

Цей винахід стосується процесу одержання кристалу галій-вмісного нітриду за допомогою амоно-основного методу, а також самого кристалу галій-вмісного нітриду. Крім того, розкрито пристрій для виконання різних способів.

Оптоелектронні пристрої, що базуються на нітридах, звичайно виготовляють на підкладках із сапфіру або карбиду кремнію, які відрізняються від осаджуваних шарів нітриду (так звана гетероепітаксія). У найчастіше використовуваному методі хімічного осадження з парів металоорганічних сполук (MOCVD), осадження GaN здійснюють з аміаку й металоорганічних сполук у газовій фазі, і швидкості наростання, що при цьому досягаються, забезпечують можливість створення об'ємного шару. Застосування буферного шару зменшує густину дислокацій, але не більше ніж до значення близько $10^9/\text{см}^2$. Запропоновано також інший метод одержання об'ємного монокристалічного нітриду галію. Цей метод полягає в епітаксiальному осадженні з використанням галогенідів у паровій фазі, який називається епітаксією галогеніду з парової фази (HPVE) ["Оптичне формування рисунку на плівках GaN", M.K. Kelly, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) та "Виготовлення тонкоплівкових мембран світловипромінювальних діодів InGaN", W.S. Wong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1-999)]. Цей метод забезпечує одержання підкладок GaN, що мають діаметр 2 дюйми (5см).

Проте їх якість є недостатньою для лазерних діодів, оскільки густина дислокацій продовжує залишатися в межах від приблизно 10^7 до приблизно $10^9/\text{см}^2$. Останнім часом використовують метод епітаксiального латерального верхнього вирощування (ELOG) для зменшення густини дислокацій. За цим методом, спочатку вирощують шар GaN на сапфіровій підкладці, а потім на нього осаджують шар з SiO_2 у вигляді смужок або решітки. На підготовлений таким чином підкладці можна у свою чергу виконувати бокове вирощування GaN, що призводить до одержання густини дислокацій близько $10^7/\text{см}^2$.

Вирощування об'ємних кристалів нітриду галію та інших металів групи XIII (IUPAC, 1989) є надзвичайно складним. Стандартні методи кристалізації з розплаву та методи сублімації незастосовні через розклад нітридів на метали та N_2 . В методі з використанням азоту під високим тиском (HNP) ["Перспективи вирощування під високим тиском кристалів нітридів III-V", S. Porovsky та ін., Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)] цей розклад інгібують з використанням азоту під високим тиском. Вирощування кристалів здійснюють у розплавленому галії, тобто в рідкій фазі, що забезпечує виготовлення пластинок GaN з розмірами близько 10мм. Для того, щоб розчинність азоту в галії була достатньою, потрібні температура близько 1500°C і тиск азоту близько 15кбар.

Запропоновано використання надкритичного аміаку для зниження температури і зменшення тиску під час процесу вирощування нітридів. Петерс описав амонотермічний синтез нітриду алюмінію [J. Cryst. Growth 104, 411-418 (1990)]. Р. Двлинський та ін. показали, зокрема, що можна одержувати тонкокристалічний нітрид галію шляхом синтезу з галію й аміаку за умови, що останній містить аміди лужних металів (KNH_2 і LiNH_2). Процеси проводили при температурах аж до 550°C і при тиску 5кбар. При цьому одержували кристали з розміром близько 5мм ["Амоно-спосіб синтезу BN, AlN та GaN і вирощування кристалів", Proc. EGW-3, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.Org/3/25>]. Інший спосіб з використанням надкритичного аміаку, у якому в ролі вихідного матеріалу використовують тонкокристалічний GaN разом з мінералізатором, що складається з аміду (KNH_2) і галогеніду (KI), також передбачений для рекристалізації нітриду галію ["Вирощування кристалів нітриду галію у надкритичному аміаку", J.W.Kolis та ін, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]. Процес рекристалізації, що проводиться при температурі 400°C і при тиску 3,4кбар, дозволяє одержати кристали GaN з розміром близько 5мм. Аналогічний спосіб описаний також [J.W.Kolis та ін. в Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 495, 367-373 (1998)]. Проте використання цих процесів з надкритичним аміаком не дозволяло одержати об'ємних монокристалів, оскільки у надкритичному розчині не спостерігалися процеси хімічного транспорту, зокрема, не відбувалося вирощування на затравочних кристалах.

Тому існує потреба у покращеному способі одержання кристалу галій-вмісного нітриду.

Термін дії оптичних напівпровідникових пристроїв залежить передусім від якості кристалу оптично активних шарів і, зокрема, від поверхневої густини дислокацій. У випадку лазерних діодів на базі GaN перевага надається зменшенню густини дислокацій в шарі підкладки GaN до величини, меншої за $10^6/\text{см}^2$, що надзвичайно важко було реалізувати з використанням відомих способів. Тому існувала потреба в кристалах галій-вмісного нітриду, якість яких була б достатньою для їх використання як підкладок для оптоелектроніки.

Розкриття винаходу

Предмет цього винаходу вказаний у формулі винаходу, що додається. Зокрема, один варіант виконання даного винаходу відноситься до процесу одержання кристалу галій-вмісного нітриду, який включає наступні стадії:

1) подачі галій-вмісного вихідного матеріалу, компонента, що містить лужний метал, принаймні одного зародку кристалізації та азот-вмісного розчинника у щонайменше один контейнер;

2) переведення азот-вмісного розчинника у надкритичний стан;

3) принаймні часткового розчинення галій-вмісного вихідного матеріалу при першій температурі і при першому тиску і

4) кристалізації галій-вмісного нітриду на зародку кристалізації при другій температурі і при другому тиску при перебуванні азот-вмісного розчинника у надкритичному стані;

при цьому виконується щонайменше один із наступних критеріїв:

а) друга температура вища за першу температуру і

б) другий тиск нижчий за перший тиск.

Згідно з другим варіантом виконання винаходу, процес одержання кристалу галій-вмісного нітриду складається з наступних стадій:

1) подачі галій-вмісного вихідного матеріалу, що містить щонайменше два різних компонента, компонента, що містить лужний метал, принаймні одного зародку кристалізації та азот-вмісного розчинника у контейнер, у якому є зона розчинення і зона кристалізації, при цьому галій-вмісний вихідний матеріал подається в зону розчинення і принаймні один зародок кристалізації подається в зону кристалізації;

2) подальшого переведення азот-вмісного розчинника у надкритичний стан;

3) подальшого часткового розчинення галій-вмісного вихідного матеріалу при температурі розчинення і при

тиску розчинення в зоні розчинення, за рахунок чого перший компонент галій-вмісного вихідного матеріалу по суті повністю розчиняється, а другий компонент галій-вмісного вихідного матеріалу, а також зародок кристалізації залишаються, по суті, нерозчиненими і таким чином одержують ненасичений або насичений розчин відносно галій-вмісного нітриду;

4) подальшого встановлення умов у зоні кристалізації з другою температурою і другим тиском, так що одержують перенасичення відносно галій-вмісного нітриду і відбувається кристалізація галій-вмісного нітриду на щонайменше одному зародку кристалізації, і одночасного встановлення умов в зоні розчинення з першою температурою і першим тиском, при яких розчиняється другий компонент галій-вмісного нітриду; при цьому друга температура вища за першу температуру.

