

Нитридизация нереконструированной и реконструированной $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ поверхности (0001) сапфира в потоке аммиака

© Д.С. Милахин^{†¶}, Т.В. Малин⁺, В.Г. Мансуров⁺, Ю.Г. Галицин⁺, К.С. Журавлев^{†¶¶}

⁺ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

[¶] Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 12 ноября 2014 г. Принята к печати 25 ноября 2014 г.)

Работа 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 в потоке аммиака. Результаты эксперимента показали, что на нереконструированной поверхности (1×1) происходит нитридизация сапфира, приводящая к образованию фазы AlN на поверхности подложки. Однако, если перед процессом нитридизации сапфира проводить высокотемпературный отжиг (1150°C), приводящий к перестройке поверхности сапфира с образованием реконструкции $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$, то кристаллическая фаза AlN на поверхности сапфира в процессе экспонирования поверхности в потоке аммиака не образуется.

1. Введение

В связи с развитием оптоэлектронной промышленности постоянно идет поиск материалов для создания устройств, работающих в широком оптическом диапазоне и отличающихся высокой надежностью [1]. Поэтому в настоящее время все большее внимание привлекают A^{III}-нитридные соединения. A^{III}-нитриды являются прямозонными полупроводниками с разной шириной запрещенной зоны: 0.7 (InN), 3.4 (GaN), 6.2 эВ (AlN) [2,3]. Твердые растворы AlGaN перекрывают ближний и дальний ультрафиолетовые (УФ) диапазоны длин волн, а использование соединений на основе InGaN позволяет создавать светоизлучающие приборы видимого диапазона. Поэтому A^{III}-нитриды активно применяются при создании светоизлучающих диодов, лазерных диодов, УФ фотодетекторов [4–6]. Помимо оптоэлектронных приборов, структуры на основе A^{III}-нитридов также используются в СВЧ электронике. Благодаря ярко выраженной полярности A^{III}-нитридных соединений, наличию спонтанной поляризации и пьезоэлектрического эффекта на границе гетероперехода AlGaN/GaN возникает высокая концентрация двумерных электронов, что делает структуры с гетеропереходом AlGaN/GaN привлекательными для создания транзисторов. Высокая термическая стойкость, большие пробойные поля делают A^{III}-нитриды привлекательными в высокотемпературной и силовой электронике [7].

Самыми распространенными способами получения гетероструктур на основе GaN являются химическое осаждение из паров металлоорганических соединений (МОГФЭ) и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), именно аммиачная МЛЭ и МЛЭ с плазменной активацией азота. Поскольку получение объемного монокристалла GaN является технологически сложным и доро-

гостоящим процессом, возникает проблема, связанная с отсутствием собственных коммерческих подложек. Для формирования эпитаксиальных слоев GaN используются другие подложки, такие как сапфир, Si и SiC. Наименьшим рассогласованием параметров решетки с GaN обладает SiC. Рассогласование $\sim 3\%$ и высокая теплопроводность делают подложки SiC весьма привлекательными для СВЧ и силовой электроники. Однако ширина запрещенной зоны, сопоставимая с запрещенной зоной GaN, исключает возможность использования подложки для УФ диапазона, а высокая стоимость ограничивает использование подложки для серийного изготовления светоизлучающих приборов видимого диапазона. Подложки из кремния являются перспективными ввиду возможности интегрирования нитридной технологии в развитую кремниевую технологию. Однако малая ширина запрещенной зоны Si приводит к возникновению дополнительных технологических операций, связанных с необходимостью удаления подложки в случае оптического применения, а большие различия в параметрах решетки и коэффициентах температурного расширения создают ряд сложностей в получении высококачественных пленок. Подложки сапфира прозрачны в УФ и видимом диапазонах, термически стабильны, обладают достаточно большой теплопроводностью. Поэтому сапфир является наиболее часто используемой подложкой при росте гетероструктур на основе A^{III}-нитридов для оптоэлектронных приборов и транзисторов.

