосферы и высокой химической активностью металлического алюминия. Очевидно, что если бы реконструкция состояла из 2 монослоев чистого алюминия, как утверждается в работах [39,40,116-119], то она должна была окислиться при любом контакте с атмосферой. Этот факт ставит под сомнение адекватность предложенной модели.

Для подтверждения модели реконструированной поверхности сапфира в виде поверхностных субоксидов Al_2O и AlO , была проведена серия экспериментов в условиях МЛЭ по нанесению 1-2 монослоев 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 14а,б). Масштаб по оси Z приведен для соответствующих АСМ изображений справа. На рисунке 14а показано АСМ изображение 5×5 мкм² исходной нереконструированной поверхности $\alpha-Al_2O_3$. Исходная шероховатость поверхности (1×1) характеризуется среднеквадратичным отклонением ~ 120 пм. Наклонные линии, соответствующие краям ступеней, хорошо видны на рисунке 14а, несмотря на высокий уровень шума. После нагрева подложки сапфира до

1150°C происходит формирование террас шириной от 50 до 400 нм (рисунок 14б), а ДК сменяется с рисунка 15а на рисунок 15б. Хорошо видно, что края ступеней на рисунке 14а имеют ту же ориентацию, что и края ступеней на рисунке 14б. Шероховатость поверхности образца, подвергнутого воздействию высокой температуры для формирования реконструкции $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$, характеризуется СКО ~ 295 пм на площади 5×5 мкм². Однако среднеквадратичное отклонение, измеренное на отдельной террасе реконструированной поверхности $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$, составило ~ 70 пм. Это указывает на то, что поверхность сапфира становится более гладкой после высокотемпературного отжига.

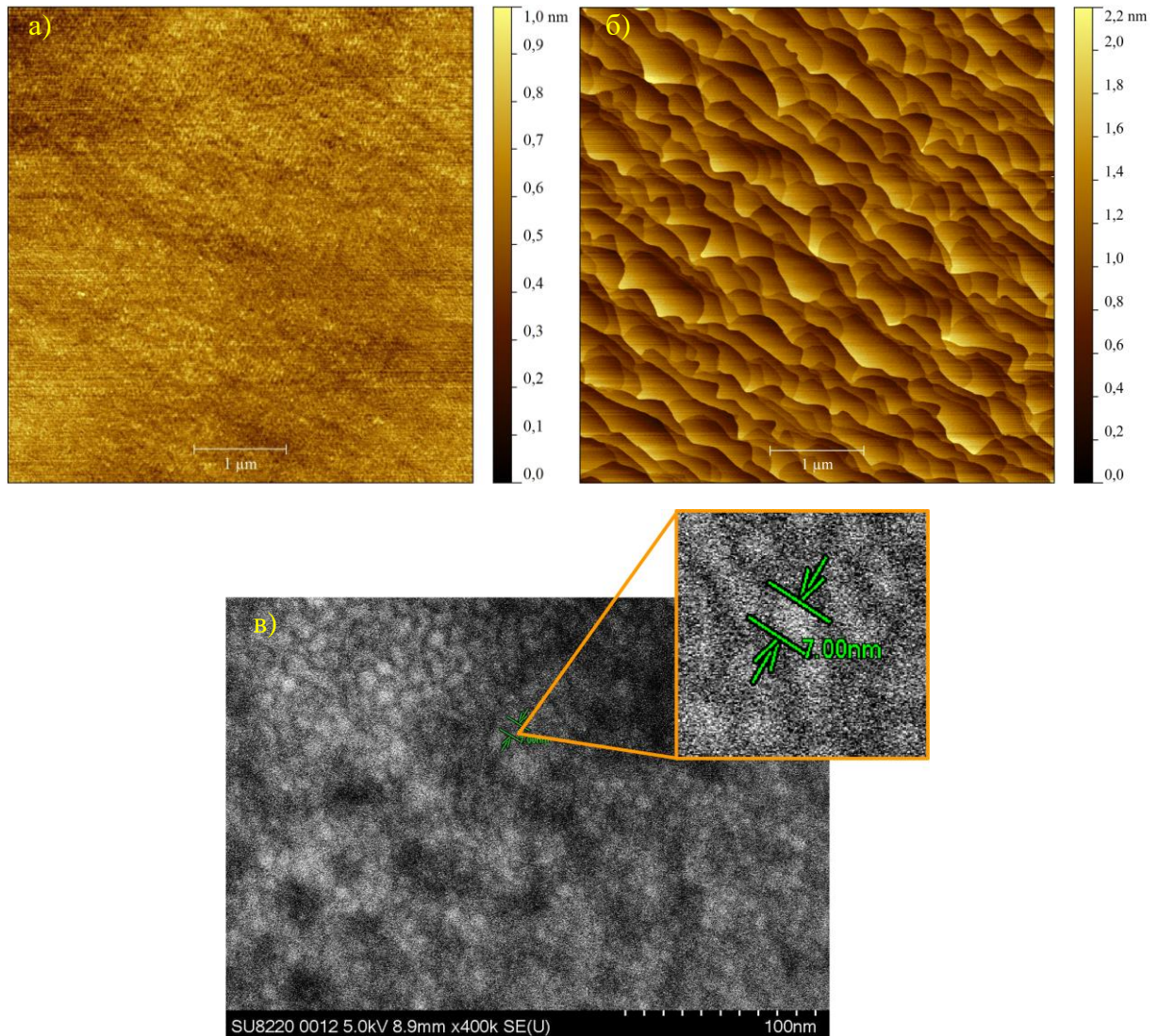


Рисунок 14. АСМ изображения 5×5 мкм² исходной нереконструированной поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – (а) и реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности

Al_2O_3 после высокотемпературного отжига ($1150\text{ }^\circ\text{C}$) – (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 [34], 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 $800\text{ }^\circ\text{C}$. Было обнаружено, что нанесение алюминия при сравнительно невысокой температуре подложки $200\text{ }^\circ\text{C}$ привело к изменению дифракционной картины (исчезли рефлексы сапфира (01)-(03), появился новый рефлекс вблизи рефлекса сапфира (03)). При увеличении температуры подложки до $800\text{ }^\circ\text{C}$ (важно отметить, что 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 соответствовала аморфной фазе. Мы связываем этот процесс с плавлением алюминия ($T_{\text{эксп}} > T_{\text{плавлAl}} \sim 660\text{ }^\circ\text{C}$). Затем алюминий полностью десорбировался с поверхности сапфира, и появлялись дифракционные рефлексы от нереконструированной (1×1) поверхности сапфира. В этом случае рефлексов от реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности сапфира, как на ДК на рисунке 15б, обнаружено не было. Тогда логично было бы предположить, что при температуре $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (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, вероятно, содержит упорядоченные субоксиды Al_2O и AlO .

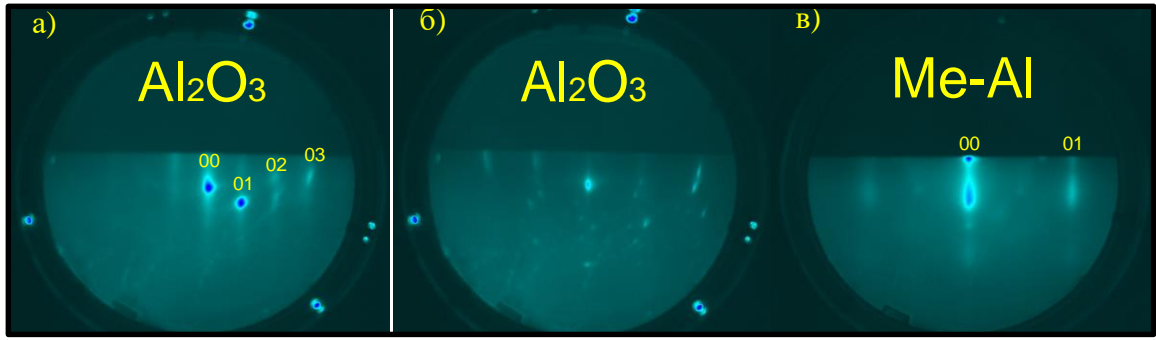


Рисунок 15. Дифракционные картины Al_2O_3 в азимутальном направлении $[10-10]$ – (а), реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности Al_2O_3 – (б), кристаллического Al в направлении $[11-20]$ – (в).

Чтобы объяснить разницу в экспериментальных результатах, полученных в нашей работе и работе Френча и Соморжая [34], было сделано следующее предположение. Два вида реконструкций $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ и $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ на поверхности сапфира, представленные в работе Френча и Соморжая [34], формируются последовательно с повышением температуры в результате десорбции газовой компоненты – кислорода. Во время десорбции кислорода соотношение между металлическими и газовыми компонентами на поверхности смещается в сторону алюминия (т.е. поверхность обедняется кислородом). Подразумевается, что реконструкция $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ более обеднена кислородом, связанным с алюминием, по сравнению со сверхструктурой $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Мы предполагаем, что наблюдение образования сверхструктуры $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ в результате осаждения металлического алюминия с последующим нагревом до 800°C в работе Френча и Соморжая [34] могло быть вызвано окислением адсорбированного алюминия кислородом из остаточной атмосферы в ростовой камере. Это объясняет, почему после осаждения Al образуется реконструкция $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$, но не $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Когда подложка сапфира выдерживается в более высоком потоке кислорода (10^{-4} Торр) при температуре 1200°C , соотношение между кислородом и алюминием сдвигается настолько, что авторы регистрируют восстановление поверхности до (1×1) [34]. В наших экспериментах в условиях МЛЭ остаточное давление в камере определяется азотом и водородом и

составляет 1×10^{-9} Торр, а кислород регистрируется масс-спектрометром на уровне 10^{-12} Торр. В процессе осаждения алюминия при низкой температуре и последующего нагрева до 800°C из-за низкой концентрации кислорода в ростовой камере весь неокисленный алюминий плавится и десорбируется.

Можно сделать простую оценку времени образования монослоя, состоящего из атомов кислорода из кинетической теории газов. Используя уравнение идеального газа $PV = Nk_B T$, так что $N/V = P/k_B T$, можно выразить общее количество молекул Z , ударяющихся за секунду о поверхность площадью один квадратный сантиметр, через остаточное давление [121]

$$Z = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (3)$$

Если предположить, что коэффициент прилипания для всех атомов кислорода равен 1, то численная оценка констант приводит к

$$Z = 3.537 \times 10^{22} \cdot \frac{P_{\text{мм.рт.ст.}}}{(MT)^{1/2}} \quad (4)$$

в котором $P_{\text{мм.рт.ст.}}$ - это давление, выраженное в миллиметрах ртутного столба, а M - молекулярная масса газа.

Из уравнения видно, что для кислорода с молекулярной массой $M = 32$ при давлении $P = 1 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. (1 Торр = 1 мм рт. ст.), и при температуре $T = 1473$ К (или 1200°C) Z имеет значение $1,63 \times 10^{16} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Тогда, если учесть, что на одну элементарную ячейку сапфира площадью $19,622 \text{ \AA}^2$ приходится один атом кислорода ($a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,76 \text{ \AA}$), то монослой кислорода при остаточном давлении 1×10^{-4} Торр образуется за ~ 30 мс. Если после экспериментов с кислородом в работе Френча и Соморжая [34] остаточный кислород в ростовой камере сохранялся на уровне 10^{-5} - 10^{-8} Торр, то при $T = 800^\circ\text{C}$ образуется монослой кислорода за время от 267 мс до 267 с, соответственно. Этого времени достаточно, чтобы окислить нанесенный алюминий при нагреве до 800°C . В наших экспериментальных условиях (10^{-12} Торр кислорода) это заняло бы ~ 1 месяц.

На рисунках 16а и 16б схематично изображены гексагональная кристаллическая решетка сапфира (0001) с параметром элементарной ячейки $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,76 \text{ \AA}$ и расположенная на ней кубическая гранецентрированная

кристаллическая решетка Al в направлении (111) с параметром элементарной ячейки $a_{Al} = 2,86\text{\AA}$. Сплошными фиолетовыми кружками обозначены атомы алюминия Al^{3+} в сапфире на расстоянии $2,75\text{\AA}$, полыми кружками – октаэдрические пустоты, образованные двумя слоями атомов кислорода O^{2-} в сапфире (здесь не показаны). Сплошными оранжевыми кружками обозначены атомы алюминия Al^{3+} в слое Al. Также индексами Миллера обозначены характерные симметричные азимутальные направления в кристаллической решетке сапфира.

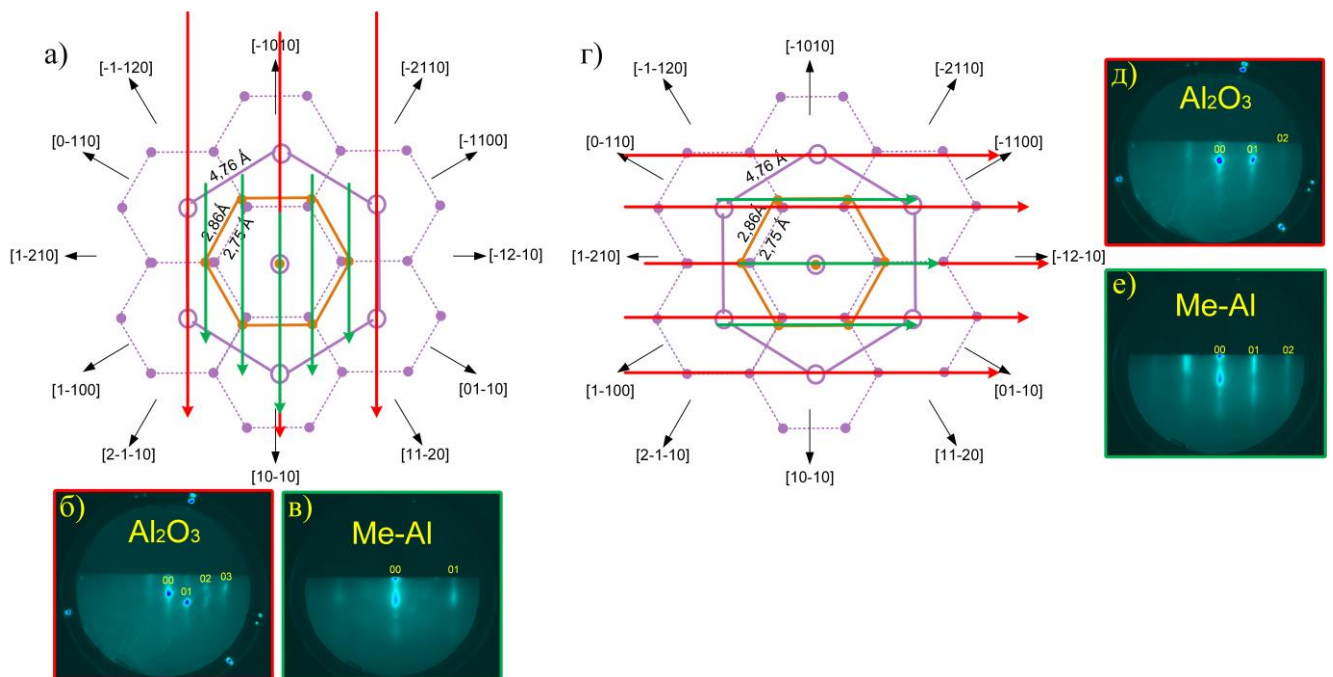


Рисунок 16. Схематичное изображение гексагональной кристаллической решетки сапфира (0001) и расположенной на ней кубической гранецентрированной кристаллической решеткой Al в направлении (111) (а) и (г). Сплошными фиолетовыми кружками обозначены атомы алюминия Al^{3+} в сапфире. Полыми кружками обозначены октаэдрические пустоты, образованные двумя слоями атомов кислорода O^{2-} в сапфире (здесь не показаны). Сплошными оранжевыми кружками обозначены атомы алюминия Al^{3+} в слое Al. Дифракционные картины нереконструированной (1x1) поверхности сапфира до (б) и после (в) нанесения металлического Al с характерными рефлексами кристаллического Al в азимутальном направлении $[10-10]$, а также до (д) и после (е) нанесения металлического Al в азимутальном направлении $[-12-10]$.