Кристал галій-вмісного нітриду, що одержується за допомогою одного з цих процесів, також є предметом даного винаходу. Предметом даного винаходу є кристал галій-вмісного нітриду з площею поверхні більше 2см^2 і густиною дислокацій менше $10^6/\text{см}^2$, і кристал галій-вмісного нітриду з товщиною щонайменше 200 мкм і повною шириною на половині висоти кривої качання рентгенівського променя від площини (0002), рівну 50 дуговим секундам або менше.

Винахід також забезпечує створення пристрою для одержання кристалу галій-вмісного нітриду, що складається з автоклаву 1, який має внутрішній простір і містить щонайменше один пристрій 4, 5 для нагрівання автоклаву у щонайменше двох зонах, що мають різні температури, при цьому автоклав містить пристрій, який розділяє внутрішній простір на зону розчинення 13 і зону кристалізації 14.

Згідно зі ще одним варіантом виконання винаходу створено спосіб одержання об'ємного монокристалічного галій-вмісного нітриду в автоклаві, який включає стадії створення надкритичного аміачного розчину, що містить галій-вмісний нітрид з іонами лужних металів, і вибіркової рекристалізації вказаного галій-вмісного нітриду на зародку кристалізації з вказаного надкритичного аміачного розчину за допомогою від'ємного температурного коефіцієнта розчинності і/або за допомогою додатного коефіцієнта тиску розчинності.

Також створено спосіб керування рекристалізацією галій-вмісного нітриду у надкритичному аміачному розчині, який складається зі стадій створення в автоклаві надкритичного аміачного розчину, що містить галій-вмісний нітрид у вигляді сполуки галію з іонами лужного металу та розчинник NH_3 , і зменшення розчинності вказаного галій-вмісного нітриду у надкритичному аміачному розчині при температурі, нижчій за температуру розчинення кристалу галій-вмісного нітриду і/або при тиску, вищому за тиск розчинення кристалу галій-вмісного нітриду.

Короткий опис фігур креслень

На фігурах зображено:

Фіг.1 - залежність розчинності галій-вмісного нітриду у надкритичному аміачному розчині, який містить амід калію (з $\text{KNH}_2\cdot\text{NH}_3 = 0,07$) під тиском при $T = 400^\circ\text{C}$ і $T = 500^\circ\text{C}$;

Фіг.2 - графік зміни з часом температури в автоклаві при постійному тиску у прикладі 1;

Фіг.3 - графік зміни з часом тиску в автоклаві при постійній температурі в прикладі 2;

Фіг.4 - графік зміни з часом температури в автоклаві при постійному об'ємі в прикладі 3;

Фіг.5 - графік зміни з часом температури в автоклаві в прикладі 4;

Фіг.6 - графік зміни з часом температури в автоклаві в прикладі 5;

Фіг.7 - графік зміни з часом температури в автоклаві в прикладі 6;

Фіг.8 - графік зміни з часом температури в автоклаві в прикладі 7;

Фіг.9 - осьовий розріз автоклаву, що використовується в багатьох прикладах, встановленого в печі;

Фіг.10 - пристрій, описаний у даному винаході, в ізометричній проекції;

Фіг.11 - графік зміни з часом температури в автоклаві при постійному об'ємі в прикладі 8;

Фіг.12 - графік зміни з часом температури в автоклаві при постійному об'ємі в прикладі 9;

Фіг.13 - графік зміни з часом температури в автоклаві при постійному об'ємі в прикладі 10;

Фіг.14 - графік зміни з часом температури в автоклаві при постійному об'ємі в прикладах 11 і 12;

Фіг.15 - ілюстрація постульованої теорії винаходу.

Здійснення винаходу

У цьому винаході використовуються наступні означення.

Галій-вмісний нітрид означає нітрид галію або галію разом з іншим елементом (елементами) групи XIII (згідно з IUPAC, 1989). Ця група сполук включає в себе (проте не обмежується ними) подвійну сполуку GaN , потрійні сполуки, такі як AlGaIn , InGaIn , а також AlInGaIn . (Наведені формули призначені для вказання компонентів нітридів. Вони не вказують їх відносної кількості).

Об'ємний монокристалічний галій-вмісний нітрид означає монокристалічну підкладку, виготовлену з галій-вмісного нітриду, з якої можуть бути утворені, наприклад, оптоелектронні пристрої, такі як світловипромінювальні діоди чи лазерні діоди за допомогою епітаксціальних методів, таких як MOCVD (хімічне осадження з парів металоорганічних сполук) і HVPE (епітаксія галогеніду з парової фази).

Надкритичний розчинник означає рідину у надкритичному стані. Вона може містити також інші компоненти додатково до самого розчинника, якщо ці компоненти суттєво не впливають або не порушують функцію надкритичного розчинника. Зокрема, розчинник може містити іони лужних металів.

Надкритичний розчин означає надкритичний розчин, коли він містить галій у розчиненому вигляді в результаті розчинення галій-вмісного вихідного матеріалу.

Розчинення галій-вмісного вихідного матеріалу означає процес (оборотний чи необоротний), у якому вказаний вихідний матеріал поміщають у надкритичний розчинник у розчинному вигляді, можливо у вигляді комплексних сполук галію.

Комплексні сполуки галію означають комплексні сполуки, в яких атом галію є координаційним центром, оточеним лігандами, такими як молекули NH_3 чи їх похідні, такі як NH_2^- , NH^{2-} і т. інш.

Від'ємний температурний коефіцієнт розчинності означає, що розчинність відповідної сполуки є функцією температури, що монотонно спадає, якщо всі інші параметри залишаються незмінними. Аналогічним чином, додатний температурний коефіцієнт розчинності означає, що розчинність є функцією температури, що монотонно

зростає, якщо всі інші параметри залишаються незмінними. У наших дослідженнях ми показали, що розчинність галій-вмісного нітриду у надкритичних азот-вмісних розчинниках, таких як аміак, має від'ємний температурний коефіцієнт і додатний коефіцієнт тиску при температурах в діапазоні принаймні від 300 до 600°C і тисках від 1 до 5,5 кбар.

Перенасичення надкритичного розчину відносно галій-вмісного нітриду означає, що концентрація галію у розчиненому вигляді у вказаному розчині вища ніж при рівновазі (тобто вища за розчинність). У випадку розчинення галій-вмісного нітриду у замкненій системі, таке перенасичення можна забезпечити за допомогою підвищення температури і/або пониження тиску.

Самодовільна кристалізація означає небажаний процес, коли зародження і ріст галій-вмісного нітриду з перенасиченого надкритичного розчину відбувається у довільному місці всередині автоклаву, за винятком поверхні зародку кристалізації, де ріст є бажаним. До самодовільної кристалізації також відноситься зародження і неорієнтований ріст на поверхні зародку кристалізації.

Вибіркова кристалізація означає процес кристалізації на зародку, який відбувається без самодовільної кристалізації.

Автоклав означає закритий контейнер, що має реакційну камеру, де відбувається процес за участю аміаку згідно з даним винаходом.

Цей винахід забезпечує можливість одержання монокристалу галій-вмісного нітриду великих розмірів і високої якості. Такі кристали галій-вмісного нітриду можуть мати площу поверхні більше 2 см² і густину дислокацій менше 10⁶/см². Можна також одержувати кристали галій-вмісного нітриду з товщиною не менше 200 мкм (краще не менше 500 мкм) і повну ширину на половині висоти кривої качання рентгенівського променя, рівну 50 дуговим секундам або менше. В залежності від умов кристалізації можна одержувати кристали галій-вмісного нітриду, які мають об'єм більше 0,05 см³, краще більше 0,1 см³, з використанням процесів, описаних у винаході.