Для согласования параметров решеток A^{III}-нитридов и сапфира на поверхности Al₂O₃ формируют тонкий кристаллический слой AlN. Формирование первоначальной кристаллической фазы AlN на подложке Al₂O₃ обычно осуществляется путем экспонирования нагретой подложки в потоке активного азота и носит название „нитридизация“. Процесс нитридации зависит от формы и потока активного азота и от температуры подложки [1,3,8–14]. В ходе нитридации на поверхности

[†] E-mail: denironman@mail.ru

^{¶¶} E-mail: zhur@thermo.isp.nsc.ru

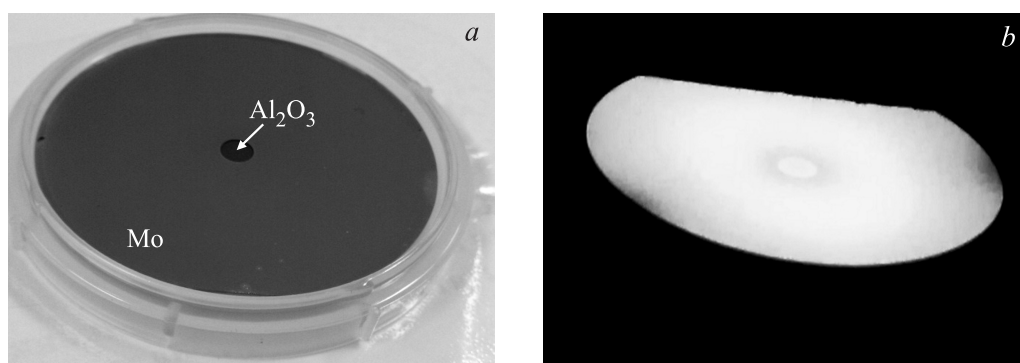


Рис. 1. Подложка сапфира (0001) с напылением на лицевую сторону слоя молибдена толщиной 0.15 мкм, кроме центрального участка диаметром 4.5 мм (а) и ее вид в нагретом состоянии (b).

сапфира формируется фаза AlN с разворотом ячейки AlN на 30° относительно ячейки Al_2O_3 , что в итоге приводит к эффективному рассогласованию параметров решеток в 13%. При нагреве Al_2O_3 до $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ поверхность Al_2O_3 перестраивается, и появляется реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ [15,16]. Реконструкция характеризуется образованием на чистых поверхностях монокристаллов структур, элементарная ячейка которых имеет период, отличающийся от периода в объеме кристалла (в плоскостях, параллельных поверхности) и обычно превышающий его в несколько раз [17]. Авторы работы [1] утверждают, что на нереконструированной поверхности Al_2O_3 фаза AlN совсем не образуется, а на поверхности, характеризующейся сверхструктурой $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$, нитридизация проходит успешно. Механизм этого явления не был установлен окончательно. В ряде работ была исследована реконструкция $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ методами атомно-силовой микроскопии с атомным разрешением и рентгеновской дифракцией под малыми углами [18–23]. Предложены модели реконструированной поверхности, основанные на том, что поверхность сапфира при высоких температурах обогащается металлическим алюминием. Например, утверждается, что на поверхности в результате разложения двух поверхностных слоев и десорбции кислорода образуются две дополнительные плоскости Al, по структуре близкие к плоскостям (111) кубического монокристалла алюминия [18–20,23]. В этом случае естественно ожидать, что реконструкция способствует нитридизации благодаря высокой химической активности металлического алюминия, однако имеется очень мало работ, посвященных исследованию влияния реконструкции на нитридизацию. Более того, несмотря на большое число публикаций, описывающих исследование процесса нитридизации разными методами, до сих пор существуют противоречивые сведения о методах предэпитаксиальной подготовки сапфировых подложек и об условиях проведения процесса нитридизации. Поэтому в данной работе нами была поставлена задача — исследовать механизм взаимодействия аммиака с реконструированной и нереконструированной поверхностями сапфира.