Типичная ДК исходной нереконструированной поверхности сапфира показана на рисунке 16б при распространении электронного пучка (отмечено красными стрелками на рисунке 16а) вдоль симметричного азимутального направления $[10-10]$ подложки при температуре 200°C . Дифракционная картина поверхности сапфира после нанесения металлического алюминия показана в том же симметричном азимутальном направлении (отмечено зелеными стрелками на рисунке 16а) на рисунке 16в. Отчетливо видно появление нового дифракционного рефлекса, при этом дифракционные рефлексы сапфира погасли. Стоит напомнить, что на ДК видны рефлексы от узлов кристаллической решетки, расположенных в плоскостях строго перпендикулярно направлению распространения пучка.

Из полученных ДК определено отношение расстояния между новым рефлексом (01) и рефлексом (00) d_{new} (рисунок 16в) к расстоянию между основными рефлексами сапфира (01) и (00) $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (рисунок 16б), которое составило $d_{\text{new}}/d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,89$. Данное соотношение хорошо согласуется с параметрами нереконструированных периодов решетки поверхностей Al_2O_3 (0001) и Al (111) в соответствующих азимутальных направлениях. А именно, $(p[10-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3})/(p[11-20]_{\text{Al}}) = (a_{\text{Al}_2\text{O}_3}\sqrt{3}/2)/(a_{\text{Al}}/2) = 4,12\text{Å}/1,43\text{Å} = 2,88$, где $p[10-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - период вдоль направления $[10-10]$ сапфира, $p[11-20]_{\text{Al}}$ - 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.

При повороте образца на 90 градусов изменилась ДК исходной нереконструированной поверхности сапфира, показанная на рисунке 16д, при распространении электронного пучка (отмечено красными стрелками на рисунке 16г) вдоль другого симметричного азимутального направления $[-12-10]$ подложки. После нанесения металлического алюминия на нереконструированную поверхность сапфира, в азимутальном направлении $[-12-10]$ (отмечено зелеными стрелками на рисунке 16г) также наблюдаются новые дифракционные рефлексы (01) и (02) от Al (рисунок 16е). Соотношение расстояний $d_{\text{new}}/d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,956$ в этом

случае также хорошо согласуется с поверхностными периодами решеток Al_2O_3 (0001) и Al (111) $(p[-12-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3})/(p[-1100]_{\text{Al}}) = (a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/2)/(a_{\text{Al}}\sqrt{3}/2) = 2,38\text{Å}/2,48\text{Å} = 0,959$, где $p[-12-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - период вдоль направления $[-12-10]$ сапфира, $p[-1100]_{\text{Al}}$ - период вдоль направления $[-1100]$ Al. Изменение азимутального направления с $[-12-10]$ на $[-1100]$ 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 дифракционных картинах после нанесения металлического алюминия на поверхность сапфира, объясняется формированием зародышей кристаллического алюминия высокой плотности размером ~ 7 нм (рисунок 14в).

Данные экспериментальные результаты полностью опровергают ранние работы, представляющие реконструированную $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхность сапфира в виде 1-2 монослоев (111) монокристаллического алюминия. Поэтому мы предполагаем, что реконструированная поверхность состоит не из металлического химически активного алюминия, а формируется в виде окислов частично восстановленного алюминия (Al_2O и AlO) с образованием стабильной упорядоченной сверхструктуры согласно модели Соморжая [34]. 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 N_0 для образования первичных зародышей AlN резко сокращается. Таким образом, процесс нитридации замедляется настолько, что получение завершеного слоя кристаллического AlN на поверхности реконструированного сапфира в условиях МЛЭ представляется затруднительным.

Наше предположение о структуре реконструированной $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ поверхности сапфира в виде окислов частично восстановленного алюминия

подтвердилось следующим экспериментальным наблюдением. Впервые было обнаружено, что в процессе исследования реконструированной поверхности сапфира методом ДБЭО, происходит обратный реконструкционный переход порядок-беспорядок $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ} - (1 \times 1)$ (дифракционная картина на рисунке 15б сменяется на 15а) с последующей нитридизацией разупорядоченной поверхности сапфира (1×1) исключительно в области воздействия высокоэнергичного электронного пучка (рисунок 17) при температуре 800°C .

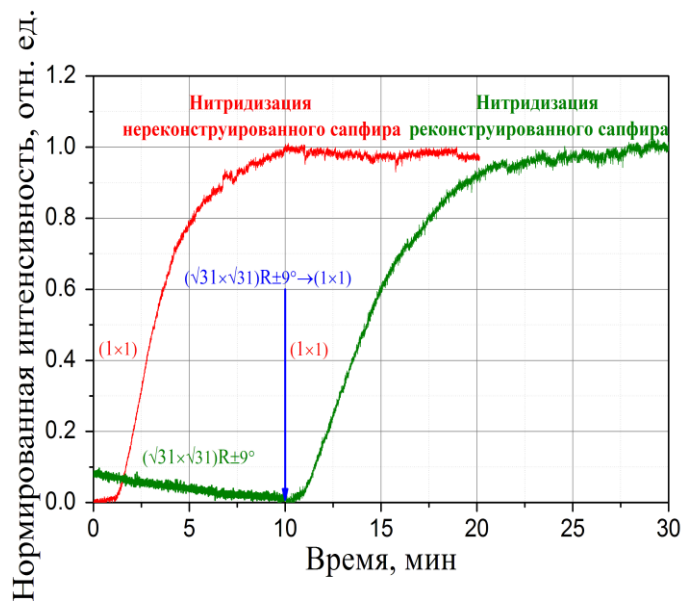


Рисунок 17. Кинетические кривые формирования кристаллического AlN на нереконструированной и реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхностях сапфира при температуре 800°C . Нитридизация реконструированной поверхности началась после реконструкционного перехода $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ} - (1 \times 1)$ исключительно в области непрерывного воздействия электронным пучком (интенсивность катодoluminesценции экрана $I = 245$ отн. ед.).

Медленное снижение интенсивности в первые 10 минут 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. Важно отметить, что после выключения

электронного пучка реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ на поверхности сапфира при 800°C не восстанавливалась. Для ее восстановления требовалось нагреть подложку до $\sim 1150^\circ\text{C}$, как было описано ранее.

Было высказано 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°C . На рисунке 18 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.

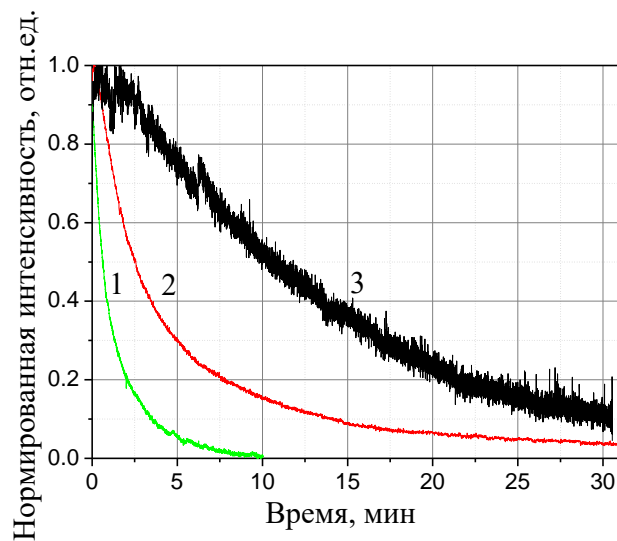


Рисунок 18. Кинетические кривые интенсивности рефлексов реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхности сапфира, полученные при непрерывном воздействии электронным пучком с различным потоком электронов, характеризуемым интенсивностью катодолюминесценции экрана: $I = 145$ отн. ед. для кривой 3, 195 отн. ед. для кривой 2 и 245 отн. ед. для кривой 1. Температура эксперимента составляла 800°C .

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.

На основании полученных экспериментальных данных, можно утверждать, что электронный пучок, взаимодействуя с реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхностью сапфира, состоящей из частично восстановленного оксида алюминия, стимулирует формирование дефектов – кислородных вакансий в результате электронно-стимулированной десорбции кислорода и, тем самым, увеличивает количество потенциальных энергетически доступных мест N_0 для образования первичных зародышей AlN. С ростом количества участков зародышеобразования увеличивается скорость формирования кристаллической фазы AlN. Более подробно механизм ЭСД кислорода будет описан в следующем блоке данной работы. При температуре $800^\circ C$ в результате электронно-стимулированной десорбции кислорода поверхность обогащается металлическим алюминием, который впоследствии десорбируется из-за высокой температуры (как было подробно описано выше). После десорбции кислорода и алюминия с поверхности проявляются исходные слои сапфира (1×1) , как видно из ДК, и температуры $800^\circ C$ недостаточно для формирования сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$.

Поскольку было доказано, что для успешной нитридации сапфира требуется нереконструированная поверхность, во всех следующих блоках данной работы будет исследоваться именно нереконструированная (1×1) поверхность сапфира.

Выводы к третьей главе

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что для успешной нитридации поверхности (0001) сапфира в условиях МЛЭ требуется нереконструированная поверхность. Регистрируемое формирование кристаллического AlN в результате процесса нитридации нереконструированной поверхности сапфира описывается в рамках модели топохимических реакций.

Экспериментально установлено, что реконструированная $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ поверхность сапфира под потоком аммиака не нитридируется вовсе, либо нитридируется с малой скоростью. В присутствии электронного пучка высоких энергий происходит реконструкционный переход $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ} \rightarrow (1 \times 1)$ с последующей нитридизацией поверхности сапфира (1×1) , в результате чего регистрация кристаллической фазы AlN становится осуществимой.

В данном блоке приведено 3 экспериментальных факта, указывающих на структуру реконструкции $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ в виде окислов частично восстановленного алюминия (Al_2O и AlO), а не двух металлических кристаллических слоев Al:

1. Нанесение 1-2 МС металлического алюминия на нереконструированную поверхность сапфира при температуре подложки $200^\circ C$ привело к образованию кристаллической фазы алюминия с поворотом кубической гранецентрированной элементарной ячейки на 30° относительно элементарной ячейки сапфира. Последующее повышение температуры подложки до $800^\circ C$ привело к плавлению алюминия вместо ожидаемого формирования реконструкции $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$.

2. Попытка осаждения металлического алюминия на поверхность сапфира при температурах выше $800^\circ C$ не привела к образованию сверхструктуры $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ из-за десорбции основного компонента.

3. Формирование кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира после реконструкционного перехода $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ} \rightarrow (1 \times 1)$ в присутствии высокоэнергичного электронного пучка может корректно описываться моделью электронно-стимулированной десорбции кислорода с последующей десорбцией алюминия с поверхности сапфира и повышением скорости реакции нитридизации сапфира за счет увеличения потенциальных энергетически доступных центров образования первичных зародышей кристаллической фазы AlN.

Глава 4. Исследование процесса нитридации *in situ*

Данная глава посвящена изучению влияния пучка высокоэнергичных электронов (11 кэВ) на процесс нитридации сапфира (0001) при непрерывном и импульсном воздействии электронного пучка с различным потоком электронов. Методом дифракции быстрых электронов на отражение исследована химическая кинетика образования двумерного слоя AlN на поверхности (0001) сапфира в процессе нитридации в зависимости от потока аммиака и температуры подложки. Процесс на поверхности описывается в рамках кинетической модели химических реакций, включающей взаимодействие между частично восстановленным оксидом алюминия ($Al^{2+}O$) и хемосорбированными частицами NH_2 для диапазона температур <940 °С. Экспериментально определенные скорости образования AlN, как функции температуры и давления аммиака, успешно описываются простой системой кинетических уравнений. Расчетная максимальная скорость процесса нитридации хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в статьях [A2, A3, A4, A6] и тезисах докладов [A9, A10, A12, A13, A14, A16, A18, A21, A24, A25].

4.1 Влияние электронного пучка на процесс нитридации сапфира

Единственным доступным методом *in situ* регистрации формирования кристаллического AlN на нагретой подложке сапфира под влиянием аммиака в условиях МЛЭ является дифракция быстрых электронов на отражение. Высокоэнергичный электронный пучок, используемый в данном методе, после взаимодействия с образцом попадает на люминесцентный экран, отражая изменения ДК поверхности подложки в процессе нитридации. На вставке к рисунку 19 показаны две дифракционные картины поверхности сапфира до (слева) и после нитридации (справа). В данном эксперименте поверхность сапфира экспонировалась в потоке аммиака 25 норм. см³/мин при температуре подложки 880°С. Интенсивность рефлексов сапфира (01), (02) и (03) в процессе нитридации

уменьшалась. Рядом с рефлексами сапфира (00) и (03), расположенными вблизи симметричного азимута $[10-10]$, появлялись новые рефлексы (00) и (01), расположенные вблизи симметричного азимута $[11-20]$.

Поскольку в предыдущем блоке экспериментально было установлено, что электронный пучок разрушает реконструированную поверхность сапфира, была поставлена задача – исследовать влияние пучка высокоэнергичных электронов на процесс нитридизации сапфира. С целью исследования радиационных эффектов, возникающих в результате влияния электронов высоких энергий на процесс нитридизации сапфира, были получены зависимости интенсивности α рефлекса (01) AlN от времени при непрерывном облучении различными потоками высокоэнергетических электронов. Данные зависимости приведены на рисунке 19. Все кинетические кривые нормированы на максимальное значение интенсивности рефлекса (01) AlN. Интенсивность рефлекса (01) AlN возрастает со временем, а затем выходит на постоянное значение. Рост интенсивности связан с увеличением числа образовавшихся зародышей AlN.

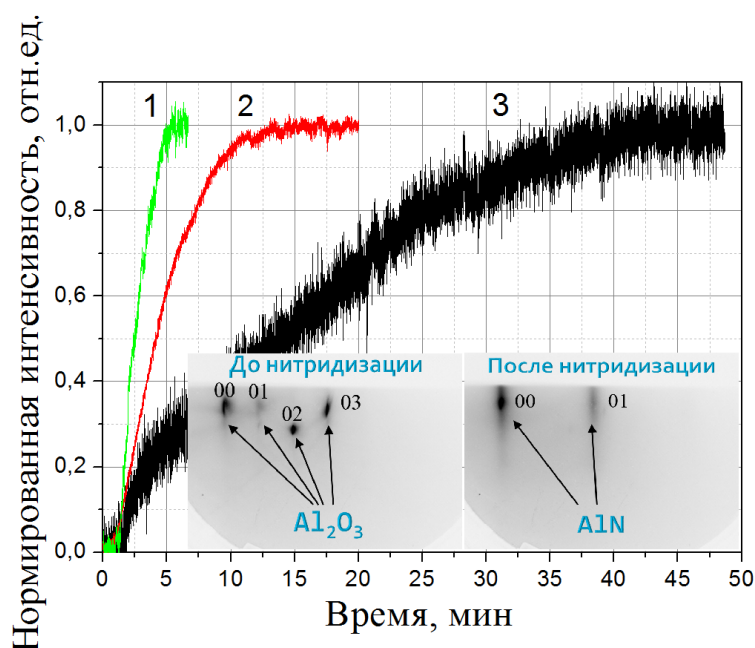


Рисунок 19. Кинетические кривые интенсивности рефлекса (01) AlN, полученные при непрерывном воздействии электронных пучков с различным потоком электронов, характеризуемым следующей интенсивностью катодолюминесценции

экрана: $I = 145$ отн. ед. для кривой 3, 195 отн. ед. для кривой 2 и 245 отн. ед. для кривой 1. На вставке к рисунку 19 показана дифракционная картина чистого Al_2O_3 до нитридации (слева) и дифракционная картина нитридизованного Al_2O_3 с образовавшимися рефлексами AlN (справа).