Як зазначалося вище, кристал галій-вмісного нітриду є кристалом нітриду галію або галію разом з іншим елементом (елементами) групи XIII (номери груп наводяться в усій заявці згідно з конвенцією IUPAC 1989 року). Ці сполуки можуть бути представлені формулою Al_xGa_{1-x}In_yN, де 0 ≤ x < 1, 0 < y < 1, 0 ≤ x + y < 1 (краще 0 ≤ x < 0,5, 0 ≤ y < 0,5). Хоча у рекомендованому варіанті виконання винаходу галій-вмісний нітрид є нітридом галію, в іншому рекомендованому варіанті частина (наприклад, 50 мол.%) атомів галію може бути замінена одним чи більше атомами інших елементів групи XIII (зокрема, Al і/або In).

Галій-вмісний нітрид може додатково містити принаймні одну донорну і/або принаймні одну акцепторну і/або принаймні одну магнітну домішку, наприклад, для зміни оптичних, електричних і магнітних властивостей підкладки. Донорні домішки, акцепторні домішки і магнітні домішки добре відомі і можуть бути обрані у відповідності з бажаними властивостями підкладки. Рекомендуються обирати донорні домішки з групи, що складається з Si та O. Як акцепторні домішки рекомендується брати Mg і Zn. У підкладку, згідно з винаходом, можна вводити будь-яку відому магнітну домішку.

Перевагу слід надавати Mg та, можливо, Ni і Cr. Концентрації домішок добре відомі і залежать від бажаного кінцевого застосування нітриду. Звичайно концентрація цих домішок лежить в межах від 10¹⁷ до 10²¹/см³. Замість додавання в автоклав домішок у вигляді частини вихідного матеріалу, домішки можна також вводити в кристал галій-вмісного нітриду зі слідів домішок матеріалу автоклаву, які розчиняються під час процесу, описаного у винаході. Наприклад, якщо автоклав містить сплав нікелю, то нікель може вводитися в кристал галій-вмісного нітриду.

Внаслідок особливостей процесу одержання, кристал галій-вмісного нітриду може також містити лужні елементи, звичайно в кількості, більшій за 0,1 млн⁻¹. Звичайно дотримуються вимоги, що вміст лужних елементів не повинен перевищувати 10 млн⁻¹, хоча й важко визначити, яка саме концентрація лужних елементів у галій-вмісному нітриді починає негативно впливати на його властивості.

Можливо також, що у галій-вмісному нітриді присутні також галогени. Галогени можуть бути введені цілеспрямовано (як компоненти мінералізатора) чи випадково (з домішок мінералізатора або вихідного матеріалу). Звичайно намагаються забезпечити вміст галогенів у кристалі галій-вмісного нітриду близько 0,1 млн⁻¹, чи менше.

Процес, описаний у винаході, є надкритичним процесом кристалізації, що складається з принаймні двох стадій: стадії розчинення при першій температурі і першому тиску і стадії кристалізації при другій температурі і другому тиску.

Оскільки при цьому звичайно використовуються високі температури і високі тиски, то процес, описаний у винаході, проводять переважно в автоклаві. Дві стадії (тобто стадію розчинення і стадію кристалізації) можна проводити як окремо, так і принаймні частково одночасно в одному й тому ж реакторі.

Для проведення двох стадій окремо, процес можна проводити у одному реакторі, однак стадію розчинення проводять перед стадією кристалізації. У цьому варіанті виконання винаходу реактор може мати звичайну конструкцію з однією камерою. Спосіб, описаний у винаході, у варіанті виконання з двома стадіями можна здійснювати з використанням постійного тиску і двох різних температур, або ж з використанням постійної температури і двох різних тисків. Можна використовувати також два різних тиски і дві різні температури. Точні значення тиску і температури можна обрати в залежності від вихідного матеріалу, конкретного нітриду, який потрібно виготовити, і конкретного розчинника. Звичайно тиск лежить в діапазоні від 1 до 10 кбар, краще від 1 до 5,5 кбар, або найкраще від 1,5 до 3 кбар. Температура звичайно лежить в діапазоні від 100 до 800°C, краще від 300 до 600°C, або найкраще від 400 до 550°C. Якщо використовують два різних тиски, то різниця тисків повинна становити від 0,1 кбар до 9 кбар, краще від 0,2 до 3 кбар. Якщо ж розчинення і кристалізацією керують за допомогою температури, то різниця температур повинна складати принаймні 1°C, краще від 5 до 150°C.

У рекомендованому варіанті виконання винаходу стадію розчинення і стадію кристалізації виконують принаймні частково одночасно в одному й тому ж контейнері. У такому варіанті виконання винаходу тиск всередині контейнера залишається практично однорідним, у той час як різниця температур між зоною розчинення і зоною кристалізації повинна складати принаймні 1°C, краще від 5 до 150°C. Крім того, різницею температур між зоною розчинення і зоною кристалізації необхідно керувати для забезпечення хімічного транспорту у

надкритичному розчині, який відбувається за рахунок конвекції.

Можливу конструкцію рекомендованого контейнера показано на Фіг.9. Для стислості і простоти розуміння, процес буде описано на прикладі рекомендованого варіанту виконання винаходу. Однак винахід можна здійснювати за допомогою конструкцій з різними контейнерами, якщо виконуються принципи, вказані в описі та формулі винаходу.

У рекомендованому варіанті виконання винаходу спосіб можна здійснювати в пристрої, що містить автоклав 1, який має внутрішній простір і містить щонайменше один пристрій 4, 5 для нагрівання автоклаву принаймні в двох зонах, що мають різні температури, при цьому автоклав містить пристрій, що розділяє внутрішній простір на зону розчинення 13 і зону кристалізації 14 (нижче він буде називатися "розділювальним пристроєм" або "установкою"). Бажано, щоб ці дві зони, що мають різні температури, збігалися з зоною розчинення 13 і зоною кристалізації 14. Пристрій, що розділяє внутрішній простір автоклаву, може являти собою, наприклад, щонайменше одну перегородку 12 з отвором 2. Прикладами такого пристрою є перегородки, що мають центральний отвір, периферійні отвори чи їх комбінацію. Розмір отвору (отворів) 2 повинен бути достатньо великим для забезпечення транспорту між зонами, у той же час повинен бути достатньо малим для утримання градієнта температур у реакторі. Потрібний розмір отвору (отворів) залежить від розміру і конструкції реактора і може бути легко визначений спеціалістом у даній галузі техніки.

В одному варіанті виконання винаходу можна використовувати два різних нагрівальних пристрої, положення яких повинно, по можливості, відповідати зоні розчинення 13 і зоні кристалізації 14. Проте було встановлено, що перенос галію у розчиненому вигляді із зони розчинення 13 в зону кристалізації 14 можна додатково покращити, якщо між першим і другим нагрівальними пристроями розмістити охолоджувальний пристрій 6, який розташовується поблизу розділювального пристрою. Охолоджувальний пристрій 6 може бути реалізований як рідинне охолодження (наприклад, водяне) або, краще, як вентиляторне охолодження. Нагрівальні пристрої можуть бути з індуктивним або краще з резистивним засобом нагрівання. Використання конфігурації з нагрівання - охолодження нагрівання забезпечує ширші можливості при формуванні бажаного розподілу температур всередині автоклаву. Наприклад, це забезпечує можливість одержання низького градієнта температури всередині більшої частини зони кристалізації 14 і низького градієнта температури всередині більшої частини зони розчинення 13, у той час як в області перегородки забезпечується високий градієнт температури.