2. Методика эксперимента

Эксперименты по исследованию нитридизации проводились в МЛЭ-установке СВЕ-32N(P) французской фирмы Riber, оснащенной газовым источником аммиака. В экспериментах использовались сапфировые подложки „epi-ready“ диаметром 50 мм, с ориентацией (0001). На обратную сторону подложки напылялся слой молибдена, поскольку нагрев образцов в МЛЭ осуществляется посредством теплового излучения от нагревателя. Нагреватель представляет собой танталовую спираль, помещенную в форму из пиролитического нитрида бора. С целью предварительной очистки подложки отжигались в загрузочной камере при температуре 900°C в остаточной атмосфере при давлении $(2\text{--}5) \cdot 10^{-8}$ Торр. Регистрация температуры поверхности проводилась с помощью пирометра Igcon (одноцветный пирометр интенсивностей). В качестве источника азота использовался аммиак особой чистоты 99.999. Подача аммиака в камеру осуществлялась при помощи автоматически управляемых пневматических клапанов. Поток NH_3 в ростовую камеру задавался с помощью регулятора фирмы BronkHorst в диапазоне $0\text{--}400$ ст. см³/мин.

Для получения информации о реконструкции поверхности Al_2O_3 и о процессе нитридизации сапфира непосредственно *in situ*, применялся метод дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). В методе ДБЭО использовались электроны с энергией 11 кэВ. Они направлялись на поверхность под скольльзящим углом $\sim (1\text{--}3)^\circ$. После взаимодействия с кристаллом электроны в виде дифракционных пучков попадали на люминесцентный экран. Дифракционная картина, отображаемая на люминесцентном экране, регистрировалась камерой, представляющей собой прибор с зарядовой связью (ПЗС-камера). В процессе эксперимента наблюдалось изменение дифракционной картины и перераспределение интенсивностей рефлексов на нереконструированной и реконструированной поверхностях Al_2O_3 . Поскольку сапфир является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 9.5$ эВ, под воздействием элек-

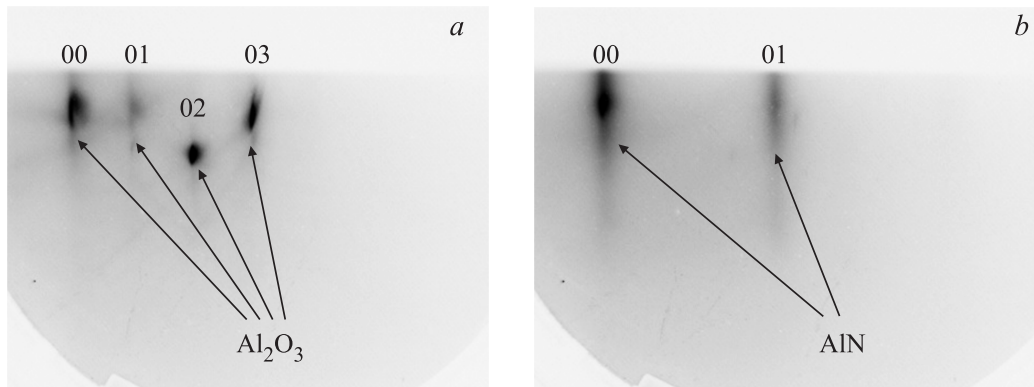


Рис. 2. Дифракционные картины с рефлексами сапфира до нитридации (*a*) и рефлексами нитридной фазы после нитридации (*b*).

тронного пучка (при использовании метода ДБЭО) на поверхности накапливается заряд, влияющий на качество регистрируемых экспериментальных данных. Для снижения эффекта зарядки исследования проводились на образцах, получаемых напылением на лицевую сторону сапфировой подложки (0001) тонкого слоя молибдена толщиной 0.15 мкм, кроме центрального участка диаметром 4.5 мм (рис. 1). Металл, напыленный на поверхность подложки, приводил к снижению заряда на исследуемом участке сапфира.