Для численной оценки влияния пучка электронов высоких энергий определялась максимальная скорость роста интенсивности катодolumинесценции v как отношение изменения интенсивности α рефлекса (01) AlN ко времени τ ($\Delta\alpha/\Delta\tau$) на линейном участке кинетических кривых. Согласно рисунку 19 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 повышает скорость процесса нитридации.

На рисунке 20 приведены кинетические кривые интенсивности рефлекса (01) AlN при импульсном воздействии электронного пучка с фиксированным потоком высокоэнергичных электронов, обеспечивающих одинаковую интенсивность катодolumинесценции экрана $I = 195$ отн. ед. Длительность импульса составляла $t=60$ с при скважности $S=2$ и $t=15$ секунд при $S=20$. Для сравнения также показана кинетическая кривая нитридации, полученная при непрерывном воздействии электронного пучка. Эволюция кинетических кривых нитридации зависит от скважности, количества и длительности высокоэнергичных импульсов электронного пучка, воздействующего на поверхность сапфира.

Оценка максимальной скорости процесса нитридации 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. Таким образом, увеличение времени экспозиции подложки сапфира электронным пучком в процессе нитридации значительно повышает скорость формирования кристаллической фазы AlN. При непрерывном облучении электронами поверхности сапфира кинетика образования кристаллической фазы AlN была

самой быстрой и превышала кинетику нитридации AlN при скважности $S=20$ в семь раз.

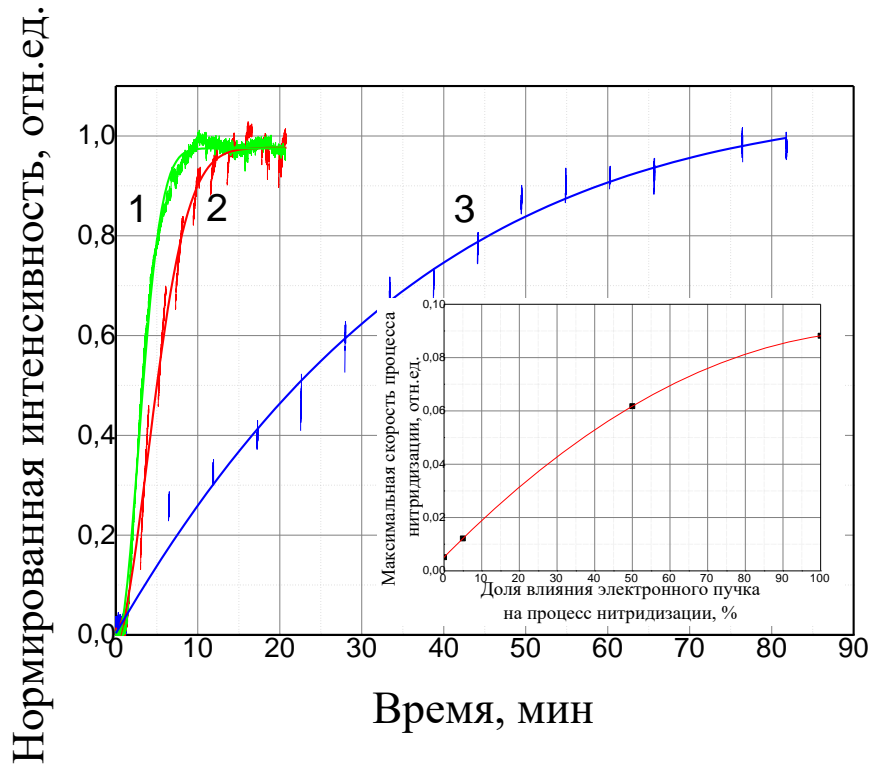


Рисунок 20. Зависимость интенсивности рефлексов (01) AlN от времени нитридации при непрерывном (кривая 1) и импульсном воздействии электронов: длительность импульса $t=60$ с при скважности $S=2$ (кривая 2), $t=15$ с и $S=20$ (кривая 3). На вставке к рисунку 20 показана зависимость максимальной скорости процесса нитридации от доли влияния электронного пучка в процентном соотношении от общего времени экспонирования поверхности сапфира в атмосфере аммиака.

Кинетические кривые 2 и 3 на рисунке 20 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 средние 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 20 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 ускорит процесс нитридации в 2,5 раза. Таким образом, существует значительное влияние электронов на скорость образования кристаллического AlN.

Все эффекты, которые возникают, когда электроны высокой энергии взаимодействуют с атомами и молекулами, как на поверхности, так и в объеме кристалла, являются результатом процессов возбуждения электронной подсистемы, которые могут привести к нагреву материала, электронно-стимулированному разложению и десорбции [83]. В процессе облучения поверхности сапфира электронами высоких энергий часть их энергии переходит в тепловую энергию, вызывая повышение температуры кристалла в области воздействия пучка. Тепловая энергия передается реагирующим частицам, повышая скорость процесса нитридации. Для оценки степени нагрева сапфира использовалось уравнение (5), описывающее изменение температуры ΔT во времени t на поверхности сапфира, облучаемой электронным пучком [122]:

$$\Delta T = \frac{E_0}{Kd} \frac{\arctan(2\sqrt{\frac{kt}{d^2}})}{\pi^{\frac{3}{2}}}, \quad (5)$$

где $k=K/(\rho \times C)$, k - коэффициент температуропроводности сапфира – физическая величина, характеризующая скорость изменения (выравнивания) температуры вещества в неравновесных тепловых процессах и выражаемая в виде отношения K - коэффициента теплопроводности сапфира, равного 9,1 Вт/м·К, к произведению ρ - плотности сапфира, равной 3980 кг/м³ на C – теплоемкость сапфира, равную 1214,9 Дж/кг·К (табличные данные соответствуют температуре сапфировой подложки 1100 К); E_0 - энергия пучка, передаваемая в секунду с током эмиссии $I_e \sim 100$ мкА при напряжении на управляющем электроде $U=11$ кВ, d - параметр ширины кривой Гаусса для пучка, t - время экспонирования поверхности электронным пучком.

Уравнение (5) описывает изменение температуры ΔT с учетом передачи всей энергии электронов кристаллу. Согласно моделированию процесса взаимодействия высокоэнергичного электронного пучка с сапфировой подложкой методом Монте-Карло, условие максимальной передачи энергии может быть выполнено только при нормальном падении (рисунок 21). В этом случае около 96% электронов постепенно термализуются в результате многочисленных актов неупругого рассеивания на фононах подложки сапфира и нагревают образец на 17,2 градуса. Учитывая, что в методе ДБЭО электронный пучок падает на кристалл под углом $\sim 3^\circ$ (рисунок 22), около 86% первичных электронов упруго или квазиупруго отражаются от подложки сапфира и только 14% первичных электронов неупруго рассеиваются и нагревают подложку на 2,4 градуса. Импульсное воздействие электронами дополнительно снижает нагрев подложки, так как между импульсами температура успевает выровняться по всему образцу согласно закону охлаждения Ньютона-Рихмана [123]. Например, при длительности импульса 60 секунд температура подложки увеличивается на 2,1 градуса за первые 15 секунд, а за оставшиеся 45 секунд температура изменяется менее чем на 1 градус (рисунок 23). В результате температура подложки за все время нитридации повышается в среднем менее, чем на 1 градус, что не может оказать существенного влияния на повышение скорости процесса нитридации. Следовательно, существует другой механизм влияния высокоэнергичного пучка на скорость процесса нитридации.

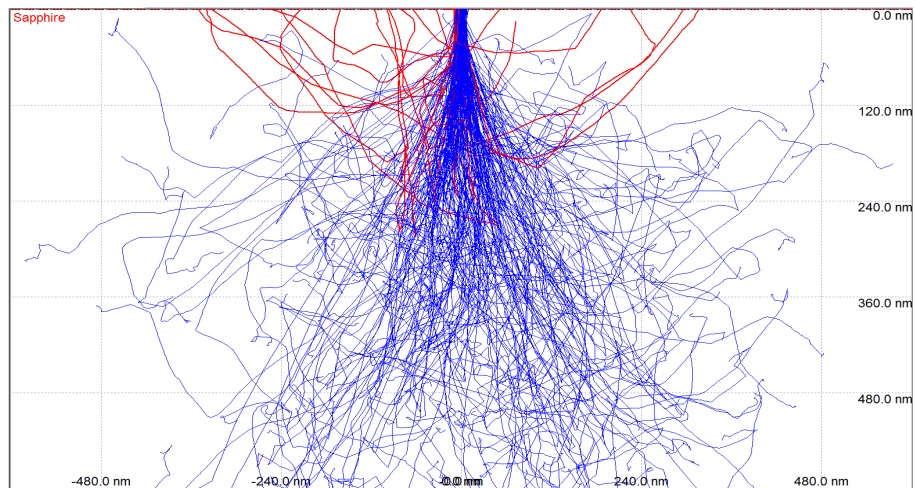


Рисунок 21. Моделирование методом Монте-Карло траекторий высокоэнергичных электронов (энергия электронов 11 кэВ, диаметр пучка 10 мм, число электронов и траекторий 1000) в сапфировой подложке при угле падения 90° . Красными линиями обозначены обратно рассеянные электроны. Процент неупруго рассеянных электронов составляет $\sim 96\%$. Моделирование выполнено в программе Casino v.2.51.

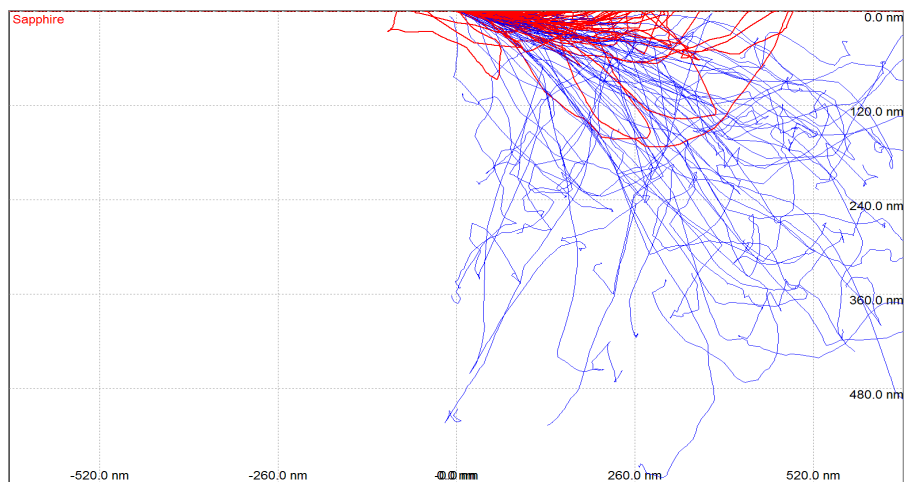


Рисунок 22. Моделирование методом Монте-Карло траекторий высокоэнергичных электронов (энергия электронов 11 кэВ, диаметр пучка 10 мм, число электронов и траекторий 1000) в сапфировой подложке при угле падения 3° . Красными линиями обозначены обратно рассеянные электроны. Процент неупруго рассеянных электронов составляет $\sim 14\%$. Моделирование выполнено в программе Casino v.2.51.

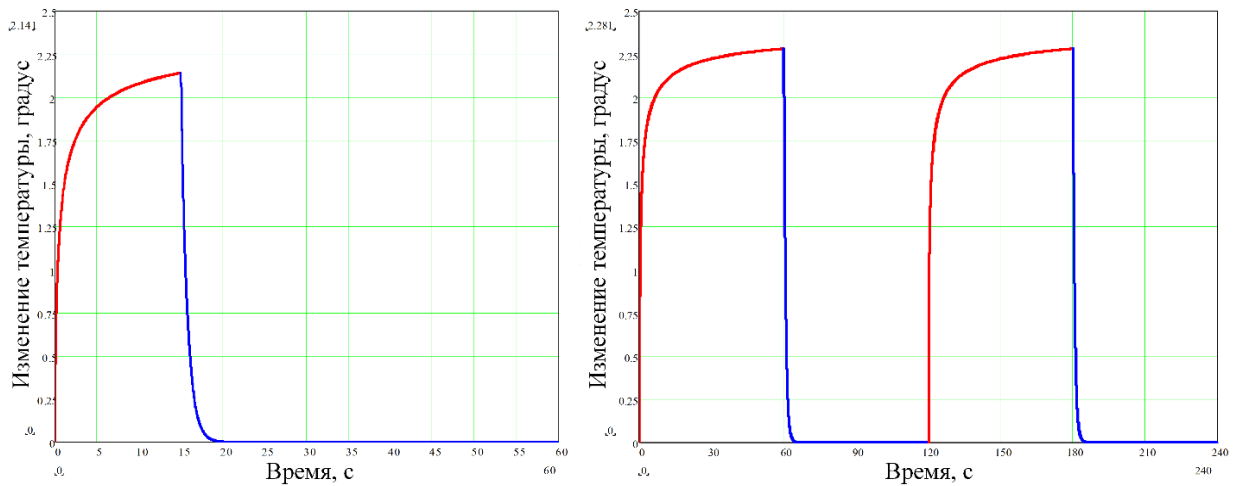


Рисунок 23. Графики изменения температуры подложки в области воздействия импульсов высокоэнергичного электронного пучка. Длительность импульсов 15 с и скважность $S = 20$. Для иллюстрации показана зависимость в первые 60 секунд (слева). Длительность импульсов 60 с и $S = 2$ (справа). Процесс охлаждения подложки описывался законом охлаждения Ньютона-Рихмана.

В качестве альтернативного механизма воздействия электронного пучка на процесс формирования кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира, мы предполагаем, что электроны влияют на концентрацию реагирующих частиц – алюминия и азота. Рассмотрим это предположение более подробно. Как было показано в предыдущей главе, восстановленное состояние алюминия в виде субоксида AlO играет существенную роль в процессе нитридации. Образование субоксидов AlO 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. Хорошо известно, что для многих диэлектриков выход вторичных электронов больше, чем поток падающих электронов [124]. Обрато рассеянные электроны совершают соударения с решеткой, теряя десятки или сотни эВ. В результате каскада процессов неупругого рассеяния электроны

могут генерировать электронно-дырочные пары. Рассмотрим процессы с участием генерируемых дырок, приводящих к дополнительной десорбции кислорода и увеличению концентрации восстановленного алюминия в рамках реакции (6). На поверхности захват дырок ионами кислорода приводит к образованию слабо связанного кислорода O^- (уравнение (7)), который, в свою очередь, может перейти в хемосорбированное состояние O^{Chem} (уравнение (8)). Рекомбинация O^{Chem} приводит к десорбции кислорода в виде молекулы O_2 (уравнение (9)) с последующим образованием поверхностных кислородных вакансий. В этом случае эмиссия частиц с поверхности происходит по механизму электронно-стимулированной десорбции [125].



Разберем процесс генерации кислородных вакансий более подробно. Процесс электронно-стимулированной десорбции кислорода можно описать в рамках Оже-нейтрализационной модели, предложенной Кнотеком и Фейбельманом (КФ-модель) [104]. Данная модель была разработана для объяснения особенностей ЭСД, наблюдаемых для оксидов с максимальной степенью окисления металла (TiO_2 , Al_2O_3 и т.д.) с ионным типом химической связи. Для этих соединений наблюдалось существование энергетических порогов ЭСД $E = 25-35$ эВ, а также эмиссия положительных ионов кислорода (O^+) при бомбардировке электронным пучком. Согласно КФ-модели первичный электрон создает вакансию на основном электронном уровне катиона.

Электронная энергетическая структура сапфира типична для ионных кристаллов. Дно зоны проводимости образовано $3s$ состояниями алюминия. Согласно экспериментальным данным, ширина запрещенной зоны составляет 9,5 эВ. На рисунке 24 схематично изображен процесс десорбции кислорода с поверхности Al_2O_3 , для которого выполняются все критерии механизма Оже-нейтрализации. Верхний заполненный $2p$ уровень Al ионизируется

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 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 (7-9), 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.