При реалізації процесу, описаного у винаході, галій-вмісний вихідний матеріал, компонент, що містить лужний метал, принаймні один зародок кристалізації та азот-вмісний розчинник подають у щонайменше один контейнер. У вказаному вище рекомендованому пристрої галій-вмісний вихідний матеріал 16 поміщають в зону розчинення 13 і принаймні один зародок кристалізації 17 поміщають в зону кристалізації 14. У зону розчинення рекомендується помістити також компонент, що містить лужний метал. Потім у контейнер додають азот-вмісний розчинник і закривають контейнер. Після цього азот-вмісний розчинник переводять у надкритичний стан, наприклад, шляхом збільшення тиску і/або нагрівання.

Згідно з даним винаходом, як галій-вмісний вихідний матеріал можна використовувати будь-які галій-вмісні матеріали, які є розчинними в умовах даного винаходу. Звичайно галій-вмісним вихідним матеріалом є речовини або суміші речовин, що містять галій, а також можуть містити лужні метали, інші елементи групи XIII, азот і/або водень, такі як металічний галій, сплави й інтерметалічні сполуки, гідриди, аміди, іміди, аміді-іміди, азиди. Відповідні галій-вмісні вихідні матеріали можуть бути обрані з групи, що складається з нітриду галію GaN, азидів, таких як $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$, імідів, таких як $\text{Ga}_2(\text{NH})_3$, аміді-імідів, таких як $\text{Ga}(\text{NH})\text{NH}_2$, амідів, таких як $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$, гідридів, таких як GaH_3 , галій-вмісних сплавів, металічного галію та їх сумішей. Рекомендованим вихідним матеріалом є металічний галій і нітрид галію. Якщо в кристалі галій-вмісного нітриду необхідна присутність елементів групи XIII, відмінних від галію, то можна використати відповідні сполуки або змішані сполуки, що містять Ga та інший елемент групи XIII. Якщо підкладинка повинна містити легувальні домішки чи інші добавки, то у вихідний матеріал можна додавати їх попередники.

Форма вихідного матеріалу особливо не обмежується. Він може мати форму одного чи більше шматків або бути у формі порошку. Якщо вихідний матеріал має форму порошку, то необхідно вживати заходів для того, щоб окремі частинки порошку не переносилися із зони розчинення в зону кристалізації, де вони можуть викликати нерегулярну кристалізацію. Рекомендується, щоб вихідний матеріал був у вигляді одного чи більше шматків і щоб площа поверхні вихідного матеріалу була більша за площу поверхні зародку кристалізації.

Азот-вмісний розчинник, що використовується в даному винаході, повинен бути здатним створювати надкритичну рідину, в якій може розчинятися галій в присутності іонів лужного металу. Рекомендується, щоб розчинником був аміак, його похідні чи їх суміші. Найкраще в ролі розчинника використовувати аміак. Для зменшення корозії реактора та запобігання побічним реакціям, у контейнер додають галогени, наприклад, у формі галогенідів. Хоча сліди галогенів можуть бути введені в систему у вигляді неминучих домішок вихідного матеріалу, необхідно вживати заходів для утримання кількості галогенів на якомога низькому рівні. За рахунок використання азот-вмісного розчинника, такого як аміак, немає необхідності додавати нітридні сполуки до вихідного матеріалу. Як вихідний матеріал можна використовувати металічний галій, у той час як розчинник поставлятиме азот, необхідний для утворення нітриду.

Було встановлено, що розчинність галій-вмісного вихідного матеріалу, такого як галій і відповідні елементи групи XIII і/або їх сполуки, можна значно покращити за рахунок додавання принаймні одного типу компонента, що містить лужний метал, в ролі прискорювача розчинення ("мінералізатора"). Як лужні метали рекомендується використовувати літій, калій і натрій, при цьому перевагу слід надавати калію і натрію. Мінералізатор можна додавати у надкритичний розчинник в елементарній формі або краще у формі його сполуки (наприклад, солі). В цілому, вибір мінералізатора залежить від розчинника, використовуваного в процесі. Згідно з нашими дослідженнями, лужний метал, що має невеликий іонний радіус, може забезпечувати нижчу розчинність галій-вмісного нітриду у надкритичному розчиннику ніж лужні метали з великим іонним радіусом. Якщо мінералізатор перебуває у формі сполуки, такої як сіль, то рекомендується, щоб він був у формі гідриду лужного металу, такого як MH, нітриду лужного металу, такого як M_3N , аміді лужного металу, такого як MNH_2 , іміді лужного металу, такого як M_2NH чи ізиду лужного металу, такого як MN_3 (де M означає лужний метал). Концентрація мінералізатора

особливо не обмежується й обирається для забезпечення адекватних рівнів розчинності як вихідного матеріалу (початкового матеріалу), так і галій-вмісного нітриду (кінцевого продукту). Вона звичайно лежить в діапазоні від 1:200 до 1:2молів іона металу до молів розчинника (молярне відношення) . У рекомендованому варіанті виконання винаходу концентрація складає від 1:100 до 1:5, а найкраще від 1:20 до 1:8молів іона металу до молів розчинника.

Присутність лужного металу в процесі може призводити до присутності лужного металу в одержаних підкладках. Можливо, що кількість лужного металу становить більше $0,1 \text{ млн}^{-1}$ і навіть більше 10 млн^{-1} . Однак у таких кількостях лужні метали не мають негативного впливу на властивості підкладок. Було встановлено, що навіть при вмісті лужного металу 500 млн^{-1} , робочі параметри підкладки, згідно з винаходом, все ще залишаються задовільними.

Розчинений вихідний матеріал кристалізується на стадії кристалізації в умовах низької розчинності на зародку (зародках) кристалізації, поданих до контейнеру. Процес, описаний у винаході, забезпечує об'ємний ріст монокристалічного галій-вмісного нітриду на зародку (зародках) кристалізації і, зокрема, призводить до формування стехіометричного галій-вмісного нітриду у вигляді об'ємного монокристалічного шару на зародку (зародках) кристалізації.

Як зародки кристалізації в даному винаході можна використовувати різні кристали, однак рекомендується, щоб хімічна й кристалографічна структура зародків кристалізації була аналогічна структурі бажаного шару монокристалічного галій-вмісного нітриду. Тому бажано, щоб зародок кристалізації містив кристалічний шар галій-вмісного нітриду. Для сприяння кристалізації розчиненого вихідного матеріалу, густина дислокацій у зародку кристалізації повинна бути менше $10^6/\text{см}^2$. Потрібні зародки кристалізації звичайно мають площу поверхні $8 \times 8 \text{ мм}^2$ чи більше і товщину 100 мкм чи більше і можуть бути одержані, наприклад, за допомогою методу HVPE.

Після введення початкових матеріалів у контейнер і переведення азот-вмісного розчинника у його надкритичний стан, галій-вмісний вихідний матеріал принаймні частково розчиняється при першій температурі і першому тиску, наприклад, в зоні розчинення автоклаву. Галій-вмісний нітрид кристалізується на зародку кристалізації (наприклад, в зоні кристалізації автоклаву) при другій температурі і другому тиску, в той час як азот-вмісний розчинник перебуває у надкритичному стані, при цьому друга температура вища за першу температуру і/або другий тиск нижчий за перший тиск. Якщо стадії розчинення й кристалізації виконуються одночасно в одному й тому ж контейнері, то другий тиск по суті дорівнює першому тиску.