Поверхность сапфира анализировалась до и после экспонирования подложек в аммиаке. Первая часть эксперимента заключалась в сравнении дифракционных картин с целью выявления наличия кристаллической фазы AlN после обработки подложек аммиаком. Для получения реконструированной поверхности ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R ± 9° образцы нагревались до температуры 1150°C. Нереконструированная и реконструированная поверхности экспонировались в потоке аммиака 25 ст. см³/мин в течение 30 мин при температуре 840°C. Вторая часть эксперимента заключалась в записи видеofilмов ПЗС-камерой с люминесцентного экрана в условиях непрерывного и равномерного азимутального вращения подложки. Такое вращение позволяет наблюдать за многими рефлексами в различных неэквивалентных дифракционных условиях, обнаруживать возможное перераспределение их интенсивностей и в целом выявлять больше изменений в дифракционных картинах, которые могут произойти при нитридации поверхности сапфира. Фильмы с дифракционными картинками обрабатывались путем измерения интенсивности в определенных стационарных небольших участках изображения (например, 10 × 10 пикселей), в то время как полная дифракционная картина непрерывно изменяется при вращении. Фиксированные участки выбирались так, чтобы в выбранное место при определенных азимутальных положениях попадал интересующий нас дифракционный рефлекс. Начальные кадры фильмов выбирались таким образом, чтобы дифракционные картины

соответствовали одинаковым азимутальным положениям образцов.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены дифракционные картины с рефлексами от нереконструированной поверхности сапфира до нитридации (*a*) и после нитридации (*b*) в одинаковых азимутальных положениях. При сравнении данных изображений можно заметить, что после нитридации рефлексы 01, 02 нереконструированного сапфира почти полностью погасли, а рядом с рефлексом 03 появился рефлекс 01 кристаллического нитрида алюминия.

Экспериментальные данные об интенсивности рефлексов AlN и Al₂O₃, полученные в результате обработки рефлекса 01 AlN и рефлекса 02 Al₂O₃, отображены на рис. 3: представлены возрастающая зависимость ин-

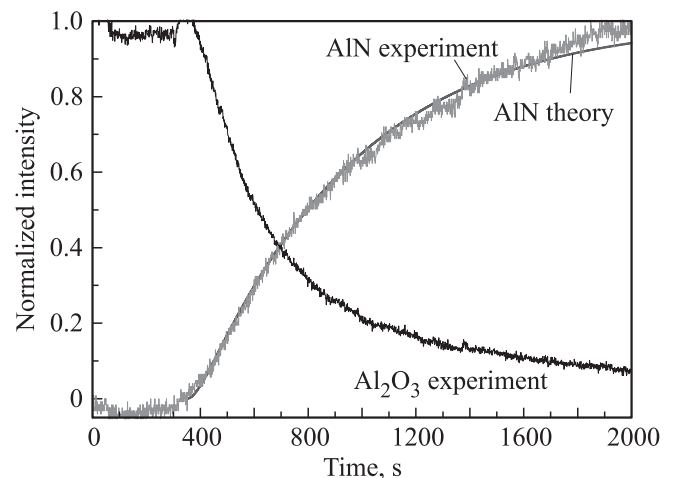


Рис. 3. Экспериментальные и расчетная зависимости интенсивности рефлексов нитрида алюминия и сапфира от времени при постоянной температуре 840°C и потоке аммиака 25 ст. см³/мин.

Константы реакций в зависимости от типа химической реакции

Химическая реакция	Энергия активации E_{act} , эВ	Предэкспоненциальный множитель k_0 , 1/с
Диссоциативная хемосорбция NH_3	-1.5	$6 \cdot 10^4$
Рекомбинация радикалов NH_2	-4.0	$3 \cdot 10^{13}$
Образование фазы AlN	-5.3	$7 \cdot 10^{19}$