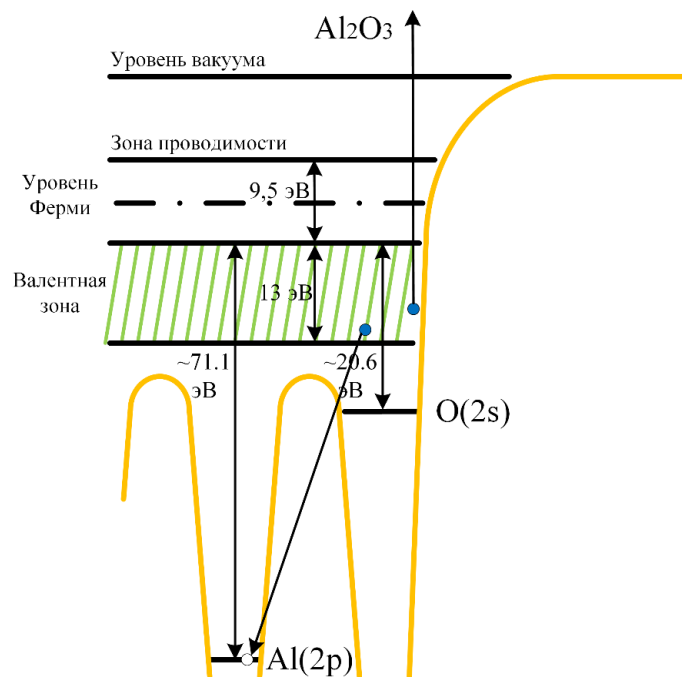


Рисунок 24. Диаграмма энергетических уровней Al_2O_3 , иллюстрирующая КФ-механизм десорбции положительного иона O^+ .

Параллельно процессу ЭСД кислорода электроны высоких энергий могут инициировать процесс дополнительного разложения аммиака на поверхности. Наличие кислородных вакансий на поверхности способствует закреплению радикалов NH_2^{ads} с последующей термической и/или электронно-стимулированной диссоциацией [126] и десорбцией водорода. Данный процесс можно описать в рамках кинетической модели электронно-стимулированной десорбции. Согласно уравнению (1) для атомов водорода, бомбардируемых электронами с энергией ~ 11 кэВ, энергия ΔE , переданная электроном атому водорода, связанному с азотом, составляет ~ 24 эВ с углом рассеяния $\varphi = 3^\circ$. Этой энергии достаточно для десорбции атома водорода с поверхности (энергия связи N-H 4 эВ) после упругого столкновения с первичным электроном. Таким образом, одним из эффективных механизмов ЭСД водорода при энергии электронов ~ 11 кэВ является прямая передача импульса от первичного электрона. 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 25). 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.

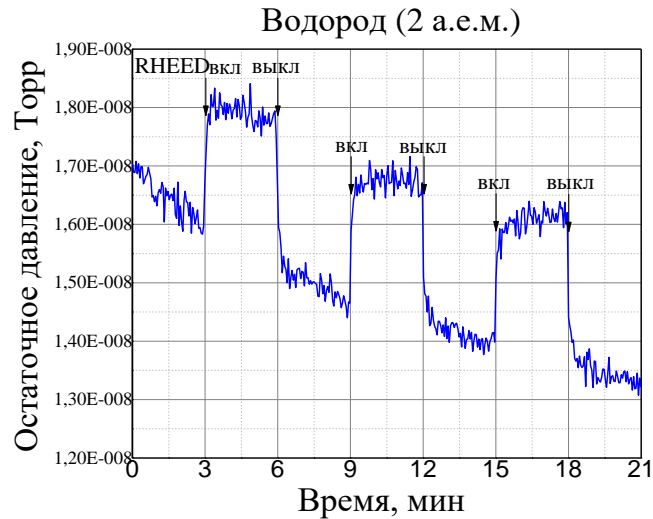


Рисунок 25. Зависимость изменения остаточного давления водорода в ростовой камере от времени при импульсном облучении подложки сапфира пучком электронов с энергией 11 кэВ. Длительность импульса 3 мин, скважность 2.

Таким образом, скорость образования кристаллической фазы AlN под действием высокоэнергичного электронного пучка повышается до 17 раз в основном за счет параллельного протекания двух процессов - электронно-стимулированной десорбции кислорода и электронно-стимулированного процесса диссоциации радикалов аммиака, которые увеличивают концентрацию химически активного алюминия и азота, соответственно. Тепловая энергия, передаваемая от 14% неупруго рассеянных электронов, распределяется по объему кристалла и не способна существенно повлиять на скорость образования кристаллического AlN.

4.2 Нитридизация сапфира при разных потоках аммиака и температурах подложки

Для исследования кинетики начальной стадии формирования AlN на нереконструированной поверхности (0001) Al₂O₃ были получены кинетические кривые интенсивности рефлекса (01) AlN как функции времени, измеренные при различных температурах подложки, показанные на рисунке 26. Отчетливо видна область насыщения интенсивности рефлекса AlN для высокотемпературных кривых. Из кинетических кривых на линейном участке была определена

максимальная скорость ($d\alpha/dt$) (в единицах измерения $1/c$) для каждой температуры, и данная зависимость показана на рисунке 27. Обнаружены две области с различным характером скорости формирования AlN: сильная температурная зависимость при сравнительно низких температурах ($T < 940^\circ\text{C}$), и слабая температурная зависимость в области более высоких температур ($T > 940^\circ\text{C}$).

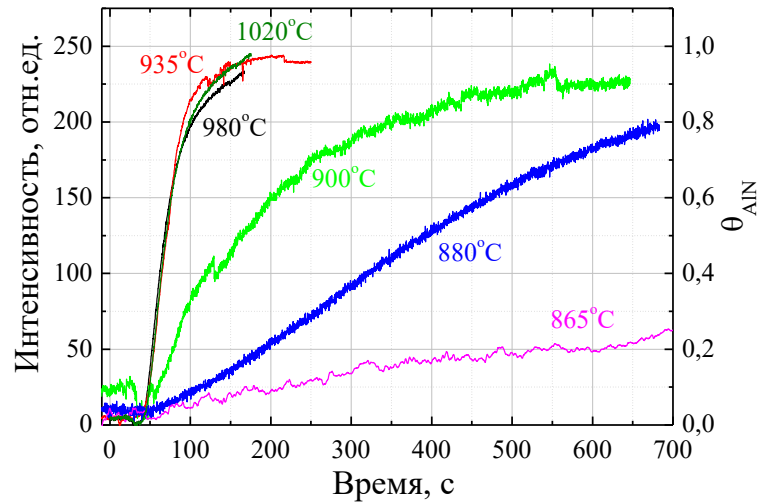


Рисунок 26. Эволюция интенсивности рефлекса (01) AlN в широком диапазоне температур.

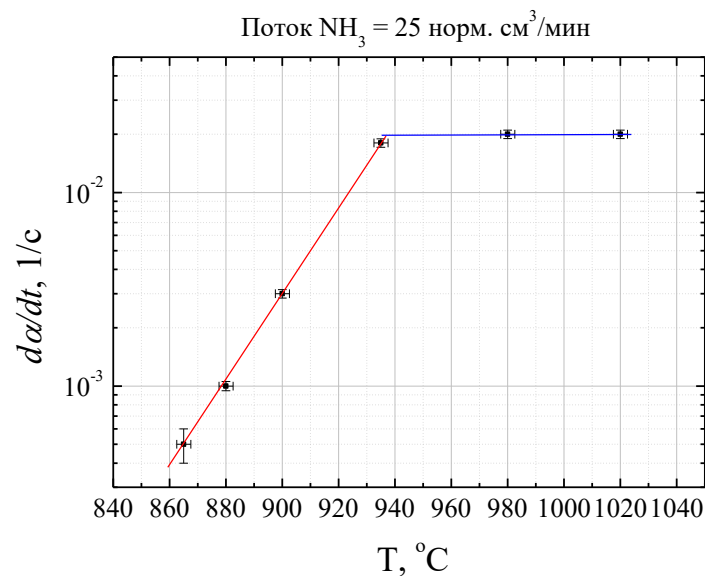


Рисунок 27. Температурная зависимость максимальной скорости ($d\alpha/dt$) превращения поверхностного слоя Al_2O_3 в кристаллический AlN.

Кинетические кривые, измеренные при разных потоках аммиака, показаны на рисунке 28. Из рисунка видно, что скорость нитридации возрастает с увеличением потока аммиака. Отметим, что кинетические кривые имеют S-образную форму, как хорошо видно на рисунках 26 и 28. Эта форма не соответствует закону квадратичного корня \sqrt{Dt} , предложенному в работах [59, 63], но она аналогична данным, представленным Ваном и др. [61]. Максимальная скорость образования AlN ($d\alpha/dt$) как функция потока аммиака показана на рисунке 29 (см. экспериментальные точки). Зависимость скорости нитридации от давления аммиака явно демонстрирует нелинейное поведение, и может быть аппроксимирована корневой зависимостью.

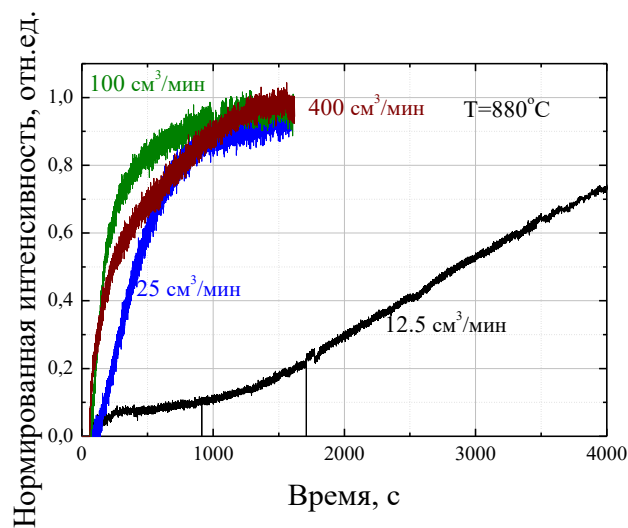


Рисунок 28. Образование кристаллического AlN при разных потоках аммиака: экспериментальные кинетические кривые.

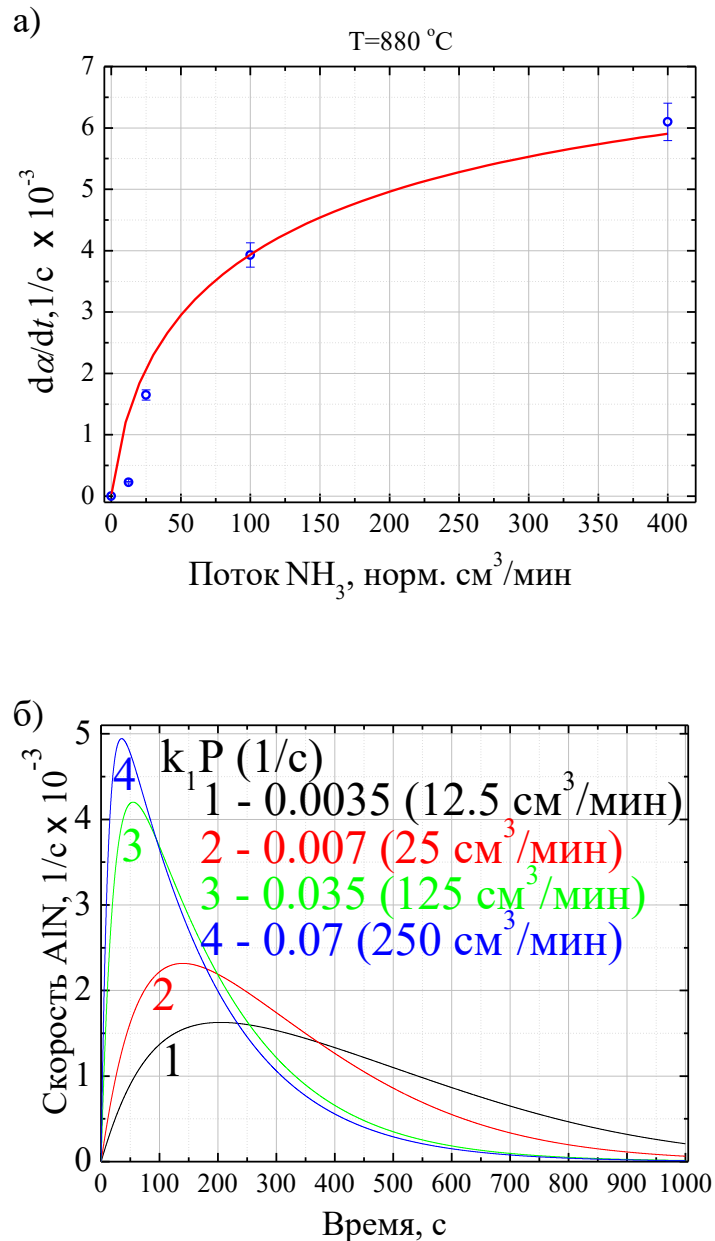


Рисунок 29. (а) Максимальная скорость формирования AlN как функция потока аммиака: точки на кривой - экспериментальные данные, сплошная линия - кривая, рассчитанная по кинетической схеме, представленной в данной работе (приведена ниже), и (б) скорость формирования AlN, рассчитанная по кинетической схеме (приведена ниже).

В рамках данной работы были проведены прецизионные измерения эволюции латеральной постоянной решетки кристаллического AlN при нитридации (рисунок 30). Хорошо известно объемное значение латеральной постоянной

решетки AlN 0,311 нм типа вюрцит с пространственной группой $R\bar{3}m$. В процессе нитридации поверхности сапфира было обнаружено изменение расстояния между соседними рефлексами AlN (00) и (01) на ДК со временем, означающее изменение постоянной решетки AlN. Из дифракционных экспериментов было определено значение латеральной постоянной решетки AlN 0,301 нм, с которого начинается формирование зародышей кристаллического AlN (рисунок 30). Данный результат противоречит работе Гранджана, в которой утверждается, что в процессе нитридации параметр решетки кристаллического эпитаксиального слоя AlN резко изменяется от объемного значения Al_2O_3 0,275 нм до объемного значения AlN 0,311 нм [60]. Важно подчеркнуть, что величина 0,301 нм имеет фундаментальное значение также для реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ (0001) поверхности Al_2O_3 . Это характерное значение было обнаружено в работе [119] при представлении АСМ изображения реконструированной поверхности сапфира в виде двумерного преобразования Фурье. Целью ставилось определение атомных расстояний и объяснение поворота атомной решетки нижележащего слоя подложки сапфира относительно реконструкции.

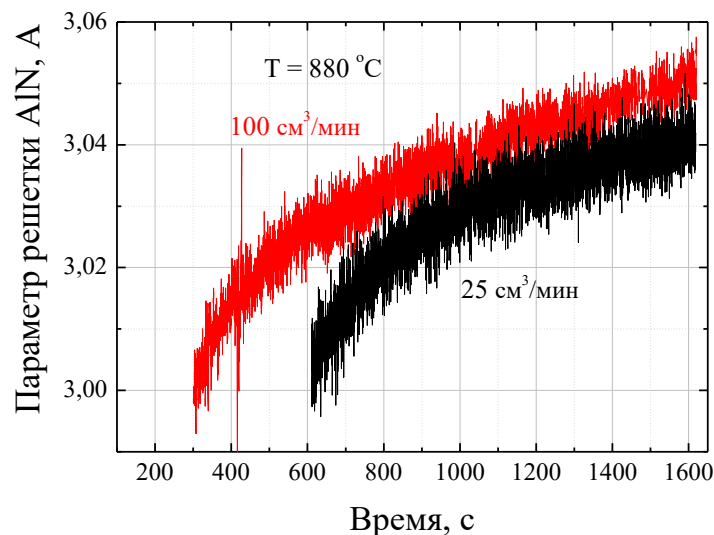


Рисунок 30. Эволюция постоянной решетки AlN при разных потоках NH_3 . Сигнал от рефлекса (01) AlN появляется раньше при более высоком потоке аммиака.