Це є можливим, оскільки розчинність галій-вмісного нітриду в умовах, описаних у даному винаході, має від'ємний температурний коефіцієнт і додатний коефіцієнт тиску в присутності іонів лужного металу. Щоб не зв'язуватися з теорією, ми постулюємо, що має місце наступний процес. У зоні розчинення температура і тиск обираються так, що галій-вмісний вихідний матеріал розчиняється і азот-вмісний розчин є недонасиченим відносно галій-вмісного нітриду. В зоні кристалізації температура і тиск обираються так, що розчин, хоча він і містить приблизно ту ж концентрацію галію, що й у зоні розчинення, є перенасиченим відносно галій-вмісного нітриду. Тому відбувається кристалізація галій-вмісного нітриду на зародку кристалізації. Це показано на Фіг.15. За рахунок, наприклад, градієнта температури, градієнта тиску, різного хімічного чи фізичного характеру розчиненого вихідного матеріалу і кристалізованого продукту і т. д., галій переноситься в розчиненому вигляді із зони розчинення в зону кристалізації. В даному винаході це називається "хімічним транспортом" галій-вмісного нітриду в надкритичному розчині. Постулюється, що розчиною формою галію є комплексна сполука галію, з атомом Ga в центрі координації, оточеним лігандами, такими як молекули NH_3 чи їх похідні, такі як NH_2^- , NH_2^{2-} і т. Інш.

Ця теорія може бути застосована також до усіх галій-вмісних нітридів, таких як AlGaIn , InGaIn , AlInGaIn , а також GaIn . (Наведені формули вказують лише компоненти нітридів. Вони не вказують їх відносної кількості). У випадку нітридів, відмінних від нітриду галію алюмінію і/або індію, вони також повинні бути присутніми в розчиненому вигляді у надкритичному розчині.

У рекомендованому варіанті виконання винаходу галій-вмісний вихідний матеріал розчиняють щонайменше у дві стадії. У цьому варіанті виконання галій-вмісний вихідний матеріал звичайно складається з двох видів початкового матеріалу, які відрізняються за розчинністю. Відмінність у розчинності можна забезпечити хімічним (наприклад, шляхом вибору двох різних хімічних сполук) або фізичним способом (наприклад, шляхом вибору двох форм однієї й тієї ж сполуки, що мають, наприклад, різні площі поверхні, такі як монокристалічний порошок і великі кристали) . У рекомендованому варіанті виконання галій-вмісний вихідний матеріал містить дві різні хімічні сполуки, такі як металічний галій і нітрид галію, які розчиняються з різною швидкістю. На першій стадії розчинення перший компонент галій-вмісного вихідного матеріалу розчиняється по суті повністю при температурі розчинення і тиску розчинення в зоні розчинення. Температуру розчинення і тиск розчинення, які можна встановлювати лише в зоні розчинення або краще в усьому контейнері, обирають так, що другий компонент галій-вмісного вихідного матеріалу і зародок (зародки) кристалізації залишаються по суті нерозчиненими. Ця перша стадія розчинення призводить до одержання ненасиченого або, в крайньому разі, насиченого розчину (краще ненасиченого розчину) відносно галій-вмісного нітриду. Наприклад, температура розчинення може становити від 100 до 350°C , краще від 150 до 300°C . Тиск розчинення може становити від $0,1$ до 5 кбар , краще від $0,1$ до 3 кбар .

Потім у зоні кристалізації створюють умови з другою температурою і другим тиском, так що одержують перенасичення відносно галій-вмісного нітриду, і відбувається кристалізація галій-вмісного нітриду принаймні на одному зародку кристалізації. Одночасно в зоні розчинення створюють умови з першою температурою і першим тиском (рекомендується, щоб він дорівнював другому тиску), так що тепер розчинятиметься другий компонент галій-вмісного нітриду (друга стадія розчинення). Як вказувалося вище, друга температура вища за першу температуру і/або другий тиск нижчий за перший тиск, так що при кристалізації використовується перевага від'ємного температурного коефіцієнта розчинності і/або додатного коефіцієнта тиску розчинності. Рекомендується, щоб перша температура була вищою за температуру розчинення. Під час другої стадії розчинення і стадії кристалізації система повинна перебувати у стаціонарному стані, так що концентрація галію у надкритичному розчині залишається по суті постійною, тобто приблизно така ж кількість галію повинна розчинятися в одиницю часу, скільки кристалізується за ту ж одиницю часу. Це забезпечує вирощування

кристалів галій-вмісного нітриду особливо високої якості й великого розміру.

Типовими тисками на стадії кристалізації і другій стадії розчинення є тиски в діапазоні від 1 до 10 кбар, краще від 1 до 5,5 кбар, або найкраще від 1,5 до 3 кбар. Температура звичайно лежить в діапазоні від 100 до 800°C, краще від 300 до 600°C, або найкраще від 400 до 550°C. Різниця температур повинна становити щонайменше 1°C, краще від 5 до 150°C. Як вказувалося вище, різницею температур між зоною розчинення і зоною кристалізації необхідно керувати для забезпечення хімічного транспорту в надкритичному розчині, який відбувається за рахунок конвекції.

У способі, описаному у винаході, кристалізація повинна відбуватися вибірково на зародку кристалізації, а не на стінці контейнера. Тому рівнем перенасичення відносно галій-вмісного нітриду необхідно керувати, так щоб він був нижче рівня самодовільної кристалізації, де кристалізація відбувається на стінці автоклаву і/або відбувається неорієнтований ріст на зародку. Цього можна досягти шляхом регулювання швидкості хімічного транспорту і/або температури кристалізації і/або тиску кристалізації. Хімічний транспорт пов'язаний зі швидкістю конвективного потоку із зони розчинення в зону кристалізації, якою можна керувати за допомогою різниці температур між зоною розчинення і зоною кристалізації, розміру отвору (отворів) перегородки (перегородок) між зоною розчинення і зоною кристалізації і т. інш.

Проведені випробування показали, що кращий одержаний об'ємний монокристалічний нітрид галію має густину дислокацій близько $10^4/\text{см}^2$ і одночасно повну ширину на половині висоти кривої качання рентгенівського променя від площини (0002) менше 60 дугових секунд. Ці кристали мають необхідні для оптичних напівпровідникових приладів якості та довговічність. Галій-вмісний нітрид, згідно з даним винаходом, звичайно має структуру вюртциту.

Вихідний матеріал для використання в даному винаході можна одержувати також з використанням способу, аналогічного вказаному вище. Спосіб складається з таких стадій:

1) подачі галій-вмісного вихідного матеріалу, компонента, що містить лужний метал, принаймні одного зародку кристалізації та азот-вмісного розчинника у один контейнер, що має принаймні одну зону;

2) подальшого переведення азот-вмісного розчинника у надкритичний стан;

3) подальшого часткового розчинення галій-вмісного вихідного матеріалу (такого як металічні галій чи алюміній чи індій, краще металічний галій) при температурі розчинення і при тиску розчинення, за рахунок чого галій-вмісний вихідний матеріал по суті повністю розчиняється, а зародок кристалізації залишається по суті нерозчинним, так що одержують ненасичений розчин відносно галій-вмісного нітриду і

4) подальшого встановлення умов принаймні в частині контейнера з другою температурою і другим тиском, так що одержують перенасичення відносно галій-вмісного нітриду і відбувається кристалізація галій-вмісного нітриду принаймні на одному зародку кристалізації; при цьому друга температура вища за температуру розчинення.