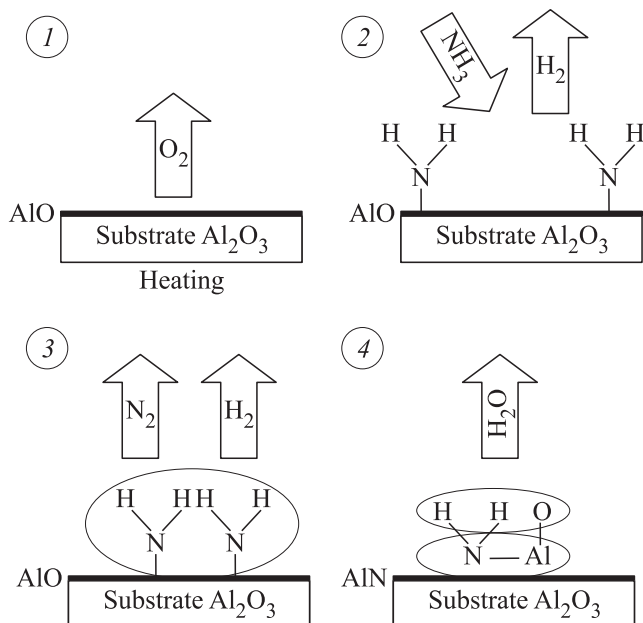


Рис. 4. Схема процесса нитридации нереконструированной поверхности сапфира. 1-4 — последовательность реакций.

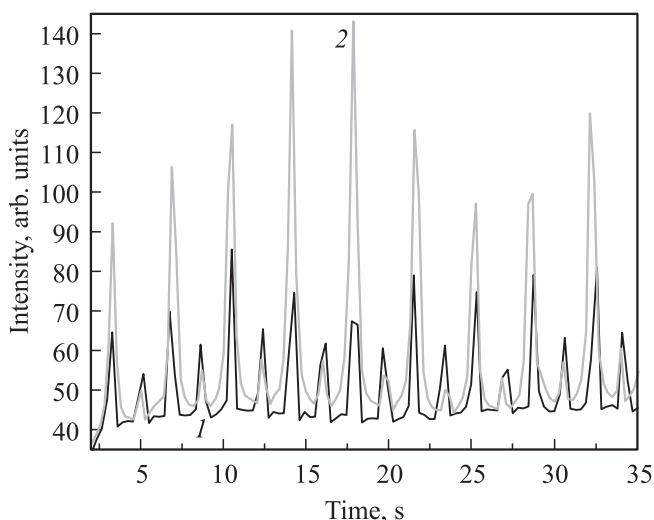


Рис. 5. Сравнение интенсивностей рефлексов нереконструированной поверхности сапфира (0001) до нитридации (1) и после нитридации (2).

тенсивности рефлекса нитрида алюминия и спадающая зависимость интенсивности рефлекса сапфира от времени при постоянной температуре нитридации 840°C и потоке аммиака $25 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$.

Для объяснения явления нитридации нереконструированной поверхности сапфира была предложена схема процессов, происходящих на поверхности подложки (рис. 4): при нагреве подложки Al_2O_3 происходит частичное восстановление алюминия на поверхности до AlO [15], в процессе нитридации происходит диссоциативная хемосорбция NH_3 . Адсорбированные радикалы рекомбинируют на поверхности с образованием молекул азота и водорода. Образовавшаяся молекула азота, имея очень сильные межатомные связи, не способна взаимодействовать с алюминием при столь низких температурах (840°C). Параллельно с рекомбинацией радикалов происходит образование кристаллической фазы нитрида алюминия.

Кинетическую схему для поверхностных концентраций мы описали дифференциальными уравнениями: первое уравнение характеризует изменение концентрации адсорбированного аммиака (NH_2^{ads}) на поверхности за время t , P — давление аммиака; второе — изменение концентрации восстановленного алюминия AlO на поверхности, знак минус говорит об уменьшении концентрации AlO на поверхности с течением времени; последнее уравнение описывает скорость накопления фазы AlN . Протекание каждой реакции происходит с определенной вероятностью, значение которой определяют кинетические константы k_1 , k_2 , k_3 :

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

$$\frac{d[\text{AlO}]}{dt} = -k_3 [\text{NH}_2^{\text{ads}}] \cdot [\text{AlO}], \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{AlN}]}{dt} = k_3 [\text{NH}_2^{\text{ads}}] \cdot [\text{AlO}]. \quad (3)$$

Данные дифференциальные уравнения были численно решены, в результате чего были определены константы реакций: энергия активации E_{act} — иными словами, минимальное количество энергии, которое необходимо сообщить системе, чтобы произошла реакция, и предэкспоненциальный множитель k_0 , характеризующий частоту столкновения частиц (таблица). Температура T