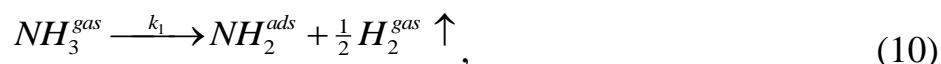
Происхождение значения постоянной решетки AlN 0,301 нм можно объяснить наличием сжимающих напряжений со стороны подложки сапфира (параметр решетки 0,275 нм). При дальнейшей нитридации поверхности сапфира значение постоянной решетки AlN увеличивается до 0,308 нм за счет релаксации напряжений в процессе слияния зародышей кристаллического AlN до завершения формирования сплошного зародышевого слоя AlN. При последующем росте буферного слоя AlN поверх нитридизованного слоя, происходит срыв постоянной решетки до объемного значения вюрцитного AlN 0,311 нм. Стоит отметить, что характерное значение параметра решетки 0,308 нм было получено в работе Мансурова [16] при синтезе графеноподобной гексагональной кристаллической структуры g-AlN, в которой атомы имеют тройную координацию с sp^2 -подобной связью, на графеноподобном слое g-Si₃N₃, а ранее было предсказано в работах [11-13, 127]. Также в работе [16] было отмечено, что при достижении толщины AlN 5–6 монослоев, g-AlN переходит в вюрцитную структуру.

Таким образом, благодаря процессу нитридации удается достичь эффективного согласования подложки Al₂O₃ и буферного слоя AlN через нитридизованный слой. Рассогласование латеральных параметров ячеек нитридизованного и буферного слоев варьируется от ~3-4% (0,301/0,311нм) до ~1% (0,308/0,311нм) в зависимости от стадии завершенности процесса нитридации, что существенно меньше исходного рассогласования в ~13 % (0,275/0,311нм) при данных ростовых условиях. В результате становится возможным рост эпитаксиальных слоев A₃-нитридов с пониженными упругими напряжениями.

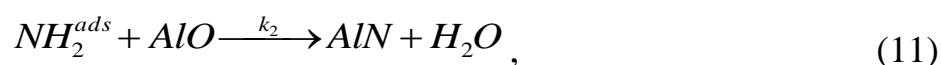
4.2.1 Кинетика поверхностных реакций: область низких температур

Очевидно, что образование продукта реакций AlN из реагентов Al₂O₃ и NH₃ является результатом последовательных химических реакций на поверхности. Каждый этап превращения Al₂O₃ в AlN требует преодоления некоторого энергетического барьера, который служит причиной сильной температурной зависимости, наблюдаемой в эксперименте при температурах < 940°C.

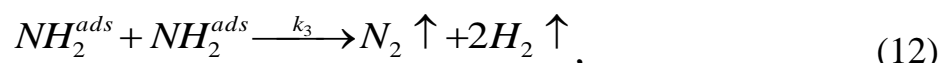
Нитридизация является сложным многостадийным процессом, но, по крайней мере, механизм образования AlN можно представить в виде следующих химических реакций. Во-первых, катионы алюминия Al^{3+} в верхнем поверхностном слое Al_2O_3 частично восстанавливаются до степени окисления Al^{2+} (то есть до образования AlO) из-за десорбции кислорода в процессе предварительного отжига подложек и самого процесса нитридизации (уравнение б). Эта реакция частичного восстановления катионов алюминия на поверхности сапфира была предложена Френчем и Соморжаем для объяснения образования поверхностной реконструкции сапфира [34]. После подачи аммиака в ростовую камеру происходит адсорбция молекул на поверхности сапфира в виде диссоциативной хемосорбции.



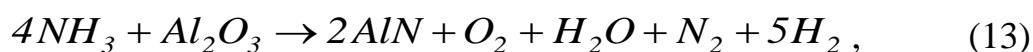
Данный процесс часто наблюдался на поверхности различных твердых тел, см., например, [128, 129]. Далее протекает следующая реакция образования AlN:



Также следует учитывать разложение аммиака и рекомбинацию радикалов на поверхности:



Ниже представлена валовая реакция процесса нитридизации в рамках закона сохранения вещества. Количество атомов в левой и правой части реакции сохраняется.



В рамках приближения среднего поля можно записать следующие кинетические уравнения для поверхностных концентраций $[NH_2^{ads}]$, $[AlO]$, $[AlN]$. Уравнение 14 характеризует изменение концентрации адсорбированного аммиака (NH_2^{ads}) на поверхности за время t , P — давление аммиака. Уравнение 15 определяет изменение концентрации восстановленного алюминия AlO на поверхности, знак минус свидетельствует об уменьшении концентрации AlO на

поверхности с течением времени. Уравнение 16 описывает скорость формирования кристаллического AlN:

$$\frac{d[NH_2^{ads}]}{dt} = k_1 \cdot P \cdot (1 - [NH_2^{ads}]) - k_2 \cdot [NH_2^{ads}] \cdot [AlO] - k_3 \cdot [NH_2^{ads}]^2, \quad (14)$$

$$\frac{d[AlO]}{dt} = -k_2 \cdot [NH_2^{ads}] \cdot [AlO], \quad (15)$$

$$\frac{d[AlN]}{dt} = k_2 \cdot [NH_2^{ads}] \cdot [AlO], \quad (16)$$

Протекание каждой реакции происходит с определенной вероятностью, значение которой определяют кинетические константы k_i .

В результате численного решения дифференциальных уравнений (14-16) были определены предэкспоненциальные факторы k_0 , характеризующие частоту столкновения частиц, и активационные барьеры E_{act} кинетических констант k_i (уравнение 17). Стоит учесть, 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.

$$k_i = k_0 \cdot e^{\frac{-E_{act}}{k_B T}}, \quad i=1,2,3, \quad (17)$$

Численное решение уравнений (14-16) отражено в виде расчетных кривых на рисунке 31 для температур $T < 940^\circ\text{C}$ и хорошо согласуется с экспериментальными кривыми, если кинетические константы k_i принимают следующие значения:

$$k_1 = 6 \cdot 10^4 \cdot \exp(-1.5\text{эВ}/kT) [\text{с}^{-1}],$$

$$k_2 = 7 \cdot 10^{19} \cdot \exp(-5.3\text{эВ}/kT) [\text{с}^{-1}],$$

$$k_3 = 3 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-4.0\text{эВ}/kT) [\text{с}^{-1}],$$

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

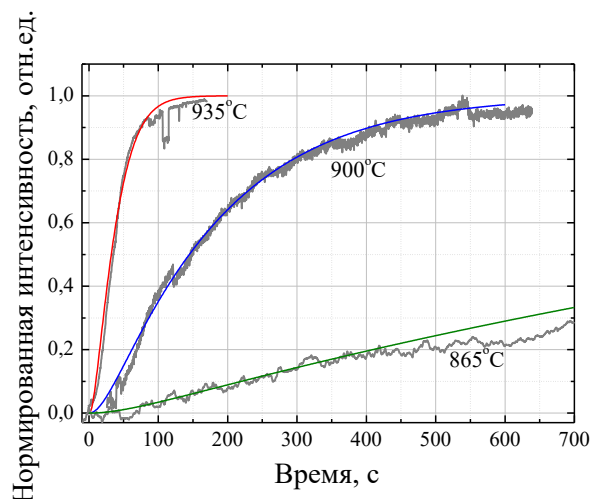


Рисунок 31. Эволюция интенсивности рефлекса (01) AlN для температур $T < 940^{\circ}\text{C}$.

Ломаные кривые - экспериментальные кинетические кривые, гладкие кривые рассчитаны в рамках представленной кинетической схемы численной подгонкой.

Развитая кинетика поверхностных реакций также подтверждается экспериментальными данными о скорости образования AlN в зависимости от давления аммиака. Используя те же значения кинетических констант, была рассчитана зависимость максимальной скорости образования AlN от давления аммиака P . Зависимость показана на рисунке 29а (сплошная линия). Наблюдается хорошее согласие расчетной кривой с экспериментальными значениями. Несколько примеров рассчитанной скорости образования AlN как функции времени показаны на рисунке 29б при различных давлениях аммиака.

4.2.2 Поверхностный фазовый переход: область высоких температур

Как отмечалось, в области высоких температур ($T > 940^{\circ}\text{C}$) скорость образования AlN слабо зависит от температуры (см. рисунок 27), следовательно, химические реакции не лимитируют процесс формирования кристаллического AlN. В этом случае выделение кристаллической фазы AlN может быть ограничено поверхностным фазовым переходом (ФП) в решеточном газе [130]. Фазовые переходы на поверхности обычно слабо зависят от температуры, более того, при

увеличении температуры ФП “замедляются”, поскольку требуются более сильные внешние воздействия (давления или поля), чтобы произошел ФП.

Для объяснения процесса формирования кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира необходимо рассмотреть систему взаимодействующих частиц – атомов азота, выступающих в роли адсорбата, и атомов алюминия, выступающих в роли адсорбента. Сразу отметим, что в данной системе рассматриваются только реагенты, необходимые для образования фазы AlN. В статистической физике система взаимодействующих частиц, расположенных в периодическом массиве эквивалентных элементарных ячеек, называется решеточным газом. Адсорбционному слою соответствует двумерная модель решеточного газа, являющаяся одной из классических моделей статистической физики. Значительное увеличение интереса к теории среднего поля, такой как модель решеточного газа, наблюдается за последнее десятилетие в связи с тем, что она очень полезна для анализа микроскопических механизмов фазовых переходов на поверхности. Мы применили модель решеточного газа [130, 131] для описания образования кристаллической фазы AlN.

В рамках модели решеточного газа латеральные взаимодействия между адсорбированными частицами рассматриваются как параметры. Природа латеральных взаимодействий может быть разнообразной. Возможны Ван-дер-Ваальсово, диполь-дипольное взаимодействия, а также взаимодействие адсорбированных частиц через подложку (такое взаимодействие часто называют непрямым). В зависимости от количества используемых параметров латерального взаимодействия поверхностный фазовый переход может быть описан изотермой ФП в решеточном газе. Наиболее часто встречающимся типом мономолекулярной изотермы адсорбции является изотерма Ленгмюра:

$$P/P_0 = \theta/(1 - \theta), \quad (18)$$

где P - давление, θ - покрытие поверхности, а P_0 задано выражением:

$$P_0(T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot k_B T \cdot \exp(-\varepsilon/kT), \quad (19)$$

для случая адсорбции одноатомного газа ε является энергией адсорбции. Данная модель описывает зависимость равновесной степени заполнения поверхности от давления адсорбата для случая однородной поверхности, однако она не учитывает взаимодействие соседних адсорбированных компонентов между собой. Появление конденсированной фазы возможно только при наличии латерального притяжения между адсорбированными частицами. Когда адсорбированные частицы взаимодействуют друг с другом, P_0 является эмпирическим параметром, который ниже, чем параметр P_0 изотермы Ленгмюра и обычно лежит в диапазоне $10^{-5} - 10^{-6}$ Торр. В этом случае применяются изотермы типа Ван-дер-Ваальса, например, однопараметрические изотермы Фаулера-Гутгенхайма (ФГ) [131], учитывающие параметр межмолекулярного взаимодействия соседних компонентов:

$$P/P_0 = \theta/(1-\theta) \times \exp(-4\theta E_i/kT), \quad (20)$$

где E_i - энергия латерального притяжения между адсорбированными частицами или между ячейками решеточного газа. Изотерма ФГ может описывать фазовые переходы как первого, так и второго рода. Однако изотерма ФГ не описывает фазовый переход первого рода для случая латерального отталкивающего взаимодействия. Между тем, как правило, парное взаимодействие между идентичными частицами, как в случае хемосорбированных атомов азота, носит отталкивающий характер [132]. Более того, изотерма ФГ симметрична относительно точки $\theta = 1/2$, тогда как экспериментально наблюдаемые изотермы всегда асимметричны [132]. Отметим, что асимметричная изотерма напрямую отражает эффект сложных взаимодействий между адсорбированными частицами.

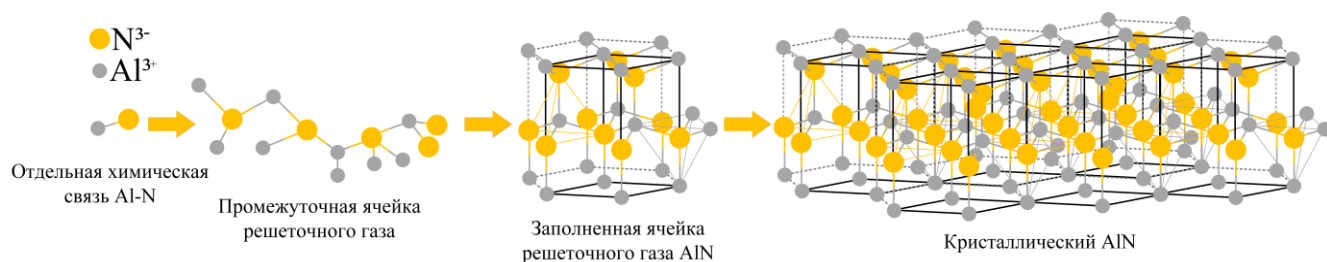


Рисунок 32. Схематическое представление сложного процесса формирования кристаллической фазы AlN, включающего несколько стадий: образование промежуточного решеточного газа, состоящего из промежуточных ячеек; заполненных ячеек решеточного газа AlN и образование кристаллического AlN.

Модель решеточного газа может воспроизводить реалистичные изотермы фазового перехода только при добавлении в модель многочастичных взаимодействий. Мы приняли, что элементарная ячейка AlN играет роль ячейки решеточного газа. Представляется разумным предположить, что формирование сложной элементарной ячейки AlN включает несколько стадий (рисунок 32), что приводит к появлению промежуточных метастабильных ячеек, что можно рассматривать как образование промежуточного решеточного газа, состоящего из промежуточных ячеек. Введение промежуточного метастабильного решеточного газа позволяет феноменологически учесть многочастичные взаимодействия [133,134]. Таким образом, двумерная система адсорбированного газа может быть охарактеризована уравнением состояния, которое выражает отношение между давлением, покрытием и температурой. Выведем уравнение состояния. Используя традиционный статистический анализ, мы выразили свободную энергию F , соответствующую решеточному газу ячеек AlN с покрытием θ , в виде:

$$F = -\varepsilon\theta + k_B T \cdot [\theta \cdot \ln \theta + (1-\theta) \cdot \ln(1-\theta)] + \frac{1}{2} \cdot E_i \cdot \theta^2 - U \cdot \omega \cdot \theta, \quad (21)$$

где ε - так называемая энергия взаимодействия заполненных ячеек с подложкой, E_i - энергия парного латерального отталкивания соседних заполненных ячеек решеточного газа, ω обозначает покрытие промежуточным решеточным газом, которое затем трансформируется в решеточный газ ячеек AlN с покрытием θ , U - энергия стабилизации, выделяющаяся при образовании заполненной ячейки. Свободная энергия, соответствующая образованию решеточного газа, состоящего из промежуточных ячеек с покрытием ω , выражается как:

$$F_l = V\omega + k_B T \cdot [\omega \cdot \ln \omega + (1-\omega) \cdot \ln(1-\omega)] - U \cdot \omega \cdot \theta, \quad (22)$$

где V - энергия, затраченная на создание промежуточной метастабильной ячейки решеточного газа. Используя обычное определение химического потенциала $\mu = dF/d\theta$, минимизируя выражение (22) по концентрации ω и учитывая член $U\omega\theta$, мы получили следующее уравнение состояния:

$$\frac{\mu + \varepsilon}{k_B T} = \ln \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right] + \left[\frac{E_i \theta}{k_B T} - \frac{U/k_B T}{1 + \exp[(V - U\theta)/k_B T]} \right], \quad (23)$$

Напомним, что 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.