До цього варіанту виконання винаходу можуть бути застосовані коментарі, наведені вище відносно окремих компонентів, параметрів процесу і т. д. На стадії кристалізації в даному варіанті виконання перевагу віддають встановленню умов у всьому контейнері з другою температурою і другим тиском.

Галій-вмісний нітрид проявляє хорошу розчинність у надкритичному азот-вмісному розчиннику (наприклад, аміаку) за умови, що в нього введені лужні метали чи їх сполуки. На фіг.1 показана розчинність галій-вмісного нітриду в надкритичному розчині в залежності від тиску при температурах 400 і 500°C, при цьому розчинність задана молярним процентним співвідношенням: $S_m = \text{GaN(розчинений)} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3) \text{ } 100\%$. В даному випадку розчинником є надкритичний аміак, що містить KNH_2 у молярному відношенні $x = \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$, рівному 0,07. У цьому випадку S_m повинна бути плавною функцією лише трьох параметрів: температури, тиску і молярного відношення мінералізатора (тобто $S_m = S_m(T, p, x)$). Малі зміни S_m можна виразити формулою:

$$\Delta S_m \approx \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_{p,x} \Delta T + \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_{T,x} \Delta p + \left(\frac{\partial S_m}{\partial x} \right)_{T,p} \Delta x,$$

де частинні похідні (наприклад, $(\frac{\partial S_m}{\partial T})_{p,x}$) визначають поведінку S_m при зміні її параметрів (наприклад, $(\frac{\partial S_m}{\partial T})_{p,x}$). В даному описі частинні похідні називаються коефіцієнтами (наприклад, dS_m/dT є температурним коефіцієнтом розчинності чи температурним коефіцієнтом).

Графік на Фіг.1 показує, що розчинність збільшується з тиском і зменшується з температурою, що означає, що вона має від'ємний температурний коефіцієнт і додатний коефіцієнт тиску. Ці особливості дозволяють одержувати об'ємний монокристалічний галій-вмісний нітрид шляхом розчинення в умовах більшої розчинності і кристалізації в умовах меншої розчинності. Зокрема, від'ємний температурний коефіцієнт означає, що за наявності градієнта температури хімічний транспорт галію¹ у розчиненому вигляді може відбуватися із зони розчинення, яка має меншу температуру, в зону кристалізації, яка має вищу температуру.

Процес, описаний у винаході, забезпечує вирощування кристалів об'ємного монокристалічного галій-вмісного нітриду на зародку кристалізації і призводить, зокрема, до формування стехіометричного галій-вмісного нітриду, що одержується у вигляді об'ємного монокристалічного шару, вирощеного на зародку кристалізації галій-вмісного нітриду. Оскільки такий монокристал одержують у надкритичному розчині, який містить іони лужних металів, то він може містити лужні метали в кількості більше 0,1 млн¹. Оскільки бажано підтримувати чисто лужний характер надкритичного розчину, головним чином, для запобігання корозії пристрою, галогеніди краще навмисно не вводити у розчинник. Процес, описаний у винаході, може також забезпечувати одержання кристалу об'ємного монокристалічного галій-вмісного нітриду, в якому частина галію, наприклад, від 5 до 50 мол.%, може бути заміщена алюмінієм і/або індієм. Крім того, кристал об'ємного монокристалічного галій-вмісного нітриду може бути легований донорною і/або акцепторною і/або магнітною домішками. Ці легувальні домішки можуть змінювати оптичні, електричні і магнітні властивості кристалу галій-вмісного нітриду. Що стосується інших фізичних властивостей, то кристал об'ємного монокристалічного галій-вмісного нітриду може мати густину дислокацій менше $10^6/\text{см}^2$, краще менше $10^5/\text{см}^2$ і найкраще менше $10^4/\text{см}^2$. Між іншим, повна ширина на половині висоти кривої качання рентгенівського променя від площини (0002) може бути менше 600 дугових секунд, краще менше 300 дугових секунд і найкраще менше 60 дугових секунд. Кращий одержаний об'ємний монокристалічний галій-вмісний нітрид може мати густину дислокацій менше $10^4/\text{см}^2$ і одночасно повну ширину на половині висоти кривої качання рентгенівського променя від площини (0002) менше 60 дугових секунд.

За рахунок хорошої якості кристалу, одержані кристали галій-вмісного нітриду, згідно з даним винаходом, можна використовувати як матеріал підкладки для оптоелектронних напівпровідникових приладів на базі нітридів, наприклад, для лазерних діодів.

Наступні приклади призначені для ілюстрації винаходу і не повинні розглядатися як вичерпні.

Приклади

Густину дислокацій можна вимірювати за допомогою так званого методу EPD (густина травлених ямок) і подальшої оцінки за допомогою мікроскопа.

Повну ширину на половині висоти кривої качання рентгенівського променя можна визначати за допомогою аналізу дифракції рентгенівського променя.

Оскільки неможливо безпосередньо виміряти температуру в автоклаві, коли в ньому створені надкритичні умови, то температуру в автоклаві оцінювали за допомогою наступного методу. Ззовні -автоклаву розміщують термопари поблизу зони розчинення і зони кристалізації. Для калібрування додаткові термопари вводять всередину порожнього автоклаву в зону розчинення і зону кристалізації. Потім порожній автоклав нагрівають ступінчасто до різних температур і вимірюють значення температур термопар всередині автоклаву та ззовні автоклаву і зводять їх у таблицю. Наприклад, якщо у порожньому автоклаві температура зони кристалізації визначається рівною 500°C, а температура зони розчинення рівною 400°C, то температури, виміряні за допомогою зовнішніх термопар становитимуть 480 і 395°C відповідно. Тому приймається, що при надкритичних умовах температури зон кристалізації і розчинення дорівнюють 500 і 400 °C, коли за допомогою зовнішніх термопар вимірюють температури 480 і 395 °C. Насправді ж різниця температур між двома зонами може бути нижчою внаслідок ефективного переносу тепла через надкритичний розчин.

Приклад 1

Два тиглі помістили в автоклав високого тиску, що мав об'єм 10,9 см³. Автоклав було виготовлено за відомою конструкцією [H. Jacobs, D. Schmidt, Current Topics in Materials Science, vol. 8, ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1981), 381]. Один з тиглів містив 0,4г нітриду галію у вигляді пластинок товщиною 0,1мм, виготовлених методом HPVE, в ролі вихідного матеріалу, у той час як другий тигель містив зародок нітриду галію подвійної товщини і вагою 0,1г. Зародок також одержано методом HPVE. Потім помістили в автоклав 0,72г металічного калію з чистотою 4N, наповнили автоклав 4,81г аміаку і потім закрили. Автоклав помістили у піч і нагріли до температури 400°C. Тиск в автоклаві складав 2кбар. Після 8 днів температуру підвищили до 500°C, у той час як тиск утримували на рівні 2кбар, і за цих умов автоклав витримували ще 8 днів (фіг.2). В результаті цього процесу, у якому стадії розчинення і кристалізації були розділені в часі, вихідний матеріал було повністю розчинено, а рекристалізація нітриду галію відбулася у вигляді шару на частково розчиненому зародку. Двобічні монокристалічні шари мали товщину близько 0,4 мм.

