



УКРАЇНА

(19) UA (11) 82180 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
C30B 9/00  
C30B 25/18  
C30B 29/38 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ОБ'ЄМНИЙ МОНОКРИСТАЛ НІТРИДУ ГАЛІЮ (ВАРІАНТИ) І ОСНОВА ДЛЯ ЕПІТАКСІЇ

1

(21) 20040503964  
(22) 25.10.2002  
(24) 25.03.2008  
(86) PCT/PL02/00077, 25.10.2002  
(31) P-350375  
(32) 26.10.2001  
(33) PL  
(31) P-354740  
(32) 26.06.2002  
(33) PL  
(46) 25.03.2008, Бюл.№ 6, 2008 рік  
(72) ДВІЛІНСЬКИЙ РОБЕРТ, ДОРАДЗІНСЬКИЙ РОМАН,  
ГАРШІНСЬКИЙ ЄЖИ, СЕШПУТОВСЬКИЙ ЛЕШЕК П.,  
КАНБАРА ЯСУО  
(73) АММОНО СП. З О. О, НІТІЯ КОРПОРЕЙШН  
(56) FR 2796657, 26.01.2001, A1  
WO 9855671, 10.12.1998, A1  
US 6177057, 23.01.2001, B1  
JP 10007496, 13.01.1998, A  
JP09134878, 20.05.1997, A  
GB 2326160, 16.12.1998, A  
(57) 1. Об'ємний монокристал нітриду галію як  
основа для епітаксії, який відрізняється тим, що  
його поперечний переріз у площині,  
перпендикулярній с-осі гексагональної  
кристалічної решітки нітриду галію, має площу  
поверхні більше  $100 \text{ мм}^2$ , його товщина більше  $1,0 \text{ мкм}$  і його щільність поверхневих дислокацій  
площини С менше  $10^6 / \text{см}^2$ , тоді як його об'єм  
достатній для одержання щонайменше однієї  
придатної для подальшої обробки пластини з  
неполярною площиною А або площиною М, що  
має площу поверхні переважно щонайменше  $100 \text{ мм}^2$ .  
2. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 1,  
який відрізняється тим, що його якість не  
погіршена із зростанням товщини.  
3. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 1 або  
2, який відрізняється тим, що він додатково  
містить елементи І групи Періодичної системи.

2

4. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 1,  
який відрізняється тим, що він додатково містить  
такі елементи, як Ti, Fe, Co, Cr та Ni.  
5. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 1,  
який відрізняється тим, що він додатково містить  
донорні і/або акцепторні, і/або магнітні легувальні  
домішки в концентраціях від  $10^{17} / \text{см}^3$  до  $10^{21} / \text{см}^3$ .  
6. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 1,  
який відрізняється тим, що він є кристалізованим  
на поверхні затравочного кристала.  
7. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 6,  
який відрізняється тим, що затравочний кристал  
є затравочним кристалом нітриду галію.  
8. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 7,  
який відрізняється тим, що затравочний кристал  
має форму плоскої пластини з двома  
паралельними сторонами, перпендикулярними с-  
осі гексагональної кристалічної решітки нітриду  
галію, тоді як об'ємний монокристал нітриду галію  
є кристалізованим тільки на стороні (000-1), що  
завершується азотом, затравочного кристала, при  
цьому сторона (0001), що завершується галієм,  
блокована для запобігання на ній зростанню  
монокристала нітриду галію.  
9. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 6,  
який відрізняється тим, що затравочний кристал  
являє собою гетеро-затравочний кристал,  
сформований із сапфіру, карбіду кремнію або  
подібного матеріалу, з верхнім буферним шаром із  
нітриду принаймні на його с-площині, що  
складається з нітриду галію, причому об'ємний

(19) UA (11) 82180 (13) C2

монокристал нітриду є кристалізованим на буферному шарі, тоді як щонайменше одна, переважно вся решта поверхонь гетерозатравочного кристала покрита захисним маскувальним шаром.

10. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 6, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим на безлічі поверхонь, придатних для поперечного зростання нітриду, причому ці поверхні рознесені одна від одної, а решта поверхонь затравочного кристала покриті захисним маскувальним шаром.

11. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 1, який **відрізняється** тим, що значення його щільності поверхневих дислокацій на стороні, що завершується азотом, близьке до  $10^4/\text{см}^2$ , і водночас значення повної ширини на рівні напівмаксимуму кривої хитання рентгенівського проміння близьке до 60 кутових секунд.

12. Об'ємний монокристал нітриду галію, який **відрізняється** тим, що його поперечний переріз у площині, перпендикулярній с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду, що містить галій, має площу поверхні більше  $100 \text{ мм}^2$ , його товщина більше  $1,0 \text{ мкм}$  і його щільність поверхневих дислокацій менше  $10^6/\text{см}^2$ .

13. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 12, який **відрізняється** тим, що він є, по суті, плоским, а його кривизна менше 20 мікронів.

14. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 12, який **відрізняється** тим, що він має високе значення, а саме більше, ніж  $10^5 \text{ Ом/см}^2$  питомого поверхневого опору, переважно більше  $10^7 \text{ Ом/см}^2$ .

15. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 12-14, який **відрізняється** тим, що його товщина складає щонайменше  $100 \text{ мкм}$ .

16. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 15, який **відрізняється** тим, що його об'єм достатній для одержання щонайменше однієї придатної для подальшої обробки пластини з неполярною площиною А або площиною М, що має площу поверхні щонайменше  $100 \text{ мм}^2$ .

17. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 12-14, який

**відрізняється** тим, що він має площу поверхні площини, перпендикулярної с-осі його гексагональної кристалічної решітки, більше ніж  $2 \text{ см}^2$ , переважно більше ніж  $5 \text{ см}^2$ .

18. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 12-14, який **відрізняється** тим, що його якість не погіршена із зростанням товщини.

19. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 12-14, який **відрізняється** тим, що він додатково містить елементи І групи Періодичної системи.

20. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 12-14, який **відрізняється** тим, що він додатково містить такі елементи, як Ti, Fe, Co, Cr та Ni.

21. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 12-14, який **відрізняється** тим, що він додатково містить донорні і/або акцепторні, і/або магнітні легувальні домішки в концентраціях від  $10^{17}/\text{см}^3$  до  $10^{21}/\text{см}^3$ .

22. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 12, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим на поверхні затравочного кристала.

23. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 22, який **відрізняється** тим, що затравочний кристал є затравочним кристалом нітриду, що містить галій.

24. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 23, який **відрізняється** тим, що затравочний кристал має такий самий склад, що й об'ємний монокристал нітриду галію.

25. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 24, який **відрізняється** тим, що як затравочний кристал, так і об'ємний монокристал нітриду складаються з нітриду галію.

26. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 22, який **відрізняється** тим, що затравочний кристал являє собою гетерозатравочний кристал, приготований із сапфіру, карбіду кремнію або подібного матеріалу, з верхнім буферним шаром із нітриду щонайменше на одній його стороні, причому об'ємний монокристал нітриду є кристалізованим на буферному шарі, тоді як

щонайменше одна, переважно вся решта поверхонь гетерозатравочного кристала покриті захисним маскувальним шаром.

27. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 26, який **відрізняється** тим, що верхній буферний шар з нітриду і об'ємний монокристал нітриду, що є кристалізованим на буферному шарі, складаються з нітриду галію.

28. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 22-27, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим на безлічі поверхонь, придатних для поперечного вирощування нітриду, причому ці поверхні відокремлені одна від одної, а решта поверхонь затравочного кристала покриті захисним маскувальним шаром.

29. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 22-25, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим на затравочному кристалі у вигляді пластини з двома паралельними площинами, перпендикулярними с-осі його гексагональної кристалічної решітки, причому об'ємний монокристал є кристалізованим на всіх поверхнях затравочного кристала.

30. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 29, який **відрізняється** тим, що затравочний кристал і об'ємний монокристал нітриду складаються з нітриду галію, а

затравочний кристал має форму плоскої пластини з двома паралельними сторонами (0001) і (000-1), перпендикулярними с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду, що містить галій, причому на кожній з таких сторін затравочного кристала може бути кристалізованим по одному об'ємному монокристалу нітриду галію.

31. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 30, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим на затравочному кристалі, одна із сторін (0001) або (000-1) якого, перпендикулярна с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду, що містить галій, закрита металевою пластиною, виготовленою переважно із срібла.

32. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 30, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим

на затравочному кристалі, одна із сторін (0001) або (000-1) якого, перпендикулярна с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду, що містить галій, покрита шаром металу, переважно, срібла.

33. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 30, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим на затравочному кристалі, одна із сторін (0001) або (000-1) якого, перпендикулярна с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду, що містить галій, є блокованою шляхом встановлення на цій площині затравочного кристала другого затравочного кристала такого ж розміру, причому у нього та ж сторона (0001) або (000-1) **о**бвернена до відповідної блокованої сторони першого затравочного кристала.

34. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 31-33, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим тільки на стороні (000-1), що завершується азотом, затравочного кристала.

35. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 34, який **відрізняється** тим, що він має кращу якість поверхні, ніж об'ємний монокристал, який може бути кристалізованим на стороні (0001), що завершується галієм, затравочного кристала.

36. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 34, який **відрізняється** тим, що він має більш низьку щільність поверхневих дислокацій, ніж об'ємний монокристал, який може бути кристалізованим на стороні (0001), що завершується галієм, затравочного кристала.

37. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 34, який **відрізняється** тим, що він має краще значення питомого електричного опору, ніж об'ємний монокристал, який може бути кристалізованим на стороні (0001), що завершується галієм, затравочного кристала.

38. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 34, який **відрізняється** тим, що він має більш низькі значення повної ширини на половині максимуму кривої хитання рентгенівського випромінювання, ніж об'ємний монокристал, який може бути

кристалізованим на стороні (0001), що завершується галієм, затравочного кристала.

39. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 34, який **відрізняється** тим, що значення його щільності поверхневих дислокацій на стороні, що завершується азотом, близьке до  $10^4/\text{см}^2$ , і одночасно значення повної ширини на половині максимуму кривої хитання рентгенівського випромінювання близьке до 60 кутових секунд.

40. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким з пп. 1-39, який **відрізняється** тим, що він є одержаним шляхом розчинення відповідної сполуки елемента XIII групи Періодичної системи у надкритичному розчиннику з перенасиченням надкритичного розчину стосовно до необхідного нітриду, що містить галій, яке досягнуто за допомогою градієнта температури і/або зміни тиску, і кристалізації необхідного нітриду, що містить галій, на поверхні затравочного кристала при температурі вище і/або тиску нижче, ніж використовують у процесі розчинення.

41. Об'ємний монокристал нітриду за п. 40, який **відрізняється** тим, що надкритичний розчинник містить  $\text{NH}_3$  і/або його похідні і містить іони елементів I групи Періодичної системи, принаймні іони калію або натрію, вихідний матеріал складається, по суті, із нітриду, що містить галій, і/або його попередників, **вибраних** з групи, що включає азиди, іміди, амідіоіміди, аміди, гідриди, сполуки і сплави металів, що містять галій, а також елементи-метали з XIII групи Періодичної системи, зокрема, металевий галій.

42. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 41, який **відрізняється** тим, що у процесі його одержання кристалізовано нітрид, що містить галій, в автоклаві при температурах від  $100^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  та під тиском в діапазоні від 10 МПа до 1000 МПа і при молярному співвідношенні іонів елементів I групи Періодичної системи і решти компонентів надкритичного розчинника в діапазоні від 1:200 до 1:2.

43. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 41, який **відрізняється** тим, що як джерело іонів лужного металу беруть лужні метали або сполуки лужних металів, за винятком тих, які містять галогени.

44. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 41, який **відрізняється** тим, що його кристалізація є керованою шляхом регулювання температури і тиску на етапі розчинення і температури та тиску на етапі кристалізації.

45. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 44, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим при температурі в діапазоні від  $400$  до  $600^\circ\text{C}$ .

46. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 41, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим в автоклаві з двома розділеними зонами - зоною розчинення і зоною кристалізації, і різниця температур між цими двома зонами у ході кристалізації не перевищує  $150^\circ\text{C}$ , переважно не більше ніж  $100^\circ\text{C}$ .

47. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 46, який **відрізняється** тим, що він є кристалізованим в умовах керування перенасиченням надкритичного розчину у зоні кристалізації автоклава з двома розділеними зонами і при підтримці заданої різниці температур між цими двома зонами шляхом використання перегородки або перегородок, що розділяють ці дві зони, для керування перенесенням речовини.

48. Об'ємний монокристал нітриду галію за п. 46 або 47, який **відрізняється** тим, що керування перенасиченням надкритичного розчину у зоні кристалізації автоклава з двома розділеними зонами і заданою різницею температур між цими двома зонами забезпечено шляхом використання вихідного матеріалу, що містить галій, у вигляді відповідних кристалів нітриду, що мають більшу загальну площу поверхні, ніж загальна площа поверхні затравочних кристалів, що використовують.

49. Об'ємний монокристал нітриду галію, вирощений у напрямку, паралельному с-осі гексагональної кристалічної решітки затравочного кристала нітриду галію у надкритичному  $\text{NH}_3$ , що

містить комплексні сполуки галію, при молярному співвідношенні Ga:NH<sub>3</sub> більше 1:50, який має товщину, достатню для формування щонайменше однієї придатної для подальшої обробки основи із нітриду галію з площиною А або площиною М.

50. Об'ємний монокристал нітриду галію, вирощений на затравочному кристалі, який не має істотного нахилу осі кристала, у надкритичному NH<sub>3</sub> з комплексними сполуками галію, який не має такого високого ступеня шорсткості поверхні, яка б зменшувала термін служби пристрою на основі нітридного напівпровідника, що з нього сформований.

51. Об'ємний монокристал нітриду галію за будь-яким із попередніх пунктів 1-50, який відрізняється тим, що він придатний для епітаксialного вирощування шарів нітридного напівпровідника.

52. Основа для епітаксії, яка відрізняється тим, що вона отримана з об'ємного монокристала нітриду галію за будь-яким з пп. 1-51.

53. Основа для епітаксії на основі об'ємного монокристала нітриду галію за п. 52, яка відрізняється тим, що має форму с-орієнтованого об'ємного монокристала GaN діаметром 5,08 см.

54. Основа для епітаксії за п. 52, яка відрізняється тим, що вона має форму пластини з монокристала нітриду, що містить галій, з площиною А або площиною М, яка має площу поверхні, придатну для подальшої обробки, щонайменше 100 мм<sup>2</sup>.

55. Основа для епітаксії за п. 52, яка відрізняється тим, що вона має форму пластини із монокристала GaN з площиною А або площиною М, яка має площу поверхні, придатну для подальшої обробки, щонайменше 100 мм<sup>2</sup>.

Даний винахід стосується об'ємного монокристала нітриду, зокрема, призначеного для використання як основа для епітаксії. Така основа для епітаксії особливо придатна для отримання шарів нітридного напівпровідника при виробництві різних оптикоелектронних пристроїв.

Відомі оптикоелектронні пристрої на основі нітридів виготовляють на основах з сапфіра або карбіду кремнію, які відрізняються від осаджуваних на них шарів нітриду (гетероепітаксія).

У найбільш часто використовуваному способі хімічного осадження із парової фази металоорганічної сполуки (ХОПМО (MOCVD)) здійснюють осадження GaN із газової фази аміаку та металоорганічних сполук, і одержувана при цьому швидкість зростання не дозволяє формувати об'ємний шар. Таким чином, технологія ХОПМО не дозволяє одержувати об'ємний кристал достатньої товщини. Для зменшення щільності поверхневих дислокацій на сапфірову або кремнієву основу спочатку осаджують буферний шар. Однак при цьому досягається зменшення щільності поверхневих дислокацій до рівня, що не перевищує приблизно 10<sup>8</sup>/см<sup>2</sup>.

Інший спосіб, запропонований для одержання об'ємного монокристала нітриду галію, включає епітаксialне осадження з використанням галогенів у газовій фазі і називається галогенною епітаксією парової фази (ГЕПФ (HVPE)) ["Optical patterning of GaN films" M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) і "Fabrication of thinfilm InGaN light-emitting diode membranes" W.S. Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)].

Цей спосіб дозволяє формувати основи з GaN діаметром 2 дюйми (5,08см), але їх якість при цьому недостатня для використання при виготовленні лазерних діодів, тому що щільність поверхневих дефектів таких основ залишається в діапазоні від 10<sup>7</sup> до 10<sup>9</sup>/см<sup>2</sup>. Крім того, основи з GaN, одержані за технологією ГЕПФ, мають нахилу вісь кристала через порушення, що викликаються епітаксialним зростанням на гетеро-основах, наприклад, на сапфірових основах.

Останнім часом зниження щільності дефектів забезпечують завдяки використанню способу епітаксialного поперечного надмірного зростання (ЕПНЗ (ELOG)). При виконанні цього способу спочатку на сапфіровій основі вирощують шар GaN і потім осаджують SiO<sub>2</sub> у вигляді смужок або сітки. Потім таку основу можна використовувати для поперечного зростання GaN, в результаті чого щільність дефектів знижується приблизно до рівня 10<sup>7</sup>/см<sup>2</sup>.

Через істотні відмінності у хімічних, фізичних кристалографічних і електричних властивостях основ з сапфіра або карбіду кремнію і осаджуваних на них шарів нітридного напівпровідника при використанні способу гетероепітаксialного вирощування необхідне значне удосконалення технології для забезпечення прогресу в галузі оптикоелектроніки.

З іншого боку, вирощування об'ємних кристалів нітриду галію та інших нітридів елементів III групи також є надзвичайно складним (нумерація груп у всьому описі заявки

наведена відповідно до конвенції ІЮПАК (IUPAC) 1989 року). Стандартні способи кристалізації із сплаву та способи сублімації не застосовні через розклад нітридів на метали і  $N_2$ . У способі високого тиску азоту (BTA (HNP)) [„Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides” S.Porowski et al., Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)] розклад уповільнюється завдяки дії високого тиску атмосфери азоту. Вирощування кристалів виконують у розплавленому галії, тобто у рідкій фазі, в результаті чого одержують пластинки GaN розміром приблизно 10мм. Значна розчинність азоту у галії вимагає застосування температур на рівні приблизно 1500°C і тиску азоту порядку 1500МПа.

В іншому відомому способі запропоновано використовувати надкритичний аміак для зменшення температури і пониження тиску у процесі вирощування. Зокрема, було доведено, що можна отримувати кристалічний нітрид галію шляхом синтезу з галію та аміаку, за умови, що останній містить аміди лужних металів ( $KNH_2$  або  $LiNH_2$ ). Такі процеси проводять при температурах до 550°C і під тиском 500МПа, в результаті чого одержують кристали розміром приблизно 5мм [“AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth” R. Dwilinski et al., Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.Org/3/25>].

При використанні надкритичного аміаку також стає можливим проводити перекристалізацію нітриду галію в межах вихідного матеріалу, що містить дрібнокристалічний GaN [“Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia” J.W.Kolis et al., J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]. Проведення перекристалізації стало можливим завдяки введенню у надкритичний аміак аміду ( $KNH_2$ ) разом з незначною кількістю галогену (KI). Процеси, що проводяться при температурі 400°C і тиску 340МПа, дозволяють одержати кристали GaN розміром приблизно 0,5мм. Однак при цьому не спостерігається процес хімічного перенесення у надкритичному розчині, зокрема, не спостерігалось зростання на затравочних кристалах.

Одержані таким чином монокристали нітриду не придатні для промислового використання як основа для епітаксії головним чином через їх недостатній розмір та неправильну форму.

Термін служби оптичних напівпровідникових пристроїв, перш за все, залежить від кристалічної якості оптично активних шарів, і особливо від щільності поверхневих дислокацій. У випадку лазерних діодів на основі GaN більш прийнятно знижувати щільність дислокацій в шарі основи GaN до рівня менше  $10^6/см^2$ , і такий рівень надзвичайно важко забезпечити у використовуваних на даний час способах. З іншого боку, промислові процеси при виробництві таких оптичних напівпровідникових пристроїв можна виконувати тільки на відтворюваних основах, параметри яких задовольняють суворим специфікаціям якості.

Даний винахід спрямований на одержання об'ємного монокристала нітриду, зокрема,

призначеного для використання як основа для епітаксії, що має характеристики, які дозволяють використовувати його в оптикоелектронних пристроях та в електронній апаратурі. Ця мета була досягнута завдяки одержанню об'ємного монокристала нітриду, зокрема, призначеного для використання як основа для епітаксії, як зазначено у формулі винаходу, що додається.

Об'ємний монокристал нітриду, відповідно до даного винаходу, має параметри, визначені у незалежних пунктах 1 і 12 формули винаходу, тоді як його переважні властивості визначені у відповідних залежних пунктах формули винаходу. Даний винахід також стосується використання об'ємного монокристала нітриду як основи для епітаксії.

Даний винахід стосується об'ємного монокристала нітриду, який відрізняється тим, що він є монокристалом нітриду галію і його поперечний переріз у площині, перпендикулярній с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду галію, має площу поверхні більше 100мм<sup>2</sup>, його товщина більше 1,0мм і його щільність поверхневих дислокацій площини С менше  $10^6/см^2$ , тоді як його об'єм достатній для одержання, щонайменше, однієї придатної для подальшої обробки пластини з неполярною площиною А або площиною М, що має площу поверхні переважно, щонайменше, 100мм<sup>2</sup>.

Даний винахід також стосується об'ємного монокристала нітриду, який відрізняється тим, що він є монокристалом нітриду, що містить галій, і його поперечний переріз у площині перпендикулярній с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду галію має площу поверхні більше 100мм<sup>2</sup>, його товщина більше 1,0мм і його щільність поверхневих дислокацій у площині С менше  $10^6/см^2$ .

Об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, відповідно до даного винаходу може бути додатково легований з використанням донорних і/або акцепторних і/або магнітних легуючих домішок у концентраціях від  $10^{17}/см^3$  до  $10^{21}/см^3$ , залежно від властивостей, що необхідні для передбачуваного його використання, наприклад, як основа для епітаксії.

Об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, відповідно до даного винаходу може бути додатково легований з використанням донорних і/або акцепторних і/або магнітних легуючих домішок у концентраціях від  $10^{17}/см^3$  до  $10^{21}/см^3$ , залежно від властивостей, що необхідні для передбачуваного його використання, наприклад, як основа для епітаксії.

В особливо переважному варіанті виконання об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, відповідно до даного винаходу має щільність дислокацій, близьку до  $10^4/см^2$  і одночасно значення повної ширини на рівні напівмаксимуму (ПШНМ (FWHM)) кривої хитання рентгенівського проміння від площини (0002), близьке до 60 кутових секунд.

Об'ємний монокристал нітриду, відповідно до даного винаходу, придатний для використання як основа для епітаксії, одержують за допомогою способу, що включає розчинення відповідного вихідного матеріалу, що містить елементи групи ХІІІ у надкритичному розчиннику і кристалізацію

потрібного нітриду, що містить галій, на поверхні затравочного кристала, з перенасиченням надкритичного розчину стосовно до необхідного нітриду, що містить галій, яке забезпечується завдяки градієнту температури і/або зміні тиску.

Такий кристал одержують за допомогою способу, що включає розчинення вихідного матеріалу, який містить елементи групи XIII у надкритичному розчиннику, і кристалізацію нітриду, що містить галій, на поверхні затравочного кристала при температурі вище і/або тиску нижче, ніж використовують у процесі розчинення.

Надкритичний розчинник містить  $\text{NH}_3$  і/або його похідні і включає іони елементів групи I, принаймні, іони калію або натрію, вихідний матеріал складається, по суті, з нітриду, що містить галій, і/або його попередників, обраних з групи, що включає азиди, іміди, амід-іміди, амідиди, сполуки і сплави металів, що містять галій, а також елементи-метали з групи XIII, переважно, металевий галій.

Відповідно до даного винаходу, кристалізацію об'ємного монокристала нітриду, що містить галій, виконують в автоклаві при температурах від  $100^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  та під тиском від 10 МПа до 1000 МПа і при значенні молярного відношення іонів лужного металу до решти компонентів надкритичних розчинників в діапазоні від 1:200 до 1:2.

Осадження об'ємного монокристала нітриду, що містить галій, може включати поперечне вирощування нітриду, що містить галій, на безлічі поверхонь, придатних для такого вирощування, розташованих на затравочному кристалі і рознесених одна від одної.

Основа для епітаксії відповідно до даного винаходу має, щонайменше, одну поверхню, придатну для епітаксiального вирощування шарів напівпровідникового нітриду без будь-якої додаткової попередньої обробки.

У переважному варіанті виконання даний винахід стосується об'ємного монокристала нітриду, вирощеного у напрямку, паралельному с-осі гексагональної кристалічної решітки затравочного кристала нітриду галію у надкритичному  $\text{NH}_3$ , що містить комплексну сполуку галію при молярному співвідношенні  $\text{Ga}:\text{NH}_3$  більше 1:50, для одержання достатньої товщини, необхідної для формування, щонайменше, однієї придатної для подальшої обробки основи з нітриду галію з площиною А або площиною М.

У ще одному переважному варіанті виконання даний винахід стосується об'ємного монокристала нітриду, вирощеного на затравочному кристалі, який не має істотного нахилу осі кристала, з використанням надкритичного  $\text{NH}_3$ , що містить комплексні сполуки галію, з незначною шорсткістю поверхні, яка зменшує термін служби пристрою на основі нітридного напівпровідника.

Стислий опис креслень

Даний винахід пояснюється за допомогою креслень, що додаються, де на Фіг.1 показана залежність розчинності  $\text{GaN}$  у надкритичному аміаку, що містить амід калію (при молярному співвідношенні  $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0,07$ ), від тиску при

температурах  $T=400^\circ\text{C}$  і  $T=500^\circ\text{C}$ ; на Фіг.2 подано зображення, одержане за допомогою люмінесцентного мікроскопа, розлому основи для епітаксії, відповідно до даного винаходу; на Фіг.3а подані профілі BIMC (SIMS) (вторинної іонної мас-спектроскопії) зразка об'ємного монокристала нітриду, зокрема, призначеного для використання як основа для епітаксії, відповідно до даного винаходу, з високим вмістом металів групи I, тоді як на Фіг.3b показані для порівняння профілі BIMC зразка нітриду галію, одержаного способом ГЕПФ, що має дуже низький вміст металів групи I; на Фіг.4 подана крива хитання рентгенівського проміння від площини (0002) об'ємного монокристала  $\text{GaN}$ , відповідно до даного винаходу; на Фіг.5 показано зміну температури в автоклаві залежно від часу при постійному тиску за Прикладом 1; на Фіг.6 подано зміну тиску в автоклаві залежно від часу при постійній температурі за Прикладом 2; на Фіг.7 подано зміну температури в автоклаві залежно від часу при постійному об'ємі за Прикладом 3; на Фіг.8 подано зміну температури залежно від часу за Прикладом 4; на Фіг.9 подано зміну температури залежно від часу за Прикладом 5; на Фіг.10 подано зміну температури залежно від часу за Прикладом 6; на фігурах 11-15 подано зміну температури залежно від часу за Прикладами 7-11; на фігурах 16-18 ілюструються послідовні етапи приготування трьох зразків об'ємних монокристалів нітриду, відповідно до даного винаходу, сформованих способом поперечного вирощування. Крім того, на фігурах 19 і 20 показані вигляди у розрізі оптикоелектронних пристроїв - лазерного діода гребінчастого типу, побудованого на основі для епітаксії, сформованої у вигляді об'ємного монокристала нітриду відповідно до даного винаходу, і пристрою напівпровідникового лазера на основі нітриду, відповідно, описаного у даному описі. У даному винаході використовуються наступні визначення.

Нітрид, що містить галій, означає нітрид галію і, у випадку потреби, іншого елемента (елементів) групи XIII. Цей термін включає, без обмеження, двокомпонентну сполуку  $\text{GaN}$ , трикомпонентні сполуки типу  $\text{AlGaN}$ ,  $\text{InGaN}$ , а також  $\text{AlInGaN}$ , де співвідношення інших елементів групи XIII до Ga може змінюватися у широкому діапазоні.

Об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, означає монокристал, зокрема, призначений для використання як основа для епітаксії, приготовлений з нітриду, що містить галій, на основі якого можуть бути побудовані оптикоелектронні пристрої типу світло діодів (СВД (LED)) або лазерних діодів (ЛД (LD)), з використанням способів епітаксiального вирощування кристалів типу ХОПМО і ГЕПФ.

Придатна для подальшої обробки пластина з неполярною площиною А або площиною М означає пластину, що містить поверхні площини А або площини М, які придатні для епітаксiального осадження шарів нітриду та для формування на них, щонайменше, одного нітридного оптикоелектронного пристрою, переважно структури нітридного напівпровідникового лазера. Така пластина повинна мати розмір, що дозволяє



виконувати подальшу обробку з використанням способів ХОПМО, МПЕ (молекулярно-пучкова епітаксія (МВЕ)) або інших способів епітаксiального осадження на ній шарів нітриду, при цьому площа її поверхні переважно більше  $10\text{мм}^2$ , найбільш переважно, більше  $100\text{мм}^2$ .

Надкритичний розчинник означає плинне середовище у надкритичному стані. По суті, надкритичний розчинник містить розчинник, що має азот та іони лужних металів. Він також може містити інші компоненти додатково до власне розчинника, якщо тільки ці компоненти не чинять істотний вплив або не порушують функцію надкритичного розчинника.

Надкритичний розчин використовується при позначенні надкритичного розчинника, коли він містить елемент (елементи) групи XIII, зокрема галій у розчинній формі, одержуваний в результаті розчинення вихідного матеріалу, що містить елемент (елементи) групи XIII, зокрема галій.

Розчинення вихідного матеріалу означає процес (як оборотний, так і необоротний), у якому вказаний вихідний матеріал відбирається в надкритичний розчинник як елемент (елементи) групи XIII, зокрема галій у розчинній формі, можливе у вигляді комплексної сполуки елемента (елементів) групи XIII, зокрема комплексної сполуки галію.

Комплексні сполуки елемента (елементів) групи XIII, зокрема комплексні сполуки галію, являють собою комплексні сполуки, у яких елемент (елементи) групи XIII, зокрема атом галію, є центром координації, оточеним лігандами, такими як молекули  $\text{NH}_3$ , або його похідними, такими як  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}^-$  і т.д.

Перенасичення надкритичного розчину стосовно до нітриду, що містить галій, означає, що концентрація галію, розчиненого у вказаному розчині, вище, ніж у рівноважному стані (тобто вище, ніж розчинність). У випадку розчинення нітриду, що містить галій, у замкненій системі, таке перенасичення може бути одержане шляхом збільшення температури і/або зниження тиску.

Автоклав означає закритий контейнер, що містить реакційну камеру, у якому здійснюють процес, заснований на використанні аміаку, відповідно до даного винаходу.

При оцінці властивостей об'ємного монокристала нітриду, відповідно до даного винаходу, можуть бути виміряні різні параметри і можуть використовуватися різні способи оцінки, що добре відомі у даній галузі техніки.

Один з важливих параметрів - щільність (поверхневих) дислокацій. У деяких публікаціях при описі якості монокристала нітриду використовується термін "щільність ямок травлення" (або ЩЯТ (EPD)). За допомогою мікроскопічних спостережень було доведено, що витравлення кристалів більш ефективно відбувається в ділянці, близькій до дислокації. Таким чином, якщо кількість дислокацій не дуже велика, підрахунок ямок травлення являє собою найпростіший спосіб визначення щільності дислокацій. Однак процедура травлення, що використовується, повинна бути підтверджена вимірами, що проводяться за способом

просвічувальної електронної мікроскопії - ПЕМ (ТЕМ). При оцінці щільності поверхневих дислокацій об'ємних монокристалів нітридів, відповідно до даного винаходу, значення цього параметра були одержані за катодолюмінесцентними картами шляхом мікроскопічних спостережень темних крапок на поверхні кристала, збудженій електронним променем. Такі темні крапки можуть являти собою ділянки, розташовані поряд з дислокаціями, що утворюються із-за формування центрів рекомбінації випромінювання. Ця технологія являє собою інший спосіб визначення щільності дислокацій, і одержані за її допомогою результати були підтверджені вимірами, що проводилися за способом ПЕМ. У даному описі щільність дислокацій і ЩЯТ використовуються як еквівалентні терміни.

Для оцінки якості одержаних зразків об'ємних монокристалів нітридів, відповідно до даного винаходу, використовували виміри профілів ПШНМ кривої хитання рентгенівського проміння і ВМС (вторинної іонної мас-спектрометрії) цих зразків.

Відповідно до даного винаходу об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, водночас має великий розмір і високу якість. Такий об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, може мати площу поверхні більше  $2\text{см}^2$  і щільність поверхневих дислокацій менше ніж  $10^6/\text{см}^2$ , при товщині, щонайменше,  $200\text{мкм}$  (переважно щонайменше  $500\text{мкм}$ ) і значенні ПШНМ кривої хитання рентгенівського проміння від площини (0002), що становить 50 кутових секунд або менше.

Такі монокристали можуть бути вирощені на затравочних кристалах нітриду, що містить галій, і, у свою чергу, їх можна надалі використовувати як затравочні кристали для подальших процесів вирощування монокристалів.

Як було описано вище, об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, являє собою кристал нітриду галію і, у випадку потреби, іншого елемента (елементів) групи XIII. Ці сполуки можуть бути подані формулою  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$ , у якій  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq x+y < 1$ . Хоча у переважному варіанті виконання нітрид, що містить галій, являє собою нітрид галію, у ще одному переважному варіанті виконання частина (наприклад, до 50 % мол.) атомів галію може бути замінена одним або декількома іншими елементами з групи XIII (зокрема Al і/або In).

Відповідно до даного винаходу, об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, може додатково включати, щонайменше, одну донорну і/або, щонайменше, одну акцепторну і/або, щонайменше, одну магнітну легувальну домішку, призначену для зміни оптичних, електричних і магнітних властивостей основи. Донорні легувальні домішки, акцепторні легувальні домішки і магнітні легувальні домішки добре відомі у даній галузі техніки і їх можна обирати відповідно до необхідних властивостей основи. Переважно донорні домішки обирають з групи, що містить Si і O. Як акцепторні домішки переважно доцільно використовувати Mg і Zn. До складу основи,



відповідно до даного винаходу, може бути включена будь-яка відома магнітна легувальна домішка. Як переважну магнітну легувальну домішку використовують Mg і можна також Ni та Cr. Концентрації донорної і акцепторної легувальних домішок добре відомі у даній галузі техніки і залежать від потрібного кінцевого використання нітриду. Як правило, концентрації цих легувальних домішок обирають в діапазоні від  $10^{17}$  до  $10^{21}/\text{см}^3$ .

Для використання у виробничому процесі об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, також може містити лужні елементи, звичайно у кількості більше приблизно 0,14/млн (проміль). За звичай доцільно переважно підтримувати вміст лужних елементів на рівні нижче 104/млн (проміль), хоча важко визначити рівень концентрації лужних металів в об'ємному монокристалі нітриду, що містить галій, який справляє негативний вплив на його властивості.

Об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, може додатково включати сліди Ti, Fe, Co, Cr і Ni, що потрапляють у виробничий процес в результаті корозії автоклава за умов обробки. Такі сліди домішок не справляють негативного впливу на використання монокристала, відповідно до даного винаходу, як основа для епітаксії.

За звичай галогени не є компонентами, що навмисно вводяться до складу об'ємного монокристала нітриду, який містить галій відповідно до даного винаходу. Однак присутність у ньому галогенів також можлива. За звичай доцільно переважно підтримувати вміст галогенів в об'ємному монокристалі нітриду, що містить галій, в діапазоні приблизно 0,14/млн (проміль) або менше.

Відповідно до даного винаходу, об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, кристалізується на поверхні затравочного кристала.

Затравочні кристали для кристалізації основи для епітаксії, відповідно до даного винаходу, можуть бути одержані за допомогою багатьох відомих способів, детально описаних у літературі. При цьому можна використовувати різні затравочні кристали, як гомо-затравочні кристали, так і гетеро-затравочні кристали. Звичайно затравочний кристал складається з нітриду, що містить галій (гомо-затравочний кристал), або, принаймні, містять шар такого нітриду (гетеро-затравочний кристал).

Кристали нітриду, що містить галій, придатні для використання як затравочні кристали, одержують з використанням описаних вище відомих способів. Наприклад, кристали нітриду галію можуть бути одержані на практиці в результаті спонтанної кристалізації з надкритичного розчину аміаку. Відповідні затравочні кристали можуть бути одержані за допомогою способів синтезу GaN, заснованих на гетероепітаксальному осадженні, включаючи галогенну епітаксію парової фази (ГЕПФ). Цей спосіб придатний для відтворюваного виробництва затравочних кристалів великих розмірів, що мають навіть приблизно 5см в діаметрі.

Такі кристали можуть бути одержані від багатьох виробників, зокрема, окрім інших, їх поставляють компанії NICHIA, ATMI, TDI, SUMITOMO тощо. Затравочні кристали можуть бути також одержані з використанням способу ВДА, при якому вирощування кристалів GaN відбувається спонтанно у розплавленому галії в атмосфері азоту під високим тиском. Нещодавно у J. Cryst. Growth 229, 35-40 (2001) була опублікована стаття "Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method" авторів T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada і T. Taguchi. У ній автори описують спосіб одержання GaN, аналогічний способу ВДА, проте тут зростання кристалів ініціюють шляхом повільного підвищення тиску азоту при одночасному підтриманні однорідної температури, а не шляхом формування різниці температур в межах тигля з розплавленим галієм. У цій публікації відзначено, що такий спосіб дозволяє вирощувати монокристали GaN діаметром до 10мм. Ще один спосіб, придатний для одержання затравочного кристала, включає розплав суміші азиду натрію, металевого галію і металевого натрію. Із збільшенням температури азид натрію розпадається і вивільняє атомарний азот, який у свою чергу взаємодіє з галієм, утворюючи необхідний нітрид галію.

У переважному варіанті виконання об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, може бути сформований на первинній основі за допомогою поперечного надмірного вирощування. Первинну основу, як описано нижче, слід розглядати як свого роду затравочний кристал, і для формування такої основи можна використовувати різні матеріали, включаючи гомо-затравочні кристали у формі плоских пластинок або гетеро-затравочні кристали, на яких необхідно використовувати буферний шар нітриду, що містить галій.

Як показано на Фіг.16, поверхні 6, придатні для поперечного надмірного вирощування, можуть бути сформовані шляхом часткового покриття первинної основи 3 маскувальним шаром 4. Поверх такого маскувального шару 4 формують об'ємний монокристал нітриду 7, що містить галій, утворюваний в результаті поперечного надмірного вирощування з використанням способу, який включає розчинення вихідного матеріалу, що містить елементи групи XIII, у надкритичному розчиннику, що містить аміак, і кристалізацію нітриду, що містить галій, на поверхнях 6, при температурі вище і/або тиску нижче, ніж використовували в процесі розчинення. Таким чином, важливо, щоб шар, що маскує, 4 був нерозчинним або погано розчинним у надкритичному розчині, що містить аміак. Такий шар, що маскує, 4, може складатися, наприклад, з металевого срібла - Ag. Всі або деякі інші поверхні первинної підкладки також можуть бути покриті таким шаром, що маскує.

Як показано на Фіг.17, об'ємний монокристал нітриду 7, що містить галій, отриманий у результаті поперечного надлишкового вирощування, також може бути сформований на первинній підкладці 3 формі, що має поверхню в,

смужок 5. У такому випадку шар 7 нітриду формують на бічних стінках б смужок 5. Поперечне надлишкове вирощування об'ємного монокристалу нітриду, що містить галій, може також бути виконано тільки на окремих бічних стінках 6.

Як показано на Фіг.18, об'ємний монокристал нітриду 7, що містить галій, може бути сформований тільки на частині первинної підкладки 3. У результаті щільність поверхневих дислокацій шаруючи 7 нітриду виходить істотно нижче, ніж щільність дислокацій первинної підкладки 3. У цьому випадку первинна підкладка 3 тільки частково покрита шаром, що маскує, 4, і шар 5 нітриду вирощують через отвори в шарі, що маскує, 4 у напрямку нагору й у поперечному напрямку. У такий спосіб одержують смужки, сформовані з нітридного напівпровідника, що мають Т-подібний поперечний переріз. Після цього шар, що маскує, 4 видаляють, і одержують первинну підкладку 3, покриту смужками, що мають Т-подібне поперечний переріз. На бічних стінках смужок формують об'ємний монокристал нітриду 7, що містить галій, шляхом поперечного надлишкового вирощування.

Затравочні кристали нітриду, що містить галій, що мають такий же склад, як і об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, використовують в якості гомо-затравочних кристалів. Переважно, нітрид складається власне кажучи з нітриду галію. Також можна використовувати гетеро-затравочні кристали, виготовлені, як описано вище, із сапфіра або карбіду кремнію, з буферним шаром нітриду, що містить галій, щонайменше, на одній поверхні, і шаром, що маскує, покриваючи всі інші поверхні такого гетеро-затравочного кристала. У такому випадку об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, осаджують на буферний шар. Переважно, буферний шар і об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, що осаджується на нього, власне кажучи, містять нітрид галію.

В іншому варіанті виконання підкладки для епітаксії відповідно до дійсного винаходу, об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, вирощують на безлічі поверхонь, придатних для поперечного вирощування нітриду, що містить галій, сформованих на гомо-затравочному кристалі або на буферному шарі, сформованому на гетеро-затравочному кристалі, причому такі поверхні рознесені друг від друга. Коли об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, кристалізується на затравочному кристалі, обробленому таким чином, може бути забезпечено додаткове зниження щільності поверхневих дислокацій об'ємного монокристалу нітриду, відповідно до даного винаходу.

Відповідно до даного винаходу, об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, кристалізований на затравочному кристалі у вигляді пластини з двома паралельними площинами, по суті, перпендикулярними с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду, що містить галій, є особливо цінним щодо подальшого промислового застосування. У даному варіанті виконання об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, може бути вирощений на всіх

площинах такого затравочного кристала, або може бути реалізоване вирощування на обраних площинах затравочного кристала.

Коли об'ємний монокристал, що складається, по суті, з нітриду галію, кристалізується на гомо-затравочному кристалі у вигляді плоскої пластинки з двома паралельними гранями, перпендикулярними с-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду галію, і об'ємні монокристали GaN вирощують на обох таких гранях затравочного кристала, одержувані у результаті монокристали мають різні сторони зростання, одна з яких являє собою сторону, що завершується азотом, а інша - сторону, що завершується галієм. Було відзначено, що сторона, яка завершується азотом, має кращу кристалічну якість, ніж сторона, що завершується галієм. Звичайно монокристалічний шар із стороною вирощування, що завершується азотом, має кращі загальні властивості, ніж шар із стороною вирощування, що завершується галієм. Зокрема, монокристалічний шар із стороною вирощування, що завершується азотом, має менше значення щільності поверхневих дислокацій, ніж шар із стороною вирощування, що завершується галієм. Також шар із стороною вирощування, що завершується азотом, має менше значення ПШНМ кривої хитання рентгенівського проміння, ніж шар із стороною вирощування, що завершується галієм. Значення щільності поверхневих дислокацій сторони вирощування, що завершується азотом, близьке до  $10^4/\text{см}^2$ , у той час як значення ПШНМ кривої хитання рентгенівського проміння близьке до 60 кутових секунд.

У переважному варіанті виконання основи для епітаксії, відповідно до даного винаходу, об'ємний монокристал GaN вирощують на стороні, що завершується азотом, гомо-затравочного кристала, тоді як вирощування об'ємного монокристалу GaN на стороні, що завершується галієм, запобігається. Таке запобігання зростанню може бути забезпечене завдяки нанесенню на сторону, що завершується галієм, затравочного кристала металевієї пластини, виготовленої переважно із срібла, або завдяки нанесенню на цю сторону затравочного кристала шару металу, переважно шару срібла, чи іншим способом шляхом формування на стороні, що завершується галієм, затравочного кристала другого затравочного кристала такого ж розміру, сторона, що завершується галієм, якого звернена до сторони, що завершується галієм, першого затравочного кристала.

Основа для епітаксії, відповідно до даного винаходу, може бути одержана за допомогою способу, що включає розчинення вихідного матеріалу - елементів групи XIII, у надкритичному розчиннику і кристалізацію нітриду, що містить галій, на поверхні затравочного кристала, з перенасиченням надкритичного розчину стосовно до нітриду, який містить галій, що досягається шляхом зміни температури і/або тиску. У переважному варіанті виконання це забезпечується використанням способу, що включає розчинення вихідного матеріалу галію у

надкритичному розчиннику і кристалізацію нітриду галію на поверхні затравочного кристала при температурі вище і/або тиску нижче, ніж використовували у процесі розчинення.

Звичайно надкритичний розчинник містить  $\text{NH}_3$  і/або його похідні і включає іони елементів групи I, принаймні, іони калію або натрію, вихідний матеріал складається, по суті, з нітриду, що містить галій, і/або його попередників, обраних з групи, що включає азиди, іміди, амід-іміди, амідри, ідриди, сполуки і сплави металів, що містять галій, а також елементи-метали групи XIII, переважно, металевий галій.

У способі, в якому одержують об'ємний монокристал нітриду, відповідно до даного винаходу, кристалізація нітриду, що містить галій, відбувається в автоклаві, при температурі в межах від  $100^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  та під тиском від  $10\text{МПа}$  до  $1000\text{МПа}$  і при молярному співвідношенні іонів елементів групи I до решти компонентів надкритичних розчинника в діапазоні від 1:200 до 1:2. Як джерело іонів лужних металів використовують лужні метали або сполуки лужних металів, за винятком сполук, що містять галогени. Вирощуванням об'ємного монокристала нітриду, що містить галій, керують шляхом регулювання температури та тиску на етапі розчинення і температури та тиску на етапі кристалізації. На етапі кристалізації слід використовувати температуру в діапазоні від  $400$  до  $600^\circ\text{C}$ .

Відповідно до даного винаходу, об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, кристалізують в автоклаві з двома розділеними зонами - зоною розчинення і зоною кристалізації, причому різниця температур між цими двома зонами у ході кристалізації не перевищує  $150^\circ\text{C}$ , переважно не перевищує  $100^\circ\text{C}$ . Керування ступенем перенасичення надкритичного розчину стосовно до нітриду, що містить галій, у зоні кристалізації автоклава з двома вказаними вище розділеними зонами і заданою різницею температур між цими двома зонами забезпечують шляхом керування хімічним (масовим) перенесенням між цими двома зонами за допомогою використання перегородки чи перегородок, що розділяють ці дві зони, і/або шляхом використання вихідного матеріалу, що містить галій, у вигляді кристалів нітриду, що містить галій, загальна площа поверхні яких більша, ніж загальна площа поверхні використовуваних затравочних кристалів.

Переважно нітрид, що містить галій, складається, по суті, з нітриду галію.

Завдяки ретельному комбінуванню описаних вище властивостей, можна одержати об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, великої товщини. Залежно від розміру автоклава, що використовується, може бути одержана товщина монокристала  $250$  мікронів або більше. В особливо переважному варіанті виконання об'ємного монокристала нітриду галію поперечний переріз у площині, перпендикулярній c-осі гексагональної кристалічної решітки нітриду галію, має площу поверхні більше  $100\text{мм}^2$ , тоді як об'єм монокристала достатній для одержання, щонайменше, однієї придатної для подальшої

обробки пластини з неполярною площиною A або площиною M, що має площу поверхні, щонайменше,  $100\text{мм}^2$ .

Об'ємний монокристал нітриду, що містить галій, може включати затравочний кристал. У такому продукті, щонайменше, одна поверхня об'ємного монокристала нітриду, що містить галій, придатна для епітаксiального вирощування шарів нітридного напівпровідника без будь-якої додаткової попередньої обробки.

Як було вказано вище, об'ємний монокристал нітриду, відповідно до даного винаходу, одержують з використанням способу надкритичної кристалізації, яка включає, щонайменше, два етапи: етап розчинення при першій температурі та при першому тиску і етап кристалізації при другій температурі та при другому тиску. Оскільки у цьому способі використовують, загалом, високі тиски і/або високі температури, його переважно проводять в автоклаві. Ці два етапи (тобто етап розчинення і етап кристалізації) можна проводити окремо або, щонайменше, частково одночасно в одному реакторі.

При проведенні цих двох етапів роздільно спосіб може бути проведений в одному реакторі, але етап розчинення проводять перед етапом кристалізації. У такому варіанті виконання реактор може мати звичайну конструкцію з однією камерою. Спосіб, відповідно до даного винаходу, у варіанті виконання, що включає два етапи, може бути проведений з використанням постійного тиску і двох різних значень температури, або з використанням постійної температури і двох різних значень тиску. Також можливо використовувати два різних тиски і дві різні температури. Точні значення тиску і температури слід обирати залежно від вихідного матеріалу, конкретних властивостей приготавлюваного нітриду і розчинника. За звичай тиск обирають в діапазоні від  $10$  до  $1000\text{МПа}$ , переважно від  $100$  до  $550$  і більш переважно від  $150$  до  $300\text{МПа}$ . Температуру встановлюють в діапазоні від  $100$  до  $800^\circ\text{C}$ , переважно від  $300$  до  $600^\circ\text{C}$ , більш переважно від  $400$  до  $550^\circ\text{C}$ . Якщо використовують два різних значення тиску, різниця цих значень тиску повинна знаходитися в діапазоні від  $10\text{МПа}$  до  $900\text{МПа}$ , переважно від  $20\text{МПа}$  до  $300\text{МПа}$ . Проте, якщо розчиненням і кристалізацією керують шляхом зміни температури, різниця температур повинна складати, щонайменше,  $1^\circ\text{C}$  і, переважно, повинна знаходитися в діапазоні від  $5^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$ .

Переважно етап розчинення і етап кристалізації проводять, щонайменше, частково одночасно в одному автоклаві. Для такого варіанта виконання тиск фактично підтримують постійним в межах реакційного резервуара, тоді як різниця температур між зоною розчинення і зоною кристалізації повинна складати, щонайменше,  $1^\circ\text{C}$  і переважно від  $5^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$ . Крім того, необхідно контролювати різницю температур між зоною розчинення і зоною кристалізації, щоб забезпечити хімічне перенесення у надкритичному розчині, яке відбувається в результаті конвекції в автоклаві.

У даному винаході як вихідний матеріал можна використовувати багато матеріалів, що містять елемент (елементи) групи XIII, зокрема галій, які

розчинні у надкритичному розчиннику за умов відповідно до даного винаходу. Як правило, вихідний матеріал, що містить галій, являє собою речовину або суміш речовин, які містять, принаймні, галій, і, у випадку потреби, лужні метали, інший елемент (елементи) групи XIII, азот і/або водень у формі елементів-металів групи XII, зокрема Ga, сплавів і інтерметалевих сполук, гідридів, амідів, імідів, амідо-імідів, азидів. Відповідні вихідні матеріали, що містять галій, можуть бути обрані з групи, що складається з нітриду галію - GaN, азидів, таких як  $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ , імідів, таких як  $\text{Ga}_2(\text{NH})_3$ , амідо-імідів, таких як  $\text{Ga}(\text{NH})\text{NH}_2$ , амідів, таких як  $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ , гідридів, таких як GaH<sub>3</sub>, сплавів, що містять галій, металевого галію та їх сумішей. Переважно вихідні матеріали являють собою металевий галій і нітрид галію та їх суміші. Найбільш переважно, вихідний матеріал являє собою металевий галій або нітрид галію. Якщо у кристал нітриду, що містить галій, повинні бути впроваджені інші елементи групи XHI, можна використовувати відповідні сполуки або суміші сполук, що включають Ga та інший елемент групи XIII. Якщо основа повинна містити легувальні домішки або інші добавки, їх попередники можуть бути добавлені у вихідний матеріал.

Форма вихідного матеріалу не є особливо критичною, і вихідний матеріал можна використовувати у вигляді одного чи декількох шматочків або у вигляді порошку. Якщо використовують вихідний матеріал у формі порошку, слід вжити заходів, що виключають перенесення окремих частинок порошкового матеріалу із зони розчинення в зону кристалізації, де вони можуть привести до некерованої кристалізації. Доцільно переважно використовувати вихідний матеріал у вигляді одного або декількох шматочків, і при цьому площа поверхні вихідного матеріалу повинна бути більша, ніж площа поверхні затравочного кристала, що використовується для кристалізації.

Розчинник, що містить азот, використовуваний у даному винаході, повинен забезпечувати можливість формування надкритичного плинного середовища, у якому може розчинятися галій за присутності іонів лужного металу. Переважно як розчинник використовують аміак, його похідні або їх суміші. Гідразин являє собою відповідний приклад похідного аміаку. Найбільш переважно як розчинник використовувати аміак. Для зниження корозії реактора та для виключення побічних реакцій галогени, наприклад, у вигляді галідів, переважно ненавмисно додають в реактор. Хоча сліди галогенів можуть бути внесені в систему у вигляді немінучих домішок вихідних матеріалів, вміст галогенів слід підтримувати на якомога більш низькому рівні. Через використання розчинника, що містить азот, у формі аміаку немає потреби включати у вихідний матеріал сполуки у вигляді нітридів.

Нітрид галію виявляє добру розчинність у надкритичному  $\text{NH}_3$  за умови, що він містить лужні метали або їх сполуки, такі як  $\text{KNH}_2$ . Графік, показаний на Фіг.1, демонструє розчинність GaN у надкритичному розчиннику залежно від тиску, для

температур 400 і 500°C, визначену як молярне процентне відношення:  $\text{Sm} = [\text{GaN}^{\text{розчин}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$ . У цьому прикладі як розчинник використовується  $\text{KNH}_2$  у надкритичному аміаку і молярне відношення  $x = \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$  дорівнює 0,07. У цьому випадку відношення Sm повинне являти собою гладку функцію, залежну тільки від трьох параметрів: температури, тиску і молярного відношення мінералізатора (тобто  $\text{Sm} = \text{Sm}(T, p, x)$ ). Незначні зміни Sm можуть бути виражені у такому вигляді:

$$\Delta \text{Sm} \approx (\partial \text{Sm} / \partial T)_{p,x} \Delta T + (\partial \text{Sm} / \partial p)_{T,x} \Delta p + (\partial \text{Sm} / \partial x)_{T,p} \Delta x,$$

де частинні диференціали (наприклад,  $(\partial \text{Sm} / \partial T)_{p,x}$ ) визначають поведінку Sm при зміні його параметрів (наприклад, T). У даному описі такі частинні диференціали називають "коефіцієнтами" (наприклад,  $(\partial \text{Sm} / \partial T)_{p,x}$  - "температурний коефіцієнт розчинності"). На графіку показано, що розчинність підвищується із зростанням тиску і зменшується із зростанням температури. На основі цих залежностей можна оптимізувати параметри об'ємного монокристалічного нітриду, що містить галій, одержуваного шляхом його розчинення в умовах більш високої розчинності та кристалізації за умов більш низької розчинності.

Було визначено, що інші сполуки галію і навіть металевий галій також можуть стати джерелами комплексних сполук аміаку і галію. Наприклад, комплексні сполуки галію можуть бути введені у розчинник, що має вищезазначений склад, з найпростішої основи, тобто основи з металевого галію. Шляхом відповідної зміни умов (наприклад, підвищення температури) формують перенасичений розчин нітриду галію і забезпечують кристалізацію на затравочному кристалі. Вищеописаний спосіб дозволяє вирощувати об'ємні монокристали нітриду галію на затравочних кристалах і, зокрема, дозволяє одержувати стехіометричний нітрид галію у формі об'ємного монокристала нітриду галію на затравочному кристалі нітриду галію. На Фіг.2 показано мікроскопічне зображення поперечного перерізу одного із одержаних зразків затравочного кристала при використанні двох об'ємних монокристалів нітриду, відповідно до даного винаходу. Для одержання цього зразка використовували затравочний кристал, одержаний способом ГЕПФ, завтовшки приблизно 100мкм. Шари GaN, що кристалізувалися з обох боків затравочного кристала, у сумі мають товщину 250мкм. Підвищена яскравість внутрішнього шару затравочного кристала викликана так званою жовтою люмінесценцією, типовою для GaN, і, ймовірно, викликана процесами випромінювання, що включають власні дефекти кристала, наприклад, вакансії азоту. У кристалізованому об'ємному монокристалі GaN явище жовтої люмінесценції відсутнє, і тому його можна легко відрізнити від затравочного кристала під люмінесцентним мікроскопом. Відсутність ефекту жовтої люмінесценції може бути результатом низького рівня власних дефектів в основі, відповідно до даного винаходу, або результатом великої кількості не випромінюючих центрів в

одержаному об'ємному монокристалі GaN. Останнє пояснення є вірогідним, зважаючи на присутність таких домішок, як перехідні елементи типу Ni, Co, Cr і Ti, що потрапляють з середовища проведення реакції.

Розчинність вихідного матеріалу, а саме галію, і відповідних елементів групи XIII і/або їхніх сполук, може бути значно поліпшена за присутності, щонайменше, одного компонента, що містить лужний метал, використовуюваного як допоміжний засіб для розчинення ("мінералізатор"). Як такі лужні метали доцільно переважно використовувати літій, натрій і калій, причому найбільш переважно використовувати натрій і калій. Мінералізатор може бути доданий у надкритичний розчинник в елементарному вигляді або переважно у вигляді сполуки лужного металу. Загалом вибір мінералізатора залежить від розчинника, що використовується у даному способі. Відповідно до наших досліджень, лужний метал, що має менший іонний радіус, забезпечує більш низьку розчинність нітриду, що містить галій, у надкритичному розчиннику - аміаку, ніж при використанні лужних металів, що мають більший іонний радіус. Наприклад, якщо використовувати мінералізатор у вигляді сполуки, доцільно переважно застосовувати гідрид лужного металу, такий як MH, нітрид лужного металу, такий як  $M_3N$ , амід лужного металу, такий як  $MNH_2$ , імід лужного металу, такий як  $M_2NH$  або азид лужного металу, такий як  $MN_3$  (де M являє собою лужний метал). Концентрація мінералізатора не має особливих обмежень, і її значення обирають так, щоб забезпечувалися адекватні рівні розчинності вихідного матеріалу (матеріал - сировина), затравочного кристала і нітриду, що містить галій (одержуваного продукту). Її значення звичайно обирають в діапазоні від 1:200 до 1:2 моль іонів металу відносно до моль розчинника (молярне відношення). У переважному варіанті виконання значення концентрації обирають в діапазоні від 1:100 до 1:5, більш прийнятно від 1:20 до 1:8 моль іонів металу відносно до моль розчинника.

Використання у способі лужного металу може привести до присутності елементів лужного металу у приготовлених таким способом монокристалах нітриду. Вміст елементів лужного металу може бути на рівні більше приблизно 0,1ч/млн (проміль) і навіть більше 10ч/млн (проміль). Проте при таких кількостях лужні метали не справляють негативний ефект на властивості монокристалів. Було визначено, що навіть при вмісті лужного металу на рівні 500ч/млн (проміль), робочі параметри об'ємного монокристала нітриду, відповідно до даного винаходу, при використанні його як основи для епітаксії, залишаються задовільними.

Розчинений вихідний матеріал кристалізується на етапі кристалізації за умов низької розчинності затравочного кристала (кристалів), створених в автоклаві.

Завдяки добрій кристалічній якості, одержані об'ємні монокристали нітриду, що містить галій, відповідно до даного винаходу можна використовувати як основу для оптикоелектронних

напівпровідникових пристроїв на основі нітридів, зокрема для лазерних діодів.

Наступні приклади призначені для пояснення даного винаходу, і їх не слід розглядати як обмеження.

#### Приклад 1

Два тигля поміщають в автоклав високого тиску об'ємом  $10.9\text{см}^3$ , побудований на основі відомого конструктивного рішення [H. Jacobs, D. Schmidt, Current Topics in Materials Science, vol.8, ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1981), 381], один з яких містить 0,4г вихідного матеріалу, що має нітрид галію, у вигляді смужок завтовшки 0,1мм, одержаних з використанням способу ГЕПФ, а другий містить 0,1г затравочних кристалів з подвійною товщиною, також одержаних з використанням способу ГЕПФ. В автоклав вводять 0,72г металевого калію чистоти 4N. Автоклав заповнюють 4,82г аміаку і закривають. Автоклав потім поміщають у піч і нагрівають до температури  $400^\circ\text{C}$ . Тиск в автоклаві складає 200МПа. Через 8 днів температуру підвищують до  $500^\circ\text{C}$ , при цьому тиск підтримують на рівні у 200МПа. Автоклав витримують за таких умов протягом ще 8 днів (графік, показаний на Фіг.5). У результаті виконання цього процесу відбувається повне розчинення вихідного матеріалу і перекристалізація шарів нітриду галію на затравочному кристалі, що частково розчинився.

#### Приклад 2

Два тигля поміщають в автоклав високого тиску об'ємом  $10.9\text{см}^3$ , один з яких містить 0,44г вихідного матеріалу - нітриду галію у вигляді смужок розміром 0,1мм, одержаних з використанням способу ГЕПФ, а другий містить 0,1г затравочних кристалів з подвійною товщиною, також одержаних з використанням способу ГЕПФ. В автоклав вводять 0,82г металевого калію чистоти 4N. Автоклав заповнюють 5,43г аміаку і закривають. Автоклав потім поміщають у піч і нагрівають до температури  $500^\circ\text{C}$ . Тиск в автоклаві складає 350МПа. Через 2 дні тиск знижують до 200МПа, і температуру підтримують на рівні  $500^\circ\text{C}$ , а автоклав витримують за таких умов протягом ще 4 днів (графік, показаний на Фіг.6). У результаті виконання цього процесу відбувається повне розчинення вихідного матеріалу і перекристалізація шарів нітриду галію на затравочних кристалах, що частково розчинилися.

#### Приклад 3

Два тигля поміщають в автоклав високого тиску об'ємом  $10.9\text{см}^3$ , один з яких містить 0,3г вихідного матеріалу у вигляді металевого галію чистоти 6N, а другий містить 0,1г затравочних кристалів, одержаних з використанням способу ГЕПФ. В автоклав вводять 0,6г металевого калію чистоти 4N. Автоклав потім заповнюють 4г аміаку і закривають. Автоклав далі поміщають у піч і нагрівають до температури  $200^\circ\text{C}$ . Через 2 дні температуру підвищують до  $500^\circ\text{C}$ , при цьому тиск підтримують на рівні 200МПа. Автоклав витримують за таких умов протягом ще 4 днів (графік, показаний на Фіг.7). У результаті виконання цього процесу відбувається повне розчинення вихідного матеріалу і

перекристалізація шарів нітриду галію на затравочних кристалах.

#### Приклад 4

В зону розчинення автоклава високого тиску об'ємом  $35,6\text{см}^3$  поміщають як вихідний матеріал 1,0г нітриду галію, одержаного з використанням способу ГЕПФ, а в зону кристалізації автоклава поміщають затравочний кристал нітриду галію, одержаного з використанням способу ГЕПФ, товщина якого складає 100мкм і площа поверхні складає  $2,5\text{см}^2$ . Потім в автоклав завантажують 1,2г металевого галію чистоти 6N і 2,2г металевого калію чистоти 4N. Після цього автоклав заповнюють 15,9г аміаку (чистоти 5N), автоклав закривають, поміщають у піч і нагрівають до температури  $200^\circ\text{C}$ . Через 3 дні, протягом яких металевий галій розчиняється, формуючи комплексні сполуки галію у надкритичному розчині, температуру підвищують до  $450^\circ\text{C}$ . Тиск в автоклаві при цій температурі складає приблизно 230МПа. Ще через один день температуру високотемпературної зони кристалізації підвищують до  $500^\circ\text{C}$ , і температуру низькотемпературної зони розчинення знижують до приблизно  $370^\circ\text{C}$ , і автоклав витримують за таких умов протягом ще 20 днів (графік, показаний на Фіг.8). У результаті виконання цього процесу відбувається часткове розчинення вихідного матеріалу - нітриду галію у низькотемпературній зоні і зростання нітриду галію у вигляді монокристалічного шару завтовшки 350мкм на затравочних кристалах нітриду галію у високотемпературній зоні.

#### Приклад 5

Спечену таблетку нітриду галію вагою 3,0г поміщають у низькотемпературну зону розчинення автоклава високого тиску об'ємом  $35,6\text{см}^3$ , і затравочний кристал нітриду галію, одержаний за допомогою способу ГЕПФ, завтовшки 120мкм та площею поверхні  $2,2\text{см}^2$  поміщають у високотемпературну зону кристалізації того ж самого автоклава, і, крім того, вводять 2,3г металевого калію чистоти 4N. Потім автоклав заповнюють 15,9г аміаку (чистоти 5N) і закривають. Автоклав після цього поміщають у піч і нагрівають до температури приблизно  $250^\circ\text{C}$ , щоб частково розчинити спечену таблетку GaN і забезпечити насичення надкритичного розчину комплексними сполуками галію. Через два дні температуру у високотемпературній зоні кристалізації збільшують до  $500^\circ\text{C}$ , і температуру низькотемпературної зони розчинення зменшують до  $420^\circ\text{C}$ , і автоклав витримують за таких умов протягом ще 20 днів (графік, показаний на Фіг.9). У результаті виконання цього процесу відбувається істотне розчинення вихідного матеріалу - нітриду галію у низькотемпературній зоні розчинення, і зростання нітриду галію на затравочних кристалах з нітриду галію у високотемпературній зоні кристалізації відбувається у вигляді шарів, що мають загальну товщину приблизно 500мкм.

#### Приклад 6

У низькотемпературну зону автоклава високого тиску об'ємом  $35,6\text{см}^3$  поміщають 1,6г нітриду галію, одержаного з використанням способу ГЕПФ, у високотемпературну зону

поміщають 0,8г затравочних кристалів нітриду галію, також одержаних з використанням способу ГЕПФ, і вводять 3,56г металевого калію чистоти 4N. Потім автоклав заповнюють 14,5г аміаку (чистоти 5N) і закривають. Автоклав потім поміщають у піч і нагрівають до температури приблизно  $425^\circ\text{C}$ . Тиск в автоклаві складає приблизно 150МПа. Через один день температуру у високотемпературній зоні збільшують до  $450^\circ\text{C}$ , і температуру у низькотемпературній зоні знижують до  $400^\circ\text{C}$ , і автоклав витримують за таких умов протягом наступних 8 днів (графік, показаний на Фіг.10). У результаті виконання цього процесу у низькотемпературній зоні відбувається часткове розчинення вихідного матеріалу - нітриду галію, і у високотемпературній зоні відбувається зростання нітриду галію на затравочних кристалах нітриду галію, одержаних способом ГЕПФ.

#### Приклад 7

В низькотемпературну зону автоклава високого тиску об'ємом  $35,6\text{см}^3$  поміщають 2г нітриду галію, одержаного з використанням способу ГЕПФ, і вводять 0,47г металевого калію чистоти 4N, тоді як 0,7г затравочних кристалів нітриду галію, також одержаних з використанням способу ГЕПФ, поміщають у високотемпературну зону. Потім автоклав заповнюють 16,5г аміаку (чистоти 5N) і закривають. Автоклав далі поміщають у піч і нагрівають до температури  $500^\circ\text{C}$ . Тиск в автоклаві складає приблизно 300МПа. Через один день температуру у високотемпературній зоні збільшують до  $550^\circ\text{C}$ , і температуру у низькотемпературній зоні знижують до  $450^\circ\text{C}$ , і автоклав витримують за таких умов протягом наступних 8 днів (графік, показаний на Фіг.11). У результаті виконання цього процесу у низькотемпературній зоні відбувається часткове розчинення вихідного матеріалу - нітриду галію, і у високотемпературній зоні відбувається зростання нітриду галію на затравочних кристалах нітриду галію.

#### Приклад 8

(Легування GaN магнієм - Mg)

У низькотемпературну зону розчинення автоклава високого тиску об'ємом  $35,6\text{см}^3$  поміщають 0,5г кристалів нітриду галію з середньою товщиною приблизно 120 мікронів, одержаних з використанням способу ГЕПФ. У високотемпературну зону кристалізації автоклава поміщають три затравочних кристала нітриду галію, одержаних способом ГЕПФ. Затравочні кристали мають товщину 120 мікронів і загальну площу поверхні  $1,0\text{см}^2$ . Потім в автоклав завантажують 0,07г металевого галію, 1,36г металевого натрію чистоти 3N і 0,01г металевого магнію, який відіграє роль акцепторної легувальної домішки. Потім автоклав заповнюють 15,4г аміаку (чистоти 5N) і закривають, поміщають у піч і нагрівають до температури  $200^\circ\text{C}$ . Через один день, протягом якого металевий галій взаємодіє з утворенням галію у формі, розчинний у надкритичному розчині, автоклав нагрівають так, що температура в зоні кристалізації підвищується до  $500^\circ\text{C}$ , тоді як температура в зоні розчинення підвищується до  $400^\circ\text{C}$ . При цьому тиск складає приблизно 230МПа. Автоклав витримують за таких

умов протягом наступних 8 днів (графік, показаний на Фіг.12). У результаті виконання цього процесу відбувається часткове розчинення матеріалу в зоні розчинення і зростання нітриду галію на затравочних кристалах нітриду галію в зоні кристалізації. Одержані у результаті кристали нітриду галію мають форму двосторонніх монокристалічних шарів загальною товщиною 450 мікронів. Легування відбувається у шарі, вирощеному на стороні, що завершується азотом, затравочного кристала GaN. Цей шар має товщину приблизно 270 мікронів. Його катодолюмінесцентний спектр при кімнатній температурі має широкий пік з максимумом приблизно 2,9eV (блакитний). Присутність магнію також підтверджується вимірами з використанням способу ВІМС на рівні  $10^{18}/\text{см}^3$ .

#### Приклад 9

В низькотемпературну зону розчинення автоклава високого тиску об'ємом  $90\text{см}^3$  поміщають 2,0г кристалів нітриду галію з середньою товщиною приблизно 150 мікронів, одержаних з використанням способу ГЕПФ. У високотемпературну зону кристалізації автоклава поміщають три затравочних кристала нітриду галію, одержаних способом ГЕПФ. Затравочні кристали мають початкову товщину 600 мікронів, але їх ретельно полірують з обох боків. Після такого полірування затравочні кристали мають товщину 250 мікронів і загальну площу поверхні  $1,7\text{см}^2$ . Потім в автоклав завантажують 0,27г металевого галію і 3,43г металевого натрію чистоти 3N. Далі автоклав заповнюють 38,8г аміаку (чистоти 5N), закривають, поміщають у піч і нагрівають до температури  $200^\circ\text{C}$ . Через один день, протягом якого металевий галій взаємодіє з утворенням галію у формі, розчинній у надкритичному розчині, автоклав нагрівають так, що температура в зоні кристалізації підвищується до  $550^\circ\text{C}$ , тоді як температура в зоні розчинення підвищується до  $450^\circ\text{C}$ . При цьому тиск складає приблизно 260МПа. Автоклав витримують за таких умов протягом наступних 8 днів (графік, показаний на Фіг.13). У результаті виконання цього процесу відбувається часткове розчинення матеріалу в зоні розчинення і зростання нітриду галію на затравочних кристалах нітриду галію у зоні кристалізації. Одержані у результаті кристали нітриду галію мають форму двосторонніх монокристалічних шарів загальною товщиною 500 мікронів. Шар, вирощений на стороні, що завершується азотом, має добру кристалічну якість: ПШНМ кривої хитання рентгенівського проміння від площини (0002) складає 66 кутових секунд, і значення щільності дислокацій, обчислене катодолюмінесцентною картою, складає  $6 \times 10^4/\text{см}^2$ .

#### Приклад 10

##### (Приготування AlGaN)

В низькотемпературну зону розчинення автоклава високого тиску об'ємом  $36,2\text{см}^3$  поміщають 0,2г мікрокристалічного нітриду алюмінію у формі однієї спеченої таблетки. У високотемпературну зону кристалізації автоклава поміщають два затравочних кристала нітриду галію, одержаних способом ГЕПФ. Затравочні

кристали мають товщину 120 мікронів і загальну площу поверхні  $1,1\text{см}^2$ . Потім в автоклав завантажують 0,12г металевого галію і 1,39г металевого натрію чистоти 3N. Після цього автоклав заповнюють 15,7г аміаку (чистоти 5N), закривають, поміщають у піч і нагрівають до температури  $200^\circ\text{C}$ . Через один день, протягом якого металевий галій взаємодіє з утворенням галію у формі, розчинній у надкритичному розчині, автоклав нагрівають так, що температура у зоні кристалізації підвищується до  $500^\circ\text{C}$ , тоді як температура у зоні розчинення підвищується до  $400^\circ\text{C}$ . При цьому тиск складає приблизно 230МПа. Автоклав витримують за таких умов протягом 1 дня, потім температуру у зонах розчинення і кристалізації підвищують протягом 1 дня на  $50^\circ\text{C}$ , і автоклав витримують за таких умов протягом ще 2 днів (графік, показаний на Фіг.14). У результаті виконання цього процесу відбувається часткове розчинення AlN у зоні розчинення і зростання  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$  на затравочних кристалах нітриду галію у зоні кристалізації. Одержані у результаті кристали  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$  мають форму двосторонніх монокристалічних шарів загальною товщиною 10 мікронів. Вміст Al визначають шляхом виміру дифракції рентгенівського проміння, а також шляхом виміру енергії відстані X-променів за допомогою спектроскопа (EDX). Обидва способи вимірів показують відповідний вміст Al на рівні 20% атома (у катіонній підрешітці).

#### Приклад 11

В низькотемпературну зону розчинення автоклава високого тиску діаметром 4см, завдовжки 48см і загальною місткістю  $600\text{см}^3$  поміщають 20г нітриду галію з низькою кристалічною якістю і середньою товщиною приблизно 250 мікронів, вирощених способом, відповідно до даного винаходу, на пластинах завтовшки 100 мікронів, одержаних способом ГЕПФ. У високотемпературну зону кристалізації автоклава поміщають двадцять затравочних кристалів нітриду галію, одержаних способом ГЕПФ. Затравочні кристали мають вихідну товщину 600 мікронів, але їх ретельно полірують з обох боків. Після такого полірування затравочні кристали мають товщину 250 мікронів і загальну площу поверхні  $25\text{см}^2$ . Потім в автоклав завантажують 1,9 г металевого галію і 22,6г металевого натрію чистоти 3N. Після цього автоклав заповнюють 256г аміаку (чистоти 5N), закривають, поміщають у піч і нагрівають до температури  $200^\circ\text{C}$ . Через 3 дні, протягом яких металевий галій взаємодіє з утворенням галію у формі, розчинній у надкритичному розчині, автоклав нагрівають так, що температура у зоні кристалізації підвищується до  $550^\circ\text{C}$ , тоді як температура у зоні розчинення підвищується до  $450^\circ\text{C}$ . При цьому тиск складає приблизно 260МПа. Автоклав витримують за таких умов протягом наступних 16 днів (графік, показаний на Фіг.15). У результаті виконання цього процесу відбувається часткове розчинення матеріалу у зоні розчинення і зростання нітриду галію на затравочних кристалах нітриду галію у зоні кристалізації. Одержані у результаті кристали нітриду галію мають форму двосторонніх



монокристалічних шарів із загальною товщиною 1000 мікронів.

#### Приклади 12-19

Процедури, описані у Прикладах 1-7 і 9, повторюють, за винятком того, що сторони, які завершуються галієм, затравочних кристалів покривають металевою пластиною, виготовленою із срібла, перед вміщенням їх у високотемпературну зону автоклава. Одержують аналогічні результати, які однак підтверджують, що зростання GaN на стороні, яка завершується галієм, затравочних кристалів запобігається, завдяки присутності металевої пластини в усіх експериментах, і що об'ємні монокристали GaN, які осаджуються на сторонах, що завершуються азотом, затравочних кристалів найкращої якості одержують у Прикладі 19, виконуваному відповідно до технологічної процедури, детально описаної у Прикладі 9.

#### Приклад 20

Технологічну процедуру, описану у Прикладі 19 (з найкращою якістю об'ємного монокристала GaN, вирощеного на стороні, що завершується азотом, затравочного кристала, вказаного у попередньому абзаці), повторюють, за винятком того, що сторони, які завершуються галієм, затравочних кристалів покривають шаром металевого срібла перед вміщенням їх у високотемпературну зону автоклава. При цьому одержують аналогічні результати, оскільки вирощування GaN на стороні, що завершується галієм, затравочних кристалів також запобігається через присутність шару металу, і об'ємний монокристал GaN, осаджуваний на сторони, що завершуються азотом, затравочних кристалів, має добру якість.

#### Приклад 21

Процедуру, описану у Прикладі 20, повторюють за винятком того, що на стороні, яка завершується галієм, кожного затравочного кристала встановлюють другий затравочний кристал того ж розміру, так що його сторона, що завершується галієм, звернена до сторони, що завершується галієм, першого затравочного кристала перед вміщенням їх у високотемпературну зону автоклава. Одержують аналогічні результати, оскільки зростання GaN на сторонах, що завершуються галієм, кожного окремого затравочного кристала запобігається через присутність другого затравочного кристала, і об'ємний монокристал GaN, осаджуваний на сторонах, що завершуються азотом, затравочних кристалів, має добру якість. Фактично кожна пара затравочних кристалів, що використовуються, утворює єдину плоску заготовку із GaN з сторонами, що завершуються азотом, з обох її сторін.

#### Приклад 22

У даному прикладі об'ємний монокристал GaN формують на первинній основі, показаній на Фіг.17, на якій поданий вигляд у поперечному перерізі одержаної основи для епітаксії.

При цьому використовують первинну основу, сформовану наступним чином:

На сапфірову пластинку 1, що має плоску поверхню, перпендикулярну с-осі, наносять

буферний шар 2 при температурі 500°C з використанням водню як газоподібного носія та аміаку, а також ТМГ (TGM) (триметилгалію) як газоподібні реагенти, і після цього шар 3 нітридного напівпровідника наносять при стандартній температурі вирощування з використанням способу ХОПМО. Шар 3 нітридного напівпровідника звичайно являє собою напівпровідник  $\eta$ -типу (Фіг.17-A). Товщина буферного шару 2 повинна бути в межах діапазону від 50 до 500 Å. При цьому відсутні будь-які обмеження щодо товщини шару 3 нітридного напівпровідника, окрім обмеження, що накладається використанням способом ХОПМО при його осадженні.

Потім шар 3 нітридного напівпровідника витравляють для одержання поверхні, що має структуру у вигляді паралельних смужок 5 (Фіг.17-B). Для запобігання взаємодії сапфірової пластини 1 і надкритичного розчину, що містить аміак, та для підтримання надкритичного розчину у незабрудненому стані, - для виключення несприятливої дії забруднень на якість об'ємного монокристала GaN, на вільні поверхні сапфірової пластини 1 наносять маскувальний шар 4. Такий маскувальний шар 4 сформований з матеріалу, нерозчинного у надкритичному розчині, або з матеріалу, який при розчиненні у надкритичному розчині не створює забруднення. Срібло - Ag являє собою підходящий матеріал для формування маскувального шару 4.

Первинну основу, приготувану як описано вище, поміщають у високотемпературну зону того ж автоклава, який використовують у Прикладах 1-10, 12-21, і об'ємний монокристал GaN осаджують за умов, описаних у Прикладі 9. При цьому визначають, що поперечне надмірне зростання домінує на первинній основі 3, як показано на Фіг.17-B, яка становить затравочний кристал, протягом 70 годин процесу, при цьому нітридний шар 7 осідає у вигляді об'ємного монокристала GaN (Фіг.17-D). Нанесений шар 7 GaN має товщину більше 1 мкм. Його товщина складає приблизно 300 мкм.

#### Приклад 23

Процедуру за Прикладом 22 повторюють, за винятком того, що як затравку використовують іншу первинну основу.

На сапфіровій пластині 1 після осадження буферного шару 2 формують шар 3 нітридного напівпровідника з використанням способу ГЕПФ. Цей шар має товщину більше 30 мкм. Потім на поверхні нітридного шару 3 формують смужки 5, і сапфірову пластину 1 видаляють.

Приготовлену таким чином первинну основу поміщають у високотемпературну зону автоклава і формують шар 7 монокристалічного нітриду шляхом поперечного надлишкового зростання.

У цьому ж експерименті іншу первинну основу з маскувальним шаром, нанесеним на частину поверхні нітридного шару 3, також поміщають у високотемпературну зону автоклава і одержують аналогічні результати.

#### Приклад 24

Напівпровідниковий ультрафіолетовий лазерний діод/основа GaN

На кресленні, що додається, поданому на Фіг.19, показано вигляд у розрізі гребінчастого ультрафіолетового лазерного діода 100 з активним шаром  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x < 0,7$ ), структури мультиквантової потенціальної ями (MQW), яка сформована на основі 101 із GaN відповідно до даного винаходу, що має щільність дефектів  $10^6/\text{см}^2$ , приготуваної з використанням способу кристалізації з надкритичного розчину, розкритих у заявці на польський патент №Р-347918.

Як показано на Фіг.19, на основі 101 у свою чергу сформований з використанням способу ХОПМО буферний шар 102, приготуований із  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ , завтовшки 4мкм, контактний шар 103 n-типу із  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  завтовшки 5мкм, легований кремнієм - Si, шар 104, запобігаючий розтріскуванню з надрешітки, що містить 100

шарів завтовшки 2.5нм ( $25 \text{ \AA}$ ) із  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ , легованого кремнієм - Si з концентрацією  $5 \times 10^{18}/\text{см}^3$ , і 100 шарів завтовшки 2.5нм із нелегованого  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  та шар 106 світловоду завтовшки 0,15мкм із нелегованого  $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$ . Будь-які інші шари, окрім шару 105 оболонки, можуть бути виключені залежно від характеристик пристрою.

На шарах 103-106 нітридного напівпровідника n-типу формують активний шар 107, який включає структуру мультиквантової потенціальної ями, сформовану у вигляді комбінації шару квантової потенціальної ями із нелегованого GaN завтовшки 4,5нм і бар'єрного шару із  $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$  завтовшки 10нм, у якому шар квантової потенціальної ями може бути нелегованим, тоді як бар'єрний шар може бути легований домішкою n-типу, наприклад, Si, з концентрацією від  $10^{17}$  до  $10^{19}/\text{см}^3$ . У переважному випадку самий верхній бар'єрний шар може бути нелегованим для запобігання дифузії магнію - Mg із наступного шару, шару 108, обмежувача носіїв р-типу, що містить домішку р-типу, таку як магній - Mg.

На останньому бар'єрному шарі формують нітридний напівпровідник р-типу, що містить шар 108 р-типу, обмежувач електронів, завтовшки 10нм із  $\text{p-Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ , легованого магнієм -Mg, з концентрацією  $1 \times 10^{19}/\text{см}^3$ , шар 109 р-типу світловоду завтовшки 0,15мкм із  $\text{Al}_{0,04}\text{Ga}_{0,96}\text{N}$ , легованого магнієм - Mg, шар 110 р-типу оболонки із надрешітки, що складається з 90 шарів (завтовшки 0,45мкм) 2.5нм із  $\text{p-Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ /2,5нм  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  (щонайменше, один з них легований Mg), і контактний шар 111 р-типу завтовшки 15нм із  $\text{p-GaN}$ , легованого Mg з концентрацією  $10^{21}/\text{см}^3$ . Будь-які інші шари, окрім шару 110 р-типу оболонки, можуть бути виключені залежно від характеристик пристрою.

Лазерний діод містить гребінчасту смужку, сформовану способом витравлення таким чином, що обидві сторони витравленого шару 109 світловоду мають товщину до 0,1мкм. Описаний пристрій також містить смуговий р-електрод 120 із Ni/Au, смуговий n-електрод 121 із Ti/Al, захисний шар 162 із  $\text{ZrO}_2$ , безліч діелектричних шарів 164 із  $\text{SiO}_2$  та  $\text{TiO}_2$ , електроди у формі контактних площадок 122 і 123 із Ni-Ti-Au.

Приклад 25

Напівпровідниковий блакитний лазерний діод/основа GaN

Для формування блакитного лазерного діода з активним шаром із  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $0 < y < 0,7$ ) замість структури AlGaN MQW використовують структуру з декількома квантовими ямами (MQW), за винятком використання основи із GaN, що має щільність дефектів  $10^4/\text{см}^2$ , замість основи із GaN, що має щільність дефектів  $10^6/\text{см}^2$ , у наведеному вище Прикладі 24, при цьому виконують ту ж процедуру, що й у Прикладі 24, для формування блакитного лазерного діода (ЛД), який має наступну структуру:

- контактний шар 111 p-GaN, легований Mg з концентрацією  $10^{20}/\text{см}^3$ ,
- шар 110 оболонки з надрешітки р-типу із  $\text{p-Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  легованого Mg/нелегованого  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ ,
- шар 109 світловоду р-типу із GaN,
- шар 108 р-типу, обмежувач електронів, із  $\text{p-Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ , легованого Mg,
- активний шар 107 MQW з шару квантової потенціальної ями із нелегованого  $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ /бар'єрного шару  $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ , легованого Si з концентрацією від  $10^{17}$  до  $10^{19}/\text{см}^3$ ,
- шар 106 світловоду n-типу із нелегованого GaN,
- шар 105 оболонки з надрешітки n-типу із  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  легованого Si/нелегованого  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ ,
- шар 104, що запобігає розтріскуванню, із  $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  легованого Si,
- контактний шар 103 n-типу із  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  легованого Si,
- буферний шар 102 із  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ , і
- основа 101 GaN, що має щільність дефектів  $10^4/\text{см}^2$ .

Приклад 26

Нітридний напівпровідниковий лазер

Основу для епітаксії, таку як одержана у Прикладах 22-23, використовують у нітридному напівпровідниковому лазері, поданому на Фіг.20, сформованому шляхом послідовного епітаксiального осадження шарів нітриду на основі для епітаксії, як зазначено вище, з монокристалічним нітридним шаром 7, сформованим способом поперечного надлишкового вирощування:

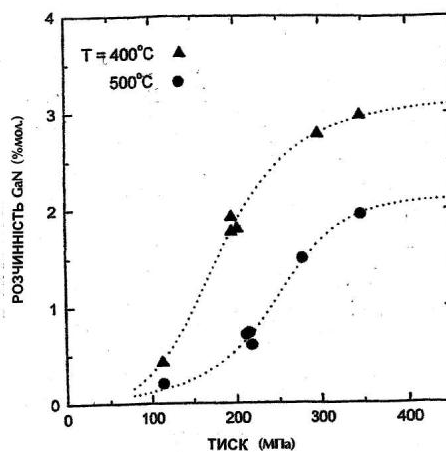
- контактний шар 8 із GaN n-типу,
- шар 9, що запобігає розтріскуванню, сформований із нелегованого InGaIn,
- шар 10 n-типу оболонки із надрешітки AlGaIn (емітер),
- шар 11 n-типу світловоду із GaN,
- активний шар 12 із InGaIn у формі шару одно- чи багатоквантової потенціальної ями,
- бар'єрний шар 13 р-типу із AlGaIn,
- шар 14 р-типу світловоду із GaN,
- шар 15 р-типу оболонки із надрешітки AlGaIn,
- і
- контактний шар 16 р-типу із GaN.

Після нанесення вищезазначених шарів увесь пристрій відпалюють в реакторі ХОПМО в атмосфері азоту при температурі  $700^\circ\text{C}$  для зниження питомого опору шарів нітридного напівпровідника р-типу.

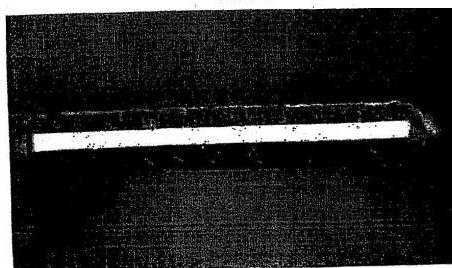
Після цього відпау зовнішню поверхню контактного шару р-типу захищають шаром  $\text{SiO}_2$ . Потім структуру витравлюють для формування смужок і для того, щоб відкрити дзеркала резонатора, а також поверхню підконтактного шару n-типу. Захисний шар  $\text{SiO}_2$ , сформований на зовнішній поверхні контактного шару р-типу, видаляють способом рідинного травлення.

Звичайно формують гребенеподібні поверхні, які потім покривають захисним шаром 17 із  $\text{ZrO}_2$ . У верхній частині гребенів формують електроди 18 р-типу, так що утворюється омічний контакт в контактних шарах 16 р-типу. Потім на поверхні контактного шару 8 n-типу формують електроди 19 n-типу так, що вони розташовані паралельно електродам р-типу. Крім того, формують багатшаровий діелектрик із  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Завдяки по черговому розташуванню шарів  $\text{SiO}_2$  і  $\text{TiO}_2$  у багатшаровому діелектрику, а також в результаті того, що ці шари покривають всю структуру, за винятком електродів р-типу і n-типу, при збудженні багатшаровий діелектрик функціонує як шар 20, що відбиває випромінювання. Потім формують контактний електрод 21 р-типу і контактний електрод 22 n-типу. У результаті одержують нітридний напівпровідниковий лазер, показаний на Фіг.20.

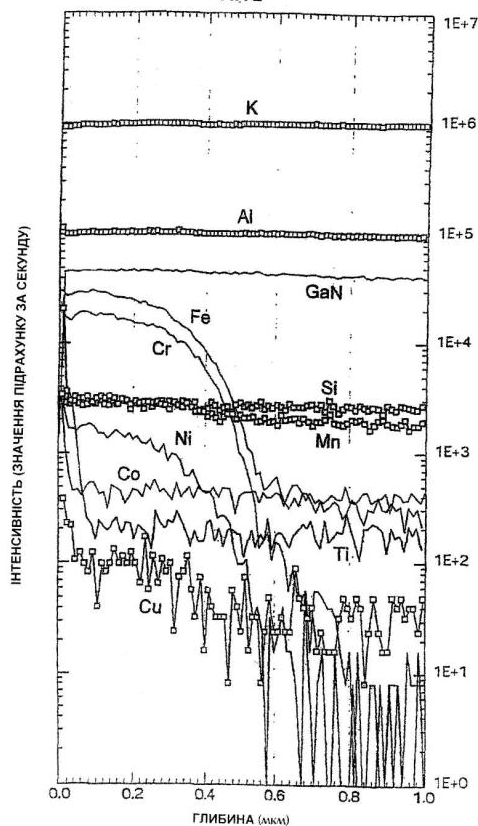
Сформовані таким способом нітридні напівпровідникові лазери також містять тепловідвід, призначений для ефективного відведення тепла. Завдяки поліпшеній якості об'ємного монокристала нітриду в основі для епітаксії, відповідно до даного винаходу, підвищується стійкість до КОР (COD) (катастрофічного руйнування при оптичному випромінюванні), при цьому можна очікувати, що термін служби лазера потужністю 100мВт, працюючого у безперервному режимі при пороговому значенні густини струму  $2,0\text{кА/см}^2$  і на довжині хвилі світла 405нм, буде значно збільшений. Основа для епітаксії, відповідно до даного винаходу, яка являє собою шар об'ємного монокристалічного нітриду, що містить галій, і у випадку потреби, інші зазначені вище елементи, придатна, завдяки її добрій кристалічній якості, для використання в оптикоелектронних пристроях для виробництва оптикоелектронних напівпровідникових пристроїв на основі нітридів, зокрема, для виробництва напівпровідникових лазерних діодів.



ФІГ. 1

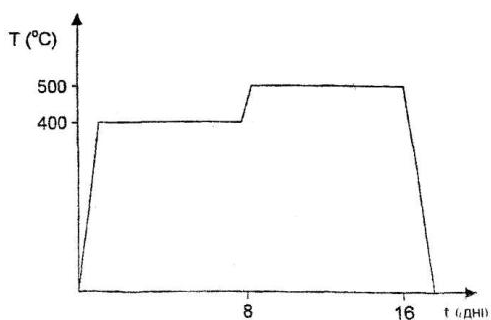
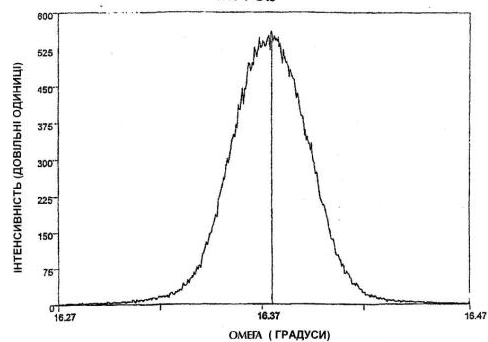
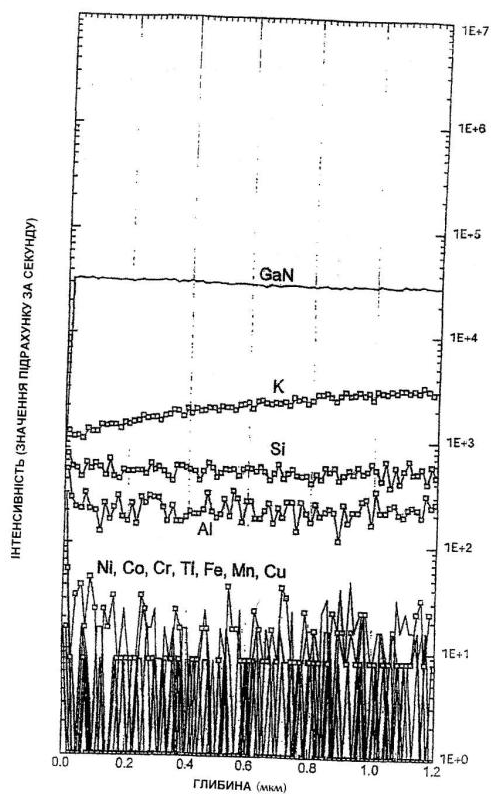


ФІГ. 2



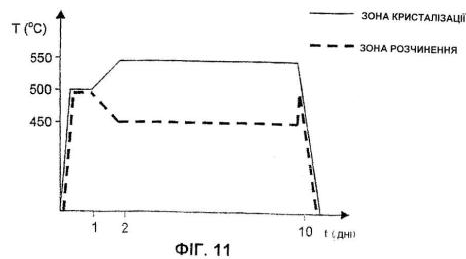
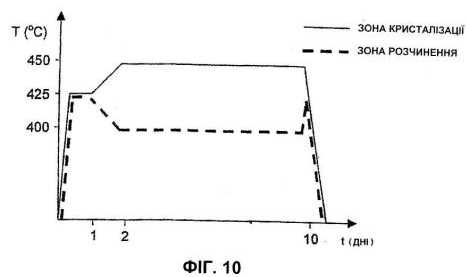
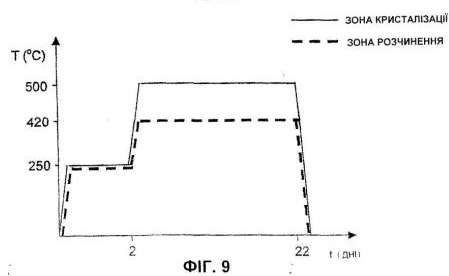
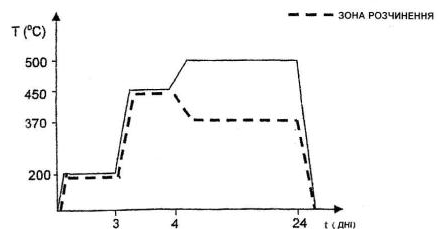
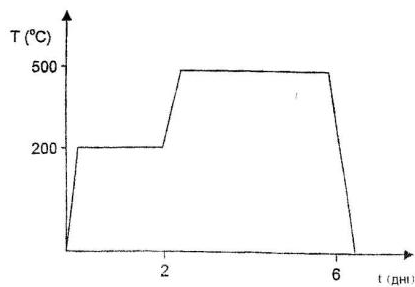
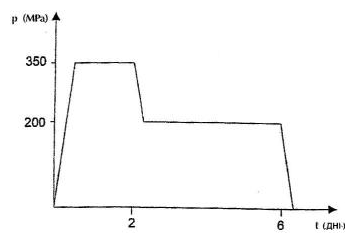
ФІГ. 3а

37

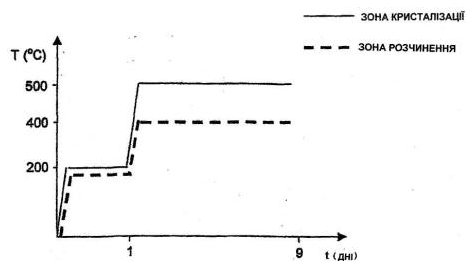


82180

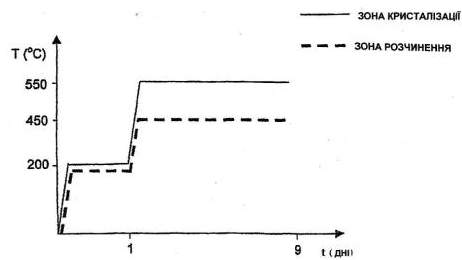
38



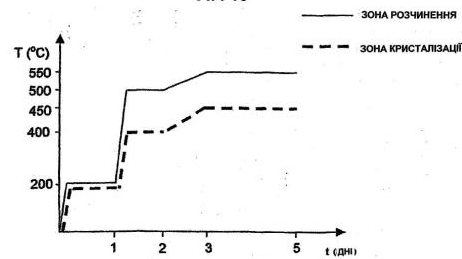
39



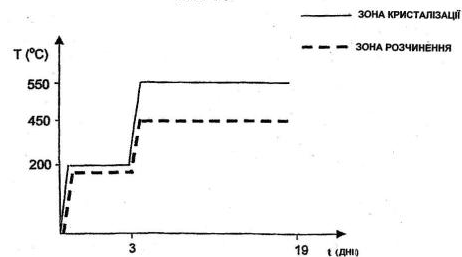
ФІГ. 12



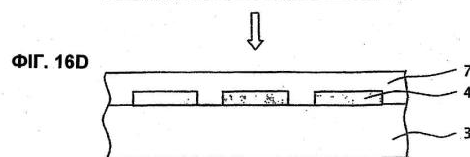
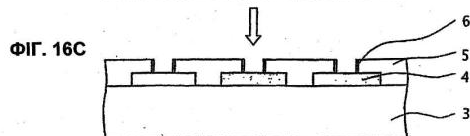
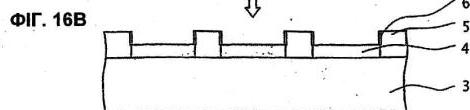
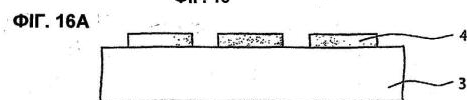
ФІГ. 13



ФІГ. 14



ФІГ. 15

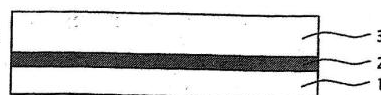


ФІГ. 16

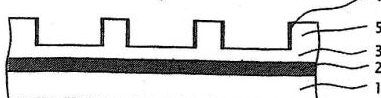
82180

40

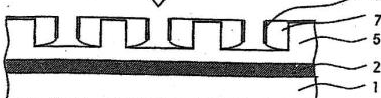
ФІГ. 17A



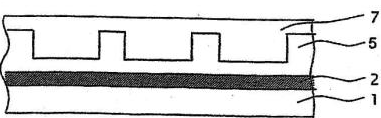
ФІГ. 17B



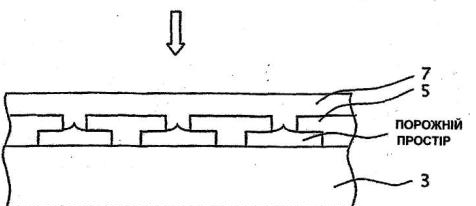
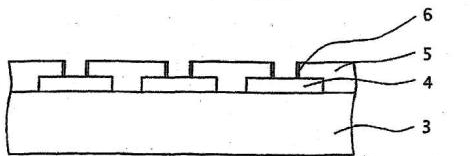
ФІГ. 17C



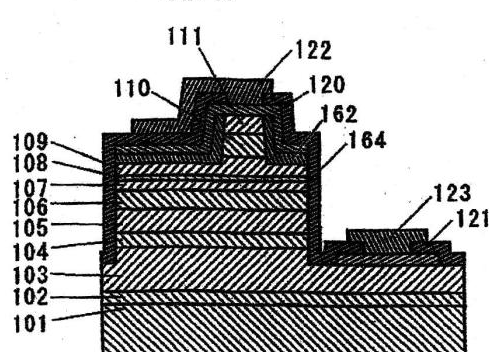
ФІГ. 17D



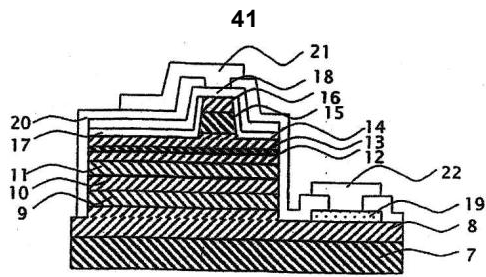
ФІГ. 17



ФІГ. 18



ФІГ. 19



82180

42

**FIG. 20**