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

Экспериментальная кинетическая кривая, полученная при $T_{\text{exp}} = 1020^\circ\text{C}$ на рисунке 33 демонстрирует S-образный характер (она выглядит как кривые на рисунках 26 и 28), поэтому на начальном участке кинетической кривой скорость накопления 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, увеличение химического

потенциала ячейки решеточного газа AlN на поверхности пропорционально времени ($d\mu \sim d\tau$). Экспериментальная кинетическая кривая (рисунок 33) образования ячеек решеточного газа AlN фактически представляет собой зависимость плотности ячеек решеточного газа AlN от химического потенциала μ , поэтому кривая представляет собой изотерму фазового перехода.

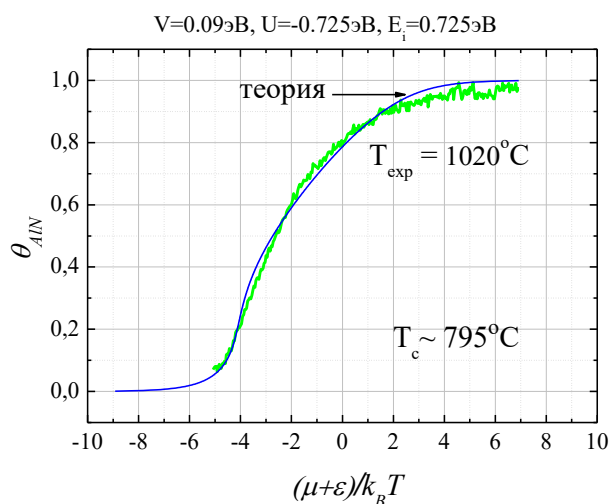


Рисунок 33. Сравнение рассчитанной трехпараметрической изотермы (гладкая) и экспериментальной кривой (ломаная).

Хорошее согласие (рисунок 33) рассчитанной изотермы с экспериментальной кривой при температуре $T_{\text{exp}} = 1020^\circ\text{C}$ найдено путем численной подгонки для следующих параметров латерального взаимодействия: $E_i = 0,725\text{эВ}$, $U = -0,725\text{эВ}$, $V = 0,09\text{эВ}$. Обычно симметричная изотерма имеет значение параметра E_i в два раза больше, чем U [130], но в данном случае мы имеем асимметричную изотерму, поэтому эти параметры могут принимать близкие или даже одинаковые значения. Как видно из формулы (23), эффективное притяжение резко возрастает с увеличением покрытия θ .

Критическая температура $T_c = 795^\circ\text{C}$ определяется параметрами латерального взаимодействия. Для температур выше критической ($T > T_c$) переход будет непрерывным, а для $T < T_c$ переход будет разрывным, или переходом первого рода. Экспериментальный диапазон температур выше T_c , следовательно, наблюдаемый

фазовый переход является непрерывным фазовым переходом, то есть без межфазной границы между решеточным газом и конденсированной фазой. При более низких температурах ($T < T_c$) должен наблюдаться ФП первого рода со скачком плотности, однако этот разрыв в плотности решеточного газа экспериментально наблюдать не удастся, потому что в этой температурной области процесс лимитируется химическими реакциями.

4.3 Определение критерия степени завершенности процесса нитридации с учетом радиационного воздействия пучка электронов для начала роста буферного слоя AlN

Как было показано в предыдущем блоке, скорость формирования AlN сильно зависит от условий нитридации. Было установлено, что в условиях NH₃-МЛЭ время быстрой стадии нитридации может варьироваться от 120 секунд при температуре подложки 980°C и давлении аммиака 400 норм. см³/мин до 60 минут при 865°C и потоке 12,5 норм. см³/мин, соответственно. По данным Гранджана в установке аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии процесс выходит на насыщение спустя 10 мин от начала нитридации при температуре подложки 850°C в потоке аммиака 20 норм. см³/мин [60]. В целом ряде работ показано, что структурное совершенство последующих Al₃-нитридных слоев напрямую зависит от условий нитридации подложки: температуры подложки, давления аммиака и времени экспонирования подложки в аммиаке [58,60,69,70].

Несмотря на то, что условия нитридации влияют на скорость данного процесса, форма кинетической кривой при этом остается неизменной (рисунки 26 и 28), поэтому важно определить, на каком участке кинетической кривой нитридации следует начинать рост буферного слоя AlN. Обычно исследователи ориентируются на время нитридации. В работах [58,60,63] было показано, что существует оптимальное время нитридации, а при малом и большом времени нитридации качество слоев значительно ухудшается. Поскольку время не единственный параметр, определяющий выбор оптимальной нитридации перед началом роста буферного слоя, то эта задача требует выбора универсального

критерия, учитывающего влияние всех параметров (температуры подложки, потока аммиака и времени нитридации). Таким критерием является степень завершенности процесса нитридации [135]. Для определения степени завершенности процесса нитридации *in situ* можно ориентироваться на интенсивность дифракционного рефлекса образуемой кристаллической фазы AlN, используя метод ДБЭО [60]. Однако, как уже было показано в предыдущем блоке, при непрерывном воздействии электронным пучком, скорость процесса формирования кристаллического AlN повышается из-за электронно-стимулированной десорбции кислорода и разложения аммиака, и может отличаться более чем на порядок от процесса нитридации без воздействия пучка. Экстраполяция результатов исследования радиационных эффектов влияния пучка на процесс нитридации позволила определить коэффициент ускорения нитридации вследствие воздействия пучка и перенормировать кинетические кривые с учетом данного коэффициента.

Для исследования влияния степени завершенности нитридации на качество последующих слоев AlN необходимо вновь обратиться к кинетическим кривым процесса нитридации. В качестве иллюстрации процесса нитридации на рисунке 34а приведена кинетическая кривая, полученная при температуре 880°C и потоке аммиака 25 норм. см³/мин. Процесс нитридации сопровождается изменением интенсивностей на дифракционных картинах соответствующих поверхностей. На рисунках 34б-г изображены ДК поверхности исходного сапфира и сапфира после нитридации спустя 1 и 2 минуты, соответственно. На ДК после минутной нитридации (рисунок 34в) видны рефлексы от поверхности сапфира в направлении [10–10] и слабый рефлекс от вновь образовавшегося AlN. Низкая интенсивность рефлекса AlN свидетельствует о неполном покрытии поверхности, либо малой толщине слоя AlN. На ДК после 2-минутной нитридации (рисунок 34г) рефлексы от кристаллической фазы AlN намного ярче, а интенсивность рефлексов от сапфира значительно ниже.

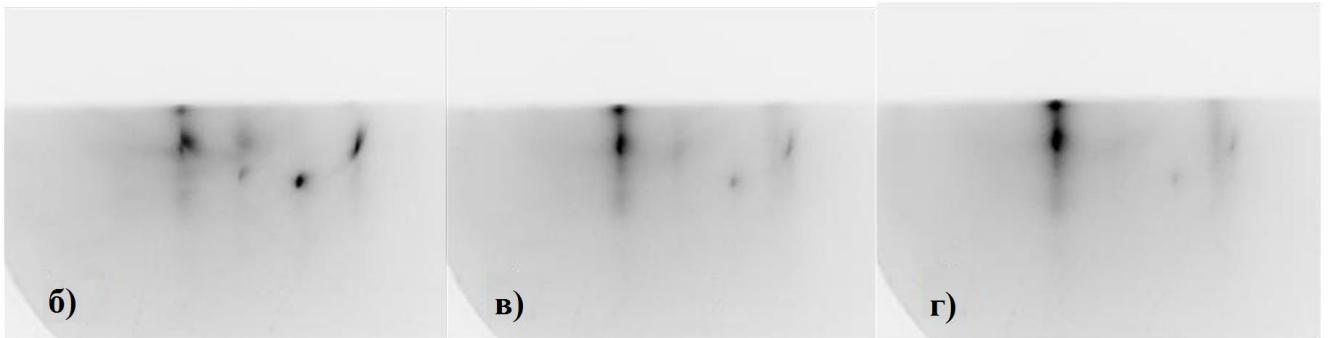
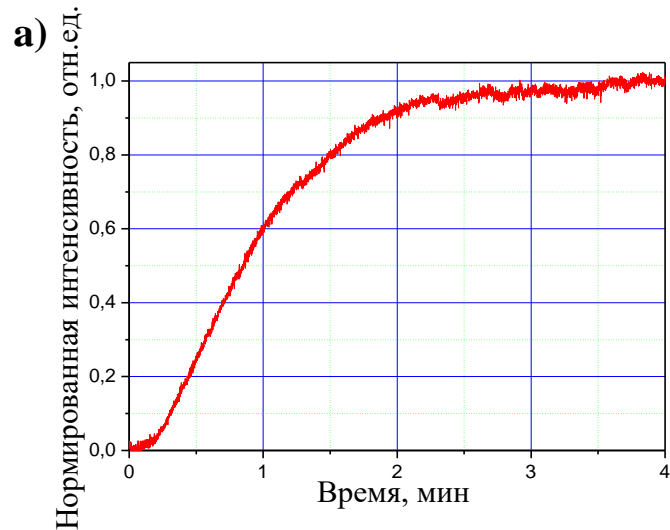


Рисунок 34. Кинетическая кривая процесса нитридации при температуре 880°C и потоке аммиака 25 норм. см³/мин (а), дифракционные картины поверхности исходного сапфира (б), спустя 1 минуту после нитридации (в) и спустя 2 минуты после нитридации (г).

Используя коэффициент ускорения, который определяется используемым током эмиссии первичного пучка электронов, согласно методике, изложенной в работе [А3], был произведён пересчёт значений по временной шкале для кинетической кривой нитридации. Для данного эксперимента коэффициент ускорения составил 10. Эта процедура позволила учесть радиационное воздействие высокоэнергичных электронов на скорость формирования AlN, в результате была получена достоверная кинетическая кривая процесса нитридации (рисунок 35) и исследовано влияние этапов завершенности процесса на рост буферного слоя AlN.

На экспериментальных кинетических кривых процесса нитридации сапфира до и после перенормировки с учетом радиационного воздействия пучка электронов, было выбрано несколько точек (рисунок 35), с которых начиналось зарождение буферного слоя. Если рост AlN начинать на нитридованной 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 ненитридованной/слабо нитридованной поверхности сапфира, характеризуется огрублением поверхности, что в последствии приводит к росту поликристалла.

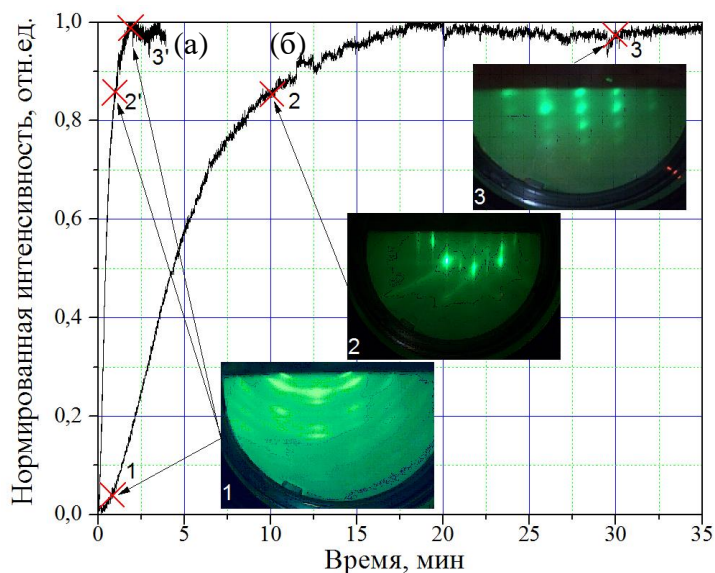


Рисунок 35. Начало процесса формирования буферного слоя AlN на разных стадиях завершенности процесса нитридации. Представлены кинетические кривые (а) до и (б) после перенормировки с учётом ускоряющего коэффициента влияния пучка.

Для сравнения, точками 2' и 3' на кинетической кривой отмечены стадии завершенности нитридации до её перенормировки с учётом радиационного воздействия пучка. В этом случае, если выбор стадии завершенности осуществлять, ориентируясь на кинетическую кривую без её перенормировки с учётом ускоряющего коэффициента, то во всех случаях рост плёнки AlN приводит к поликристаллической структуре (рисунок 35).

4.4 Выводы к четвертой главе

Установлено, что электроны высоких энергий более чем на порядок повышают скорость процесса нитридации сапфира. Эффект связан с увеличением концентрации атомов Al и N на поверхности сапфира, вызванным электронно-стимулированной десорбцией атомов кислорода и электронно-стимулированным разложением молекул аммиака.

Исследованы зависимости формирования кристаллической фазы AlN на поверхности (0001) Al₂O₃ от температуры подложки сапфира и потока аммиака. В температурной зависимости скорости процесса экспериментально обнаружены две области. В области относительно низких температур ($T < 940^\circ\text{C}$) скорость образования AlN лимитируется химическими реакциями. Предложена кинетическая схема процесса, определены эффективные значения кинетических констант основных стадий процесса нитридации. При более высоких температурах ($T > 940^\circ\text{C}$) образование упорядоченной фазы AlN определяется непрерывным двумерным фазовым переходом в решеточном газе образовавшихся на поверхности ячеек AlN. Для описания процесса предложена трехпараметрическая изотерма. Хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными изотермами получено при следующих параметрах латерального взаимодействия между заполненными ячейками AlN в решеточном газе: $E_i = 0,725$ эВ – латеральное отталкивание соседних заполненных ячеек AlN; $U = -0,725$ эВ – энергия стабилизации, выделяющаяся при образовании заполненной ячейки; $V = 0,09$ эВ – энергетические затраты для создания промежуточной метастабильной ячейки решеточного газа. Критическая

температура фазового перехода однозначно определяется найденными параметрами латерального взаимодействия и составляет 795 °С. Наблюдаемый фазовый переход в решеточном газе AlN носит непрерывный характер, так как эксперименты проводились при температурах выше критической.

Из кинетических кривых процесса нитридации с учетом влияния электронного пучка установлено, что ~85% степень завершенности формирования кристаллической фазы AlN на поверхности сапфира способствует росту двумерного буферного слоя AlN с гладкой морфологией поверхности и металлической полярностью.

Глава 5. *Ex situ* исследование зародышевого и буферного слоя AlN

В данной главе представлены результаты исследования методом РФЭС толщины зародышевого слоя нитрида алюминия, полученного при ~85% степени завершенности процесса нитридации, и методом атомно-силовой микроскопии буферного слоя AlN. Кристаллическое совершенство слоев определялось из измерений полной ширины на половине высоты пика по кривым качания дифракции рентгеновских лучей. На основе полученных данных делается вывод о существенном влиянии начальной стадии эпитаксии на степень дефектности последующего растущего слоя. На основании результатов проделанной работы приводятся примеры практической реализации в виде приборных структур: НЕМТ-транзисторов и матричных фотоприемных устройств. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в статьях [A5] и тезисах докладов [A19, A23].

5.1 Определение толщины зародышевого слоя AlN

Для получения информации о толщине зародышевого слоя AlN для случая ~85% степени завершенности процесса нитридации, соответствующей точке 2 кинетической кривой на рисунке 35, 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 36 показаны спектры исходной и нитридованной поверхностей (0001) Al₂O₃. На вставке рисунку 36 отчетливо видно появление пика атома азота N1s.

Толщина зародышевого слоя AlN, сформированного в результате нитридации, рассчитывалась по формуле 24 и составила ~2,5 Å или ~1 МС.

$$I = I_0 \left(1 - e^{-\frac{d}{\lambda}} \right), \quad (24)$$

где I_0 – калибровочная интенсивность N1s пика атома азота в буферном слое AlN, I – интенсивность N1s пика атома азота зародышевого слоя AlN на Al₂O₃, d – толщина сформированного на поверхности сапфира слоя AlN, λ – характерная

глубина выхода электронов, или, другими словами, средняя длина свободного пробега электронов. Параметр λ оценивался из универсальной кривой зависимости длины свободного пробега электронов λ от кинетической энергии $E_{\text{кин}}$ [136]. При $E_{\text{кин}} > 100$ эВ, $\lambda \sim E_{\text{кин}}^{0,5}$ [137]. Кинетическая энергия электронов определена из уравнения $E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}}$ и составила 1088,5 эВ, где $h\nu$ – энергия возбуждающего фотона линии Al K α 1486,6 эВ, а $E_{\text{св}}$ – энергия связи эмитированного электрона с уровня 1s атома N 398,1 эВ. В данном случае параметр λ составил ~ 33 Å.