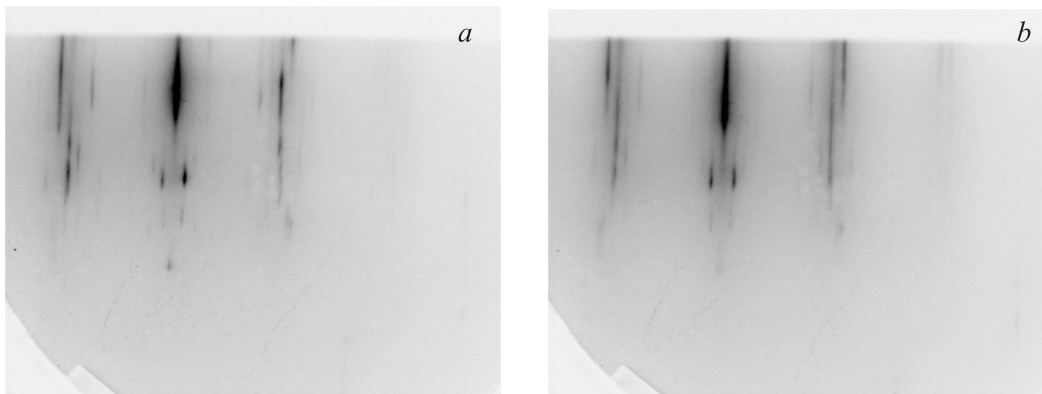


Рис. 6. Реконструированная поверхность $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ (0001) сапфира до обработки аммиаком (а) и после обработки аммиаком (б).

постоянна, $T = 910^\circ\text{C}$, k_B — постоянная Больцмана,

$$k_i = k_0 e^{-E_{\text{act}}/k_B T}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (4)$$

При данных значениях кинетических констант были построены расчетные кривые интенсивностей нитрида алюминия и аммиака (рис. 3). Совпадение экспериментальной кривой AlN с расчетной указывает на точность кинетических констант и правдоподобность кинетической схемы.

Измерение интенсивности рефлексов во второй части эксперимента, как упоминалось ранее, осуществлялось в определенных стационарных участках дифракционной картины. Через данные участки в процессе вращения образца проходили интенсивности рефлексов AlN и сапфира в разных азимутах. На рис. 5 приведены осцилляционные зависимости интенсивностей рефлексов нереконструированной поверхности сапфира до и после воздействия аммиаком. Выбор начальных участков измерения интенсивностей сделан в направлениях $[1\bar{1}00]$. Увеличение интенсивности пиков после нитридации связано с возникновением рефлексов AlN вблизи рефлексов сапфира, что подтверждает образование кристаллической фазы AlN на сапфире. На рис. 6 представлена дифракционная картина реконструированной поверхности $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ (0001) сапфира, полученной высокотемпературным отжигом (1150°C), до экспонирования в потоке аммиака (а) и реконструированной поверхности после обработки аммиаком (б). Из рисунка видно, что дифракционная картина от поверхности сапфира после обработки аммиаком ничем не отличается от исходной, что указывает на отсутствие вновь возникших кристаллических фаз.

Из приведенных на рис. 7 осцилляций видно, что после воздействия аммиаком никакого перераспределения интенсивностей рефлексов не произошло, следовательно, новой кристаллической фазы на реконструированной поверхности сапфира не образовалось.

Эти результаты противоречат данным, полученным в работе [1]. Авторы [1] исследовали влияние на-

чальной реконструкции поверхности на нитридизацию поверхности сапфира (0001), используя аммиак при низком давлении. Для анализа поверхности авторы [1] использовали метод дифракции медленных электронов на отражение (ДМЭО) и фотоэлектронную спектроскопию (ЭСХА). Химический анализ поверхности подтвердил наличие связей Al–N. Как показали эксперименты [1], пик, соответствующий химической связи Al–N, с большей амплитудой наблюдался на подложке с реконструированной поверхностью. Однако при анализе дифракционных картин, полученных методом ДМЭО, авторы [1] не обнаружили кристаллической фазы AlN на реконструированной поверхности сапфира. Таким образом, процесс обработки реконструированного сапфира аммиаком приводит к образованию химических связей, но упорядочения атомов при этом не происходит, так как ни ДБЭО, ни ДМЭО не обнаруживают рефлексов от AlN на дифракционных картинах. В случае опре-