Приклад 2

Два тиглі помістили у вказаний вище автоклав високого тиску, що мав об'єм 10,9см³. Один з тиглів містив 0,44г нітриду галію у вигляді пластинок товщиною 0,1мм, виготовлених методом HPVE, в ролі вихідного матеріалу, у той час як другий тигель містив зародок нітриду галію подвійної товщини і вагою 0,1г, також одержаний за допомогою методу HPVE. Потім помістили в автоклав 0,82г металічного калію з чистотою 4N, наповнили автоклав 5,43г аміаку і потім закрили. Автоклав помістили у піч і нагріли до температури 500 °C. Тиск в автоклаві складав 3,5кбар. Після 2 днів тиск понизили до 2кбар, у той час як температуру утримували на рівні 500°C, і за цих умов автоклав витримували ще 4 дні (Фіг.3). В результаті цього процесу вихідний матеріал було повністю розчинено, а рекристалізація нітриду галію відбулася у вигляді шару на частково розчиненому зародку. Двобічні монокристалічні шари мали товщину близько 0,25мм.

Приклад 3

Два тиглі помістили у вказаний вище автоклав високого тиску, що мав об'єм 10,9см³. Один з тиглів містив 0,3г вихідного матеріалу у вигляді металічного галію з чистотою 6N, у той час як другий тигель містив зародок нітриду галію вагою 0,1г, одержаний за допомогою методу HPVE. Потім в автоклав помістили 0,6 г металічного калію з чистотою 4N, заповнили автоклав 4 г аміаку і потім закрили. Автоклав помістили в піч і нагріли до температури 200°C. Через 2 дні температуру підвищили до 500°C, у той час як тиск утримували на рівні 2кбар, і за таких умов автоклав витримували ще 4 дні (Фіг.4). В результаті цього процесу вихідний матеріал було повністю розчинено і відбулася кристалізація нітриду галію на зародку. Двобічні монокристалічні шари мали товщину близько 0,3мм.

Приклад 4

Цей приклад є прикладом способу, в якому стадії розчинення і кристалізації здійснюються одночасно (процес рекристалізації). У цьому й усіх подальших прикладах використовують пристрій, який схематично зображено на Фіг.9 і Фіг.10. Основним блоком пристрою є автоклав 1, який у цьому прикладі має об'єм 35,6см³. Автоклав 1 містить розділювальний пристрій 2, який забезпечує хімічний транспорт розчинника у надкритичному розчині всередині автоклаву 1. З цією метою автоклав 1 поміщено в камеру 3 комплексу з двох печей 4, оснащених нагрівальними пристроями 5 і охолоджувальним пристроєм 6. Автоклав 1 закріплено у бажаному положенні відносно печей 4 за допомогою блокувального пристрою 7 гвинтового типу. Печі 4 встановлені на станині 8 і закріплені за допомогою сталевих стрічок 9, намотаних навколо печей 4 і станини 8. Станину 8 разом з комплектом печей 4 встановлено з можливістю повороту на основі 10 і закріплено в бажаному кутовому положенні за допомогою пальцевого замка 11. В автоклаві 1, поміщеному в комплект печей 4, відбувається конвективний потік надкритичного розчину, який визначається розділювальним пристроєм 2. Розділювальний пристрій 2 виконано у вигляді горизонтальної перегородки 12, що має периферійні отвори. Перегородка 12 відділяє зону розчинення 13 від зони кристалізації 14 в автоклаві 1 і забезпечує, разом з регульованим кутом нахилу автоклаву 1, керування швидкістю й типом конвективного потоку. Рівнем температури окремих зон в автоклаві 1 керують за допомогою системи керування 15, яка керує печами 4. В автоклаві 1 зона розчинення 13 збігається з зоною низької температури комплексу печей 4 і розташована над горизонтальною перегородкою 12 і вихідний матеріал 16 поміщають у цю зону 13. З іншого боку, зона кристалізації 14 збігається із зоною високої температури комплексу печей 4 і розташована нижче горизонтальної перегородки 12. Зародок кристалізації 17 встановлюють у цій зоні 14. Місце встановлення зародку кристалізації 17 знаходиться нижче місця перетину

висхідного й спадного конвективних потоків.'

Нітрид галію в кількості 0,3г, одержаний за допомогою методу HPVE, помістили у вказаний вище автоклав високого тиску, встановлений у горизонтальному положенні. Цей нітрид галію мав форму пластин товщиною близько 0,2мм і був розподілений (приблизно рівномірно) однаковими порціями в зоні розчинення 13 і зоні кристалізації 14. Порція, поміщена в зоні розчинення 13, відігравала роль вихідного матеріалу, у той час як порція, поміщена в зоні кристалізації 14, відігравала роль зародків кристалізації. Було додано також металічний калій з чистотою 4N у кількості 2,4г. Потім автоклав 1 заповнили 15,9г аміаку (5N), закрили, помістили в комплект печей 4 і нагріли до температури 450 °С. Тиск всередині автоклаву 1 становив приблизно 2кбар. Під час цієї стадії, яка тривала 1 день, в обох зонах відбувалося часткове розчинення нітриду галію. Потім температуру зони кристалізації 14 підвищили до 500 °С, у той час як температуру зони розчинення 13 понизили до 400 °С, і за таких умов автоклав 1 витримували ще 6 днів (Фіг.5). Кінцевим результатом такого процесу було часткове розчинення вихідного матеріалу в зоні розчинення 13 і кристалізація нітриду галію на зародках з нітриду галію в зоні кристалізації 14.

Приклад 5

У вказаний вище автоклав 1 високого тиску, що мав об'єм 35,6см³, завантажили вихідний матеріал у вигляді таблетки спеченого нітриду галію вагою 3,0г (у зону розчинення 13), два зародки з нітриду галію, які були одержані методом HPVE і мали форму пластин товщиною 0,4мм і загальною вагою 0,1г (у зону кристалізації 14), а також металічний калій з чистотою 4N у кількості 2,4г. Потім автоклав 1 заповнили 15,9г аміаку (5N) і закрили. Після цього автоклав 1 помістили в комплект печей 4 і нагріли до температури 450 °С. Тиск всередині автоклаву 1 становив приблизно 2кбар. Після повного дня витримки температуру зони кристалізації 14 підвищили до 480 °С, у той час як температуру зони розчинення 13 понизили до 420 °С, і за таких умов автоклав 1 витримували ще 6 днів (Фіг.6). Кінцевим результатом такого процесу було часткове розчинення вихідного матеріалу в зоні розчинення 13 і кристалізація нітриду галію на зародках в зоні кристалізації 14. Двобічні монокристалічні шари мали загальну товщину близько 0,2мм.

Приклад 6

У вказаний вище автоклав 1 високого тиску, що мав об'єм 35,6см³ (див. Фіг.9), завантажили 1,6г вихідного матеріалу у вигляді нітриду галію, який був одержаний методом HPVE і мав форму пластин з товщиною близько 0,2мм (у зону розчинення 13), три зародки з нітриду галію товщиною близько 0,35мм і загальною вагою 0,8г, одержаних також методом HPVE (у зону кристалізації 14), а також 3,56 г металічного калію з чистотою 4N. Потім автоклав 1 заповнили 14,5г аміаку (5N) і закрили. Після цього автоклав 1 помістили в комплект печей 4 і нагріли до температури 425 °С. Тиск всередині автоклаву 1 становив приблизно 1,5кбар. Після повного дня витримки температуру зони кристалізації 14 підвищили до 450 °С, у той час як температуру зони розчинення 13 понизили до 400 °С, і за таких умов автоклав 1 витримували ще 8 днів (Фіг.7). Після завершення процесу було встановлено часткове розчинення вихідного матеріалу в зоні розчинення 13 і кристалізація нітриду галію на зародках з нітриду галію, одержаних методом HPVE, у зоні кристалізації 14. Двобічні монокристалічні шари мали загальну товщину близько 0,15мм.