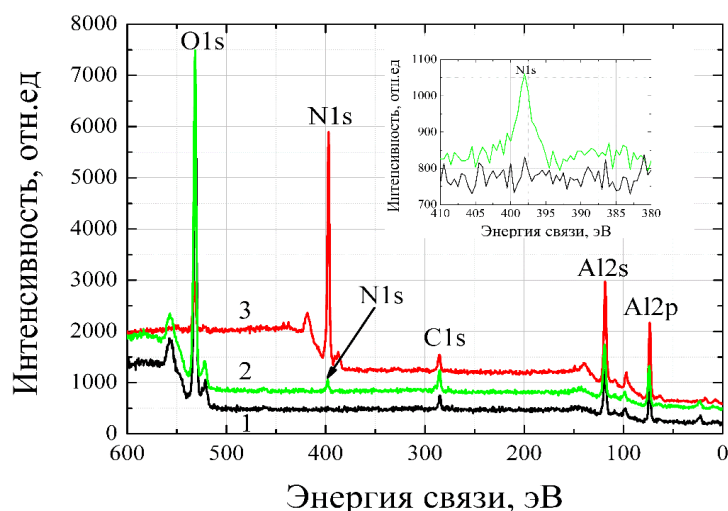


Рисунок 36. РФЭС-спектры образцов: 1 – исходная поверхность (0001) Al_2O_3 , 2 – нитридизованная поверхность (0001) Al_2O_3 , 3 – поверхность буферного слоя (0001) AlN. На вставке изображены спектры исходной (1) и нитридизованной (2) поверхностей Al_2O_3 в области пика N1s.

5.2 Влияние стадии завершенности процесса нитридации на кристаллическую структуру буферных слоев AlN

Практическая значимость данного исследования заключалась в получении буферного слоя AlN высокого кристаллического совершенства с низкой плотностью инверсионных доменов. Для получения такого слоя AlN зарождение необходимо начинать на определенной стадии завершенности процесса нитридации. Для исследования влияния стадии завершенности нитридации Al_2O_3 на структурное совершенство и морфологию поверхности буферного слоя AlN были выращены A_3 -нитридные структуры на исходной (не нитридизованной)

и нитридизованной на разных стадиях завершенности подложках сапфира. В результате был получен буферный слой AlN с высоким кристаллическим совершенством без инверсионных доменов (рисунок 37б), выращенный при ~85% степени завершенности нитридации, соответствующей точке 2 кинетической кривой рисунка 35. В случае начала роста буферного слоя AlN в точке 3 кинетической кривой нитридации, получается структура с низким кристаллическим совершенством и высокой плотностью инверсионных доменов (рисунок 37а). Слои AlN, выращенные на не нитридизованной / слабо нитридизованной подложке сапфира или в точках 1,2',3' кинетической кривой нитридации рисунка 35, имеют поликристаллическую структуру (рисунок 37в), что отличается от результатов, полученных в работах [58,69-72], в которых на ненитридованном сапфире получались кристаллические слои. Данное различие можно объяснить неконтролируемой нитридизацией сапфира в момент подачи потока аммиака в условиях МОСГФЭ. Подобное возможно при температурах выше 950°C и потоках аммиака выше 100 норм. см³/мин, когда скорость нитридации очень высока [72].

Кристаллическое совершенство слоев определялось из измерений полной ширины на половине высоты пика (FWHM) по кривым качания рентгеновской дифракции (таблица 1). Кривой качания называют зависимость интенсивности, динамически дифрагированной рентгеновской плоской волны на выходной поверхности кристалла, от параметра отклонения от условия Брэгга, устанавливающего связь трех физических величин: угла падения рентгеновской волны, параметра кристаллической решетки исследуемого кристалла и длины волны используемого рентгеновского излучения. 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}). Плотность дислокаций рассчитывалась по формуле хаотически распределенных дислокаций [138].

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

Глубокая нитридизация (точка 3 на кинетической кривой рисунка 35)		Оптимальная нитридизация (точка 2 на кинетической кривой рисунка 35)	
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}	$3,82 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$

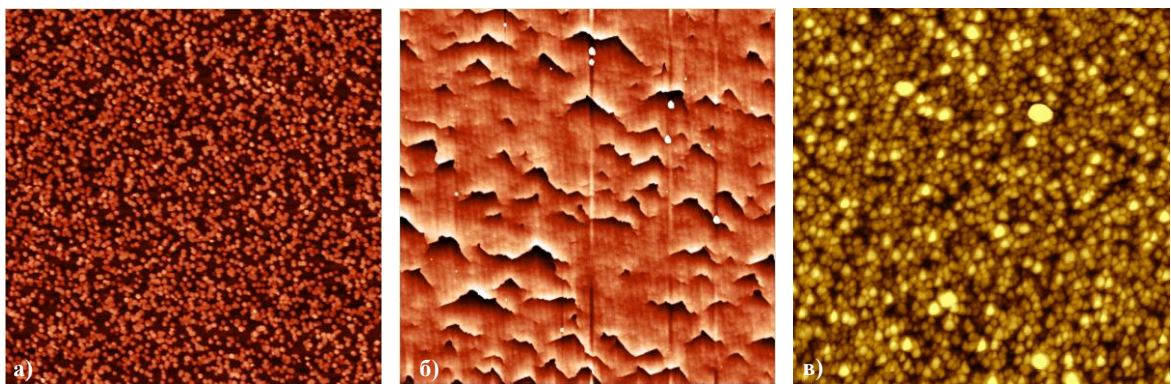


Рисунок 37. АСМ изображения $15 \times 15 \text{ мкм}^2$ выращенных плёнок AlN (1 мкм) на глубоко нитридизованной поверхности сапфира, соответствующей точке 3 кинетической кривой нитридизации (а), со стадией завершённости процесса нитридизации в точке 2 кинетической кривой (б) и на не нитридизованной подложке сапфира или в точках 1,2',3' кинетической кривой нитридизации (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 $\sim 0,5$ нм.

На основании отработанной технологии нитридизации сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии и процесса формирования буферного слоя AlN металлической полярности с гладкой морфологией поверхности на зародышевом слое AlN были реализованы транзисторные гетероэпитаксиальные структуры для макетов нормально-закрытых НЕМТ-транзисторов. 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.

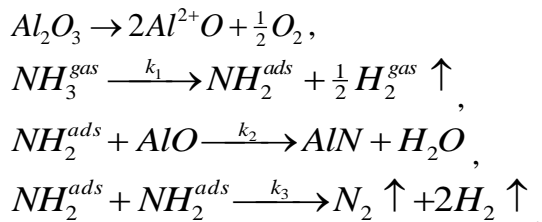
5.3 Выводы к пятой главе

Показано, что начальная стадия эпитаксии AlN на сапфире оказывает значительное влияние на кристаллическое совершенство и морфологию поверхности последующих слоев AlN. При корректном выборе степени завершенности процесса нитридации удастся воспроизводимо получать буферные слои AlN без инверсионных доменов и снизить плотность вертикальных винтовых дислокаций, краевых дислокаций и дислокаций смешанного типа.

Заключение

1. Установлено, что нитридизация 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 нитридизацией 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 Кнотека-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, лимитирующей скорость формирования кристаллической фазы AlN для температур $<940^{\circ}\text{C}$:



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 $>940^{\circ}\text{C}$ скорость образования AlN слабо зависит от температуры. При данных температурах процесс 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 до 0,308 нм.

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.

Благодарности

Я выражаю искреннюю признательность сотрудникам лаборатории №37 молекулярно-лучевой эпитаксии соединений A_3B_5 и всем людям, способствовавшим успеху данной работы. В первую очередь, хочу поблагодарить своего научного руководителя Журавлёва Константина Сергеевича за предоставление возможности заниматься актуальными исследованиями в молодой развивающейся области A_3 -нитридов, всестороннюю помощь и поддержку. Я искренне благодарен своим соавторам В.Г. Мансурову и Ю.Г. Галицыну за теоретическое содействие при описании экспериментальных результатов, за помощь в проведении экспериментов и выполнении теоретических расчетов, в особенности за обучение методу дифракции быстрых электронов на отражение и переданный опыт интерпретации дифракционных данных. Отдельную благодарность хочется выразить Т.В. Малину за передачу навыков проведения ростовых экспериментов на установке аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии.

Выражаю благодарность сотруднику лаборатории №14 ИФП СО РАН Н.Б. Кузьмину за предэпитаксиальную подготовку экспериментальных образцов сапфира в виде напыления молибдена на обратную и лицевую стороны. Благодарю Центр коллективного пользования (ЦКП "Наноструктуры") ИФП СО РАН и, в частности, сотрудников лаборатории №20 А.С. Кожухова за исследования пленок AlN методом атомно-силовой микроскопии и Д.Е. Уткина за исследование экспериментальных образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Выражаю признательность сотруднику лаборатории №3 ИФП СО РАН Е.В. Федосенко за анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и плодотворное обсуждение спектров. Признателен сотруднику лаборатории №16 ИФП СО РАН И.Д. Лошкареву за исследования буферных слоев AlN методом дифракции рентгеновских лучей. Я искренне благодарен А.В. Двуреченскому, Ю.Г. Сидорову, С.П. Супруну, В.Ш. Алиеву и И.А. Александрову за вдумчивое прочтение диссертации и полезные советы по ее содержанию. Также

благодарен всем сотрудникам аспирантуры ИФП СО РАН за полученные знания и организационную помощь при обучении в аспирантуре.

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. Нитридизация 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. – №. 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. – №. 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. – PP. 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, 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, 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, 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, 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, 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) / Area della Ricerca CNR – Bologna, 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» / Новосибирский государственный технический университет– Новосибирск, 2016. – сс. 90-91

[A14] 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. – p. 102

[A15] 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" / Sendai, 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 / Федеральное агентство научных организаций и др. – Екатеринбург, 2017. – с. 103

[A17] 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 / Korobitsyno, Saint-Petersburg, 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 / European Materials Research Society– Strasbourg, 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/ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова – Москва, 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 Denis, Malin Timur, Mansurov Vladimir, Galitsyn Yury, Zhuravlev Konstantin / 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2018) / Corum, Montpellier, 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 / Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik / Lenggries, Germany, 2019. – pp. 62-63

[A23] Optimal Stage Determination of Sapphire Nitridation Process Completion under High-Energy Electron Beam Influence / Denis S. Milakhin, Timur V. Malin, Vladimir G. Mansurov, Yury G. Galitsyn, Konstantin S. Zhuravlev / XXI International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices – EDM 2020 / Altai, Erlagol, 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, 2020. – с. 22.

[A25] Универсальная модель 2D решеточного газа для описания процесса нитридизации сапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии / Милахин Д.С., Мансуров В.Г., Журавлев К. С. / Всероссийская научная конференция молодых

ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ 2020) / Новосибирский государственный технический университет– Новосибирск, 2020. – сс. 135-139.

Список литературы

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, №.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, №.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, №.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, №.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, №.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, №.4. – PP.22–26.
10. Freeman C. L. et al. Graphitic Nanofilms as Precursors to Wurtzite Films: Theory //Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96, №.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, №.15. – PP.155453-1–12.

12. Ivanovskii A. L. Graphene-based and graphene-like materials //Russian Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 81, №.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, №.2. – PP.143–156.
14. Houssa M. et al. Can silicon behave like graphene? A first-principles study //Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97, №.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, №.4. – PP.543–546.
18. Koukitsu A. and Kumagai Y. Thermodynamic analysis of group III nitrides grown by metal-organic vapour-phase epitaxy (MOVPE), hydride (or halide) vapour-phase epitaxy (HVPE) and molecular beam epitaxy (MBE) //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – Vol. 13, №.32. – PP.6907–6934.
19. Hsu J. W. P. et al. Inhomogeneous spatial distribution of reverse bias leakage in GaN Schottky diodes //Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 78, №.12. – PP.1685–1687.
20. Kozodoy P. et al. Electrical characterization of GaN p-n junctions with and without threading dislocations //Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73, №.7. – PP.975–977.
21. Mion C. et al. Accurate dependence of gallium nitride thermal conductivity on dislocation density //Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89, №.9. – PP. 092123–1–3.
22. Weimann N. G. et al. Scattering of electrons at threading dislocations in GaN //Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83, №.7. – PP.3656–3659.
23. Kaun S. W. et al. Effect of dislocations on electron mobility in AlGaIn/GaN and AlGaIn/AlN/GaN heterostructures //Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101, №.26. – PP.262102–1–4.

24. Yoshizumi Y. et al. High-breakdown-voltage pn-junction diodes on GaN substrates //Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 298. – PP.875–878.
25. Blant A. V. et al. Studies of Group III-nitride Growth on Silicon //Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1997. – Vol. 449. – PP.465–469.
26. Agnarsson B. et al. Influence of initial surface reconstruction on nitridation of $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ using low pressure ammonia //Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101, №.1. – PP.013519–1–7.
27. Eng P. J. et al. Structure of the Hydrated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ Surface //Science. – 2000. – Vol. 288, №.5468. – PP.1029–1033.
28. Fu Q. et al. Hydroxylated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surfaces and metal/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ interfaces //Surface Science. – 2006. – Vol. 600, №.21. – PP.4870–4877.
29. Toofan J., Watson P. R. The termination of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface: a LEED crystallography determination //Surface Science. – 1998. – Vol. 401, №.2. – PP.162–172.
30. Niu C. et al. Cu interactions with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$: effects of surface hydroxyl groups versus dehydroxylation by Ar-ion sputtering //Surface Science. – 2000. – Vol. 465, №.1–2. – PP.163–176.
31. Yeadon M. et al. In-Situ Observation of AlN Formation During Nitridation of Sapphire by Ultrahigh Vacuum Transmission Electron Microscopy //Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1997. – Vol. 482. – PP.99–104.
32. Liu Y., Zhang J. Effects of sapphire annealing on the structural properties of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy //Physica B: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 405, №.6. – PP.1643–1646.
33. Soares E. A. et al. Structure of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface from low-energy electron diffraction: Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations //Physical Review B. – 2002. – Vol. 65, №.19. – PP.195405–1–13.
34. 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, №.12. – PP.2489–2495.
35. Wei P. S. P., Smith A. W. Structure of the (0001) Surface of α -Alumina //Journal of Vacuum Science and Technology. – 1972. – Vol. 9, №.4. – PP.1209–1213.

36. Renaud G. Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering //Surface Science Reports. – 1998. – Vol. 32, №.1–2. – PP.5–90.
37. Van L. P. et al. Step heights and terrace terminations of a vicinal (0001) α -alumina surface annealed in UHV //Surface Science. – 2004. – Vol. 549, №.2. – PP.157–164.
38. Vilfan I. et al. Structure determination of the $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})$ reconstructed α -Al₂O₃(0001) //Surface Science. – 2002. – Vol. 505. – PP.L215–L221.
39. 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, №.13. – PP.1825–1828.
40. Vilfan I. et al. Rotational reconstruction of sapphire (0001) //Surface Science. – 1997. – Vol. 392, №.1-3. – PP.62–68.
41. Chame A. et al. Three Mysteries in Surface Science //International Journal of Modern Physics B. – 1997. – Vol. 11, №.31. – PP.3657–3671.
42. Yamaguchi T. et al. Effect of sapphire substrate nitridation on determining rotation domain in GaN growth //Journal of Crystal Growth. – 2002. – Vol. 237-239, №.2. – PP.993–997.
43. Masu K. et al. Transmission Electron Microscopic Observation of AlN/ α -Al₂O₃ Heteroepitaxial Interface with Initial-Nitriding AlN Layer //Japanese Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 34, №.6B. – PP.L760–L763.
44. Tietjen J. J., Amick J. A. The Preparation and Properties of Vapor-Deposited Epitaxial GaAs_{1-x}P_x Using Arsine and Phosphine //Journal of The Electrochemical Society. – 1966. – Vol. 113, №.7. – PP.724–728.
45. Ohnishi S. et al. Chemical Vapor Deposition of Single-Crystalline ZnO Film with Smooth Surface on Intermediately Sputtered ZnO Thin Film on Sapphire //Japanese Journal of Applied Physics. – 1978. – Vol. 17, №.5. – PP.773–778.
46. Akiyama M. et al. Growth of GaAs on Si by MOVCD //Journal of Crystal Growth. – 1984. – Vol. 68, №.1. – PP.21–26.
47. Tsaur B. Y. et al. Solid-phase heteroepitaxy of Ge on(100)Si //Applied Physics Letters. – 1981. – Vol. 38, №.3. – PP.176–179.
48. Fischer R. et al. Characteristics of GaAs/AlGaAs MODFETs grown directly on (100) silicon //Electronics Letters. – 1984. – Vol. 20, №.22. – PP.945–947.