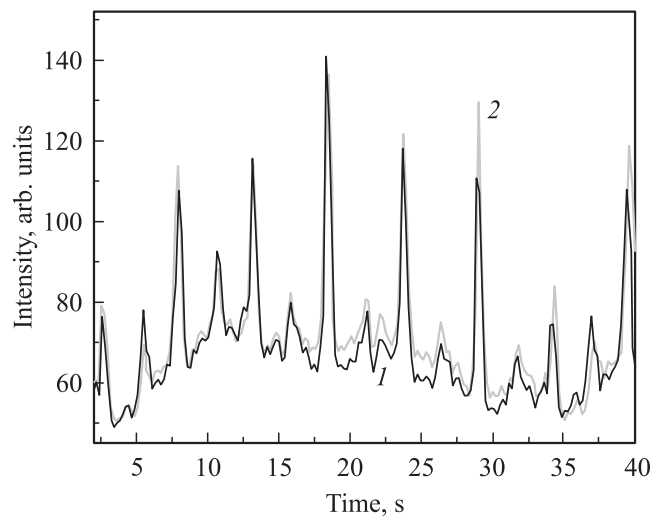


Рис. 7. Сравнение интенсивностей рефлексов реконструированной поверхности $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ (0001) сапфира до нитридации (1) и после нитридации (2).

деления понятия нитридации как процесса образования именно кристаллической фазы AlN в процессе экспонирования разогретой подложки в потоке аммиака можно утверждать, что нитридация проходит успешно на нереконструированной поверхности.

Несмотря на ожидание большей химической активности реконструированной поверхности $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ (0001) сапфира (по сравнению с нереконструированной) из-за обогащения поверхности металлическим алюминием в соответствии с предлагаемыми моделями [18–20, 22, 23], активизации процесса нитридации в нашем случае не наблюдалось. В работе [18] так же отмечается химическая пассивность этой реконструированной поверхности, указывая на ее устойчивость по отношению к воздействию атмосферного кислорода при комнатной температуре, что авторы пытаются объяснить наличием кинетических ограничений. Однако в работе [24] показано, что окисление чистой поверхности Al(111) начинается при экспозиции дозой ~ 60 Л (доза 1 лемгюр соответствует количеству частиц, столкнувшихся с поверхностью при давлении 10^{-6} Торр за 1 с), и поверхность полностью покрывается кислородом при дозе ~ 1300 Л. Разумеется, доза при воздействии атмосферного кислорода на несколько порядков выше и окисление металлического алюминия должно было произойти. Обнаруженное противоречие, возможно, указывает на то, что не происходит полного восстановления алюминия до металлического состояния, а происходит лишь частичное, как предполагалось в [15].

Объяснить устойчивость реконструированного сапфира к обработке аммиаком можно, предположив, что нитридация является типичной топохимической реакцией. Как известно, реакции такого типа характеризуются образованием зародышей новой фазы на поверхностных дефектах кристаллической решетки с последующим разрастанием зародышей. Поскольку реконструкция на поверхности является результатом высокотемпературного воздействия на поверхность, можно предположить, что в случае наличия реконструкции очагов образования первичных зародышей AlN станет значительно меньше, чем на нереконструированной поверхности сапфира. Таким образом, процесс нитридации замедляется настолько, что получить кристаллическую фазу AlN на поверхности реконструированного сапфира в условиях МЛЭ представляется затруднительным.

4. Заключение

Наши эксперименты показывают, что для успешной нитридации поверхности (0001) сапфира в условиях МЛЭ требуется нереконструированная поверхность. Для описания механизма нитридации нереконструированной поверхности (0001) сапфира была предложена кинетическая схема процесса нитридации. Исследования показали, что экспонирование реконструированной

поверхности $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ не приводит к образованию кристаллической фазы AlN, из чего следует, что реконструированная поверхность более устойчива к воздействию аммиаком.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.578.21.0062 и грантами РФФИ (№ 13-02-00985, 14-02-00033, 14-02-92007, 14-02-91371).