Приклад 7

У вказаний вище автоклав 1 високого тиску, що мав об'єм 35,6см³ (див. Фіг.9), завантажили в зону 13 розчинення 2г вихідного матеріалу у вигляді нітриду галію, який був одержаний методом HPVE і мав форму пластин з товщиною близько 0,2мм, 0,47г металічного калію з чистотою 4N, а в зону кристалізації 14 три зародки з нітриду галію товщиною близько 0,3мм і загальною вагою 0,3г, одержаних також методом HPVE. Потім автоклав 1 заповнили 16,5г аміаку (5N) і закрили. Після цього автоклав 1 помістили в комплект печей 4 і нагріли до температури 500 °С. Тиск всередині автоклаву 1 становив приблизно 3 кбар. Після повного дня витримки температуру зони кристалізації 14 підвищили до 550 °С, у той час як температуру зони розчинення 13 понизили до 450 °С, і за таких умов автоклав 1 витримували ще 8 днів (Фіг.8). Після завершення процесу було встановлено часткове розчинення вихідного матеріалу в зоні розчинення 13 і кристалізація нітриду галію на зародках у зоні кристалізації 14. Двобічні монокристалічні шари мали загальну товщину близько 0,4мм.

Приклад 8

1,0г нітриду галію, одержаного методом HPVE, завантажили в зону розчинення 13 автоклаву 1 високого тиску, що мав об'єм 35,6см³. У зону кристалізації 14 автоклаву помістили зародок з нітриду галію, що мав товщину 100 мкм і площу поверхні 2,5см², одержаний методом HPVE. Потім в автоклав завантажили 1,2г металічного калію з чистотою 6N і 2,2 г металічного калію з чистотою 4N. Потім автоклав 1 заповнили 15,9 г аміаку (5N), закрили, помістили в комплект печей 4 і нагріли до температури 200 °С. Після 3 днів, протягом яких металічний калій був розчинений у надкритичному розчині, температуру підвищили до 450 °С, що призвело до встановлення тиску близько 2,3кбар. На наступний день температуру зони кристалізації підвищили до 500 °С, у той час як температуру зони розчинення понизили до 370 °С, і за таких умов автоклав 1 витримували ще 20 днів (Фіг.11). Кінцевим результатом цього процесу було часткове розчинення матеріалу в зоні розчинення 13 і ріст нітриду галію на зародку нітриду галію в зоні кристалізації 14. Було одержано кристал нітриду галію, що мав повну товщину 350мкм у вигляді двобічних монокристалічних шарів.

Приклад 9

3,0г нітриду галію у вигляді таблетки спеченого нітриду галію помістили в зону розчинення 13 автоклаву 1 високого тиску, що мав об'єм 35,6см³ (див. Фіг.9). У зону кристалізації 14 автоклаву помістили зародок кристалізації з нітриду галію, що мав товщину 120мкм і площу поверхні 2,2см², одержаний методом HPVE. Потім в автоклав завантажили 2,3г металічного калію з чистотою 4N. Потім автоклав 1 заповнили 15,9г аміаку (5N), закрили, помістили в комплект печей 4 і нагріли до температури 250 °С з метою часткового розчинення таблетки спеченого нітриду галію і одержання попереднього насичення надкритичного розчину галієм у розчиненому вигляді. Після 2 днів, температуру зони кристалізації 14 підвищили до 500 °С, у той час як температуру зони розчинення понизили до 420 °С, і за таких умов автоклав 1 витримували ще 20 днів (Фіг.12). Результатом цього процесу було часткове розчинення матеріалу в зоні розчинення 13 і ріст нітриду галію на зародку нітриду галію в зоні кристалізації 14. Було одержано кристал нітриду галію, що мав повну товщину 500мкм у вигляді двобічних

монокристалічних шарів.

Приклад 10

0,5г пластина нітриду галію, що мали середню товщину близько 120мкм, одержаних методом HPVE, помістили в зону розчинення 13 автоклаву 1 високого тиску, що мав об'єм 35,6см³. У зону кристалізації 14 автоклаву помістили 3 зародки кристалізації з нітриду галію, одержаних методом HPVE. Зародки кристалізації мали товщину близько 120мкм і повну площу поверхні 1,5см². Потім в автоклав завантажили 0,41г металічного літію з чистотою 3N. Потім автоклав 1 заповнили 14,4г аміаку (5N), закрили, помістили в комплект печей 4 і нагріли, так що температура зони кристалізації 14 досягла 550°C, а температура зони розчинення 13 досягла 450°C. В результаті в автоклаві встановився тиск близько 2,6кбар. За таких умов автоклав 1 витримували ще 8 днів (Фіг.13). Результатом цього процесу було часткове розчинення матеріалу в зоні розчинення 13 і ріст нітриду галію на зародку нітриду галію в зоні кристалізації 14. Одержані кристали нітриду галію мали товщину 4 0 мкм у вигляді двобічних монокристалічних шарів.

Приклад 11

0,5г нітриду галію, що мав середню товщину близько 120мкм, одержаного методом HPVE, помістили в зону розчинення 13 автоклаву 1 високого тиску, що мав об'єм 35,6см³. У зону кристалізації 14 автоклаву помістили 3 зародки кристалізації з нітриду галію, одержаних методом HPVE. Зародки кристалізації мали товщину 120мкм і повну площу поверхні 1,5см². Потім в автоклав завантажили 0,071г металічного галію з чистотою 6N і 1,4г металічного натрію з чистотою 3N. Потім автоклав 1 заповнили 14,5 г аміаку (5N), закрили, помістили в комплект печей 4 і нагріли до температури 200°C. Після 1 дня, протягом якого металічний галій був розчинений у надкритичному розчині, автоклав нагріли, так що температура в зоні кристалізації підвищилась до 500°C, у той час як температура в зоні розчинення підвищилась до 400 °C. В результаті в автоклаві встановився тиск близько 2,3кбар. За таких умов автоклав 1 витримували ще 8 днів (Фіг.14). Результатом цього процесу було часткове розчинення матеріалу в зоні розчинення 13 і ріст нітриду галію на зародках нітриду галію в зоні кристалізації 14. Одержані кристали нітриду галію мали повну товщину 4 00мкм у вигляді двобічних монокристалічних шарів.

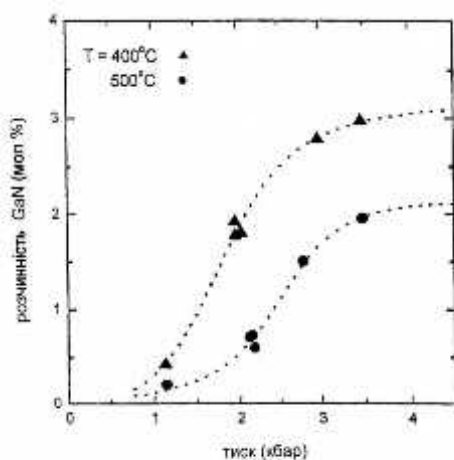
Приклад 12

0,5г нітриду галію, що мав середню товщину близько 120мкм, одержаного методом HPVE, помістили в зону розчинення 13 автоклаву 1 високого тиску, що , мав об'єм 35,6см³. У зону кристалізації 14 автоклаву помістили 3