49. Soga T. et al. Characterization of epitaxially grown GaAs on Si substrates with III-V compounds intermediate layers by metalorganic chemical vapor deposition //Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57, №.10. – PP.4578–4582.
50. Nishino S. et al. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices //Applied Physics Letters. – 1983. – Vol. 42, №.5. – PP.460–462.
51. Nishino S. et al. Ext. Abstr. 15th Conf. Solid State Devices & Materials //Tokyo, Business Center for Academic Societies Japan. – 1984. – P.317.
52. 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, №.2. – PP.L161–L163.
53. Umino S. The Record of Elect, and Comm. Eng. Conversazione //Tohoku University. – 1986. – Vol. 54. – P.105.
54. Yamamoto A. et al. Nitridation effects of substrate surface on the metalorganic chemical vapor deposition growth of InN on Si and α -Al₂O₃ substrates //Journal of Crystal Growth. – 1994. – Vol. 137, №.3–4. – PP.415–420.
55. 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, №.1–3. – PP.161–166.
56. Mohn S. et al. Polarity Control in Group-III Nitrides beyond Pragmatism //Physical Review Applied. – 2016. – Vol. 5, №.5. – PP.054004–1–9.
57. 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, №.15. – PP.155303–1–7.
58. 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, №.7. – PP.3487–3491.
59. Cho Y. et al. Chemical and structural transformation of sapphire (Al₂O₃) surface by plasma source nitridation //Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 85, №.11. – PP.7909–7913.
60. Grandjean N. et al. Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers //Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 69, №.14. – PP.2071–2073.

61. 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, №.23. – PP.235304–1–11.
62. Im I. H. et al. Dynamic investigations of (0001) Al₂O₃ surfaces treated with a nitrogen plasma //Journal of Ceramic Processing Research. – 2012. – Vol. 13, №.6. – PP.783–787.
63. 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, №.9. – PP.5656–5664.
64. Das A. et al. Crystallization kinetics of Li₂O–Al₂O₃–GeO₂–P₂O₅ glass–ceramics system //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 131, №.3. – PP.2421–2431.
65. Zhdanov V. P. Elementary physicochemical processes on solid surfaces //Springer Science+Business Media New York. – 1991. – Chapter 3. –PP.99–144.
66. Yeadon M. et al. In situ transmission electron microscopy of AlN growth by nitridation of (0001) α -Al₂O₃ //Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83, №.5. – PP.2847–2850.
67. Heinlein C. et al. Preconditioning of *c*-plane sapphire for GaN epitaxy by radio frequency plasma nitridation //Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 71, №.3. – PP.341–343.
68. Georgakilas A. et al. Effects of the Sapphire Nitridation on the Polarity and Structural Properties of GaN Layers Grown by Plasma-Assisted MBE //Physica Status Solidi (a). – 2001. – Vol. 188, №.2. – PP.567–570.
69. Wu Y. et al. Effect of nitridation on polarity, microstructure, and morphology of AlN films //Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84, №.6. – PP.912–914.
70. Hu W.-G. et al. Effect of Nitridation on Morphology, Structural Properties and Stress of AlN Films //Chinese Physics Letters. – 2008. – Vol. 25, №.12. – PP.4364–4367.
71. Kim K. S. et al. The effects of nitridation on properties of GaN grown on sapphire substrate by metal-organic chemical vapour deposition //Semiconductor Science and Technology. – 1999. – Vol. 14, №.6. – PP.557–560.

72. Le L.-C. et al. The effects of sapphire nitridation on GaN growth by metalorganic chemical vapour deposition //Chinese Physics B. – 2011. – Vol. 20, №.12. – PP.127306–1–4.
73. Kim W. et al. Surface roughness of nitrided (0001) Al₂O₃ and AlN epilayers grown on (0001) Al₂O₃ by reactive molecular beam epitaxy //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 1997. – Vol. 15, №.4. – PP.921–927.
74. Dobson P. J. et al. Current understanding and applications of the RHEED intensity oscillation technique //Journal of Crystal Growth. – 1987. – Vol. 81, №.1–4. – PP.1–8.
75. Schörmann J. et al. In situ growth regime characterization of cubic GaN using reflection high energy electron diffraction //Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90, №.4. – PP.041918–1–3.
76. Dvurechenskii A. V. et al. Impurity Profiles at Multi-Pulse Electron-Beam Annealing of Ion-Implanted Silicon //Physica Status Solidi (a). – 1982. – Vol. 72, №.1. – PP.301–304.
77. Nidaev E. V., Popov A. I. Influence of the Surface on the Stability of Radiation Defects Introduced by Electron Irradiation //Physica Status Solidi (a). – 1982. – Vol. 72, №.2. – PP.K193–K195.
78. Dvurechenskii A. V. et al. Paramagnetic defects in Si irradiated with high doses of fast electrons and neutrons //Radiation Effects and Defects in Solids. – 1989. – Vol. 111–112, №.1–2. – PP.91–98.
79. Никитенков Н. Н. Основы анализа поверхности твердых тел методами атомной физики: учебное пособие //Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета – 2012. – СС.1–203.
80. Coad J. P. et al. Beam effects in AES revealed by XPS //Faraday Discussions of the Chemical Society. – 1975. – Vol. 60, №.0. – PP.269–278.
81. Кор'ев P. S. et al. Influence of growth parameters and conditions on the oval defect density in GaAs layers grown by MBE //Journal of Crystal Growth. – 1989. – Vol. 96, №.3. – PP.533–540.

82. Королёв М. А. и др. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем в 2 ч. Ч. 1 //под ред. чл.-корр. РАН проф. Ю. А. Чаплыгина. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2012. – 2-е изд. (эл.). – СС.1–397.
83. Czanderna A. W. et al. Beam effects, surface topography, and depth profiling in surface analysis //Kluwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. – 2002. – PP.1–430.
84. Van Oostrom A. Some aspects of Auger microanalysis //Surface Science. – 1979. – Vol. 89, №.1–3. – PP.615–634.
85. Fontaine J. M. et al. Electron beam effects in Auger electron spectroscopy and scanning electron microscopy //Surface and Interface Analysis. – 1979. – Vol. 1, №.6. – PP.196–203.
86. Pantano C. G., Madey T. E. Electron beam damage in Auger electron spectroscopy //Applications of Surface Science. – 1981. – Vol. 7, №.1–2. – PP.115–141.
87. Pignatel G., Queirolo G. Electron and ion beam effects in auger electron spectrometry //Radiation Effects and Defects in Solids. – 1982. – Vol. 64, №.1. – PP.109–109.
88. Levenson L. L. Electron beam-solid interactions: Implications for high spatial resolution Auger electron spectroscopy //Scanning Electron Microscopy III– 1982. – P.925.
89. Pignatel G. U., Queirolo G. Electron and ion beam effects in auger electron spectroscopy on insulating materials //Radiation Effects and Defects in Solids. – 1983. – Vol. 79, №.1–4. – PP.291–303.
90. Cazaux J. The influence of radiation damage (microscopic causes) on the sensitivity of Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy //Applications of Surface Science. – 1985. – Vol. 20, №.4. – PP.457–471.
91. Madey T. E. Radiation damage in Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy //Processing of the Microbeam Analysis Society. – 1987.
92. Lichtensteiger M. et al. Electron stimulated adsorption: Surface activation and preferential binding of oxygen to sulfur on CdS //Surface Science. – 1980. – Vol. 97, №.2–3. – PP.L375–L379.

93. Nastasi M. et al. Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications //Cambridge University Press. – 1996. – PP.1–540.
94. Юрасова В. Е. Взаимодействие ионов с поверхностью //Прима В Москва. – 1999. – СС.1–640.
95. Behrisch R., Eckstein W. Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies //Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. – 2007. – PP.1–510.
96. Труды 19й Международной конференции “Взаимодействие ионов с поверхностью” //М.: Галлея-принт. – 2009. – Т. 1–2. – С.894.
97. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности //М.: Мир. – 1989. – СС.1–568.
98. Агеев В. Н. и др. Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями //Успехи Физических Наук. – 1989. – Т. 158, №.3. – СС.389–420.
99. Еловиков С. С. Разрушение поверхности твердого тела медленными электронами//Соросовский Образовательный Журнал. – 1999. – №.10. – СС.100–107.
100. Townsend P. D., Kelly J. C. Slow electron induced defects in alkali halides //Physics Letters A. – 1968. – Vol. 26, №.4. – PP.138–139.
101. Агеев В. Н. и др. Использование электронно-стимулированной десорбции в изучении адсорбированных слоев //Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, №.6. – СС.85–91.
102. Афанасьева Е. Ю. Адсорбция золота на окисленном вольфраме //Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, №.6. – СС.17–22.
103. Агеев В. Н. и др. Электронно-стимулированная десорбция атомов бария с окисленной поверхности вольфрама //Физика твердого тела. – 1994. – Т. 36, №.5. – СС.1444–1450.
104. Knotek M. L., Feibelman P. J. Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay //Physical Review Letters. – 1978. – Vol. 40, №.14. – PP.964–967.
105. Burns A. R. et al. Desorption Induced by Electronic Transitions DIET V //Springer Series in Surface Sciences 31. Berlin: Springer-Verlag. – 1993. – PP.1–347.

106. Давыдов С. Ю. О влиянии локального поля на угловое распределение ионов, десорбированных под влиянием электронных возбуждений //Физика твердого тела. – 1993. – Т. 35, №.9. – СС.2525–2535.
107. Давыдов С. Ю. Об особенностях энергетического распределения ионов, десорбированных под влиянием электронных переходов: релаксационная модель //Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37, №.6. – СС.1758–1770.
108. Feibelman P. J., Knotek M. L. Reinterpretation of electron-stimulated desorption data from chemisorption systems //Physical Review B. – 1978. – Vol. 18.
109. Pooley D. F-centre production in alkali halides by electron-hole recombination and a subsequent $\langle 110 \rangle$ replacement sequence: a discussion of the electron-hole recombination //Proceedings of the Physical Society. – 1966. – Vol. 87, №.1. – PP.245–256.
110. Hersh H. N. Proposed Excitonic Mechanism of Color-Center Formation in Alkali Halides //Physical Review. – 1966. – Vol. 148, №.2. – PP.928–932.
111. Elovikov S. S. et al. The sputtering of different modifications of boron nitride under ion and electron irradiation //Journal of Nuclear Materials. – 1994. – Vol. 212–215. – PP.1335–1338.
112. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела //М.: Наука. – 1977. – СС.1–551.
113. Malin T. V. et al. Growth of AlGaN/GaN heterostructures with a two-dimensional electron gas on AlN/Al₂O₃ substrates // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2013. – Vol. 49, №.5. – PP.429–433.
114. Kohlschütter V., Haenni, P. Zur Kenntnis des Graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure //Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. – 1919. – Vol. 105, №.1. – PP.121–144.
115. Продан Е. А. и др. Закономерности топохимических реакций /АН БССР. Минск: Наука и техника. – 1976. – СС.1–261.
116. Chame A. et al. Three Mysteries in Surface Science //International Journal of Modern Physics B. – 1997. – Vol. 11, №.31. – PP.3657–3671.

117. Barth C., Reichling M. Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface //Nature. – 2001. – Vol. 414, №.6859. – PP.54–57.
118. Jarvis E. A. A., Carter E. A. Metallic Character of the $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R\pm 9^\circ$ Surface Reconstruction //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Vol. 105, №.18. – PP.4045–4052.
119. Lauritsen J. V. et al. Atomic-Scale Structure and Stability of the $\sqrt{31}\times\sqrt{31}R9^\circ$ Surface of $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ //Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 103, №.7. – PP.076103–1–4.
120. Brune H. et al. Interaction of oxygen with Al(111) studied by scanning tunneling microscopy //The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 99, №.3. – PP.2128–2148.
121. Mayer J. E. and Mayer M. G. Statistical Mechanics// New York: John Wiley & Sons, Inc. – 1940. – P.18.
122. Gossink R. G. et al. Decrease of the alkali signal during auger analysis of glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – Vol. 37, №.1. – PP.111–124.
123. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача //М.: Энергоиздат. – 1981. – СС.1–424.
124. Dekker A. J. Secondary Electron Emission //Solid State Physics. – 1958. – Vol. 6. – PP.251–311.
125. Madey, T. E. History of desorption induced by electronic transitions //Surface Science. – 1994. – Vol. 299–300. – PP.824–836.
126. Diebold U., Madey T. E. Adsorption and electron stimulated desorption of $\text{NH}_3/\text{TiO}_2(110)$ //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1992. – Vol. 10, №.4. – PP.2327–2335.
127. Tsipas P. et al. Evidence for graphite-like hexagonal AlN nanosheets epitaxially grown on single crystal Ag(111) //Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103, №.25. – PP.251605–1–4.
128. Fattal E. et al. Ab Initio Structure and Energetics for the Molecular and Dissociative Adsorption of NH_3 on $\text{Si}(100)$ - 2×1 //The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Vol. 101, №.43. – PP.8658–8661.

129. Pignedoli C. A. et al. Dissociative chemisorption of NH_3 molecules on GaN (0001) surfaces //Physical Review B. – 2001. – Vol. 64, №.11. – PP.11330–1–4.
130. Galitsyn Yu.G. et al. Self-assembled quantum dots: from Stranski-Krastanov to droplet epitaxy //In: Belucci S. editor. Selfassembly of nanostructures. New York: Springer. – 2012. – Vol. 23. – PP.127–200.
131. Yamaguchi H., Horikoshi Y. Surface structure transitions on InAs and GaAs (001) surfaces //Physical Review B. – 1995. – Vol. 51, №.15. – PP.9836–9854.
132. Zangwill A. Physics at Surfaces //Cambridge University Press. –1988. – P.278.
133. Galitsyn Yu. G. et al. Role of lateral interaction in the homoepitaxy of GaAs on the (001)- $\beta(2 \times 4)$ surface //JETP Letters. – 2007. – Vol. 86. – PP.482–486.
134. Galitsyn Yu. G. et al. Asymmetric $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ reconstruction phase transition on the (001)GaAs surface //JETP Letters. – 2007. – Vol. 84. – PP.505–508.
135. Malin T. V. et al. Effect of the Sapphire-Nitridation Level and Nucleation-Layer Enrichment with Aluminum on the Structural Properties of AlN Layers //Semiconductors. – 2018. – Vol. 52, №.6. – PP.789–796.
136. Somorjai G. A. Chemistry in Two Dimensions: Surfaces //Cornell University Press. Ithaca, New York. – 1981. – PP.1–575.
137. Тиньков В. А. Длина свободного пробега медленных электронов в твердом теле в зависимости от их энергии //Успехи физики металлов. – 2006. – Т. 7, №.2. – СС.117–134.
138. Ratnikov V. V. et al. Defects and stresses in MBE-grown GaN and $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ layers doped by silicon using silane //Crystallography Reports. – 2013. – Vol. 58, №.7. – PP.1023–1029.