Список литературы

- [1] B. Agnarsson, M. Göthelid, S. Olafsson, H.P. Gislason, U.O. Karlsson. *J. Appl. Phys.*, **101**, 013 519 (2007).
- [2] S. Strite, H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1237 (1992).
- [3] K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka, S. Minagawa. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3487 (1996).
- [4] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. *Jpn. J. Appl. Phys.*, prt 2, **30**, L1708 (1991).
- [5] Y. Cho, Y. Kim, E.R. Weber, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber. *J. Appl. Phys.*, **85**, 7909 (1999).
- [6] Y. Saito, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito. *J. Cryst. Growth*, **362**, 29 (2013).
- [7] А.Н. Алексеев, Д.М. Красовицкий, С.И. Петров, В.П. Чалый. *ФТП*, **46** (11), 1460 (2012).
- [8] T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Saito, K. Kano, H. Kanazawa, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki. *J. Cryst. Growth*, **237–239**, 993 (2002).
- [9] K. Balakrishnan, H. Okumura, S. Yoshida. *J. Cryst. Growth*, **189–190**, 244 (1998).
- [10] F. Widmann, G. Feuillet, J.L. Rouvière. *J. Appl. Phys.*, **85**, 1550 (1999).
- [11] G. Namkoong, W.A. Doolittle, A.S. Brown. *J. Appl. Phys.*, **91**, 2499 (2002).
- [12] C. Heinlein, J.K. Grepstad, S. Einfeldt, D. Hommel, T. Berge, A.P. Grande. *J. Appl. Phys.*, **83**, 6023 (1998).
- [13] N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux. *J. Appl. Phys.*, **69**, 2071 (1996).
- [14] Y. Wang, S.A. Özcan, G. Özyaydin, K. Ludwig, jr., A. Bhattacharyya, T.D. Moustakas, H. Zhou, R.L. Headrick, D.P. Siddons. *Phys. Rev. B*, **74**, 235 304 (2006).
- [15] T.M. French, G.A. Somorjai. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2489 (1970).
- [16] P.S.P. Wei, A.W. Smith. *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 1209 (1972).
- [17] *Физическая энциклопедия*. URL: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_physics/4526/РЕКОНСТРУКЦИЯ
- [18] G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, A. Bourret. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1825 (1994).
- [19] A. Chame, F. Lancon, P. Politi, G. Renaud, I. Vilfan, J. Villain. *Int. J. Modern Phys. B*, **11**, 3657 (1997).
- [20] I. Vilfan, F. Lancon, J. Villain. *Surf. Sci.*, **392**, 62 (1997).
- [21] C. Barth, M. Reichling. *Nature*, **414**, 54 (2001).
- [22] E.A.A. Jarvis, E.A. Carter. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4045 (2001).
- [23] J.V. Lauritsen, M.C.R. Jensen, K. Venkataramani, B. Hinneemann, S. Helveg, B.S. Clausen, F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 76 103 (2009).
- [24] H. Brune, J. Winterlin, J. Trost, G. Ertl, J. Wiechers, R.J. Behm. *J. Chem. Phys.*, **99**, 2128 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

**Nitridation of unreconstructed
and reconstructed $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$
(0001) surface of sapphire
in an ammonia flux**

*D.S. Milakhin⁺, T.V. Malin⁺, V.G. Mansurov⁺,
Y.G. Galitsin⁺, K.S. Zhuravlev^{+*}*

⁺ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

^{*} Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract This paper considers the process of nitridation of unreconstructed and reconstructed $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ (0001) surface of sapphire in a flux of ammonia by reflection high-energy electron diffraction (RHEED). The experimental results showed that nitridation occurs on the surface of the unreconstructed (1×1) sapphire, resulting in formation of the AlN phase on the substrate surface. However, if the nitridation process was implemented after high-temperature annealing of sapphire (1150°C), resulting in the surface reconstruction with formation of $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ sapphire surface the crystalline phase of AlN on the sapphire surface in the process of exposing it to a flux of ammonia was not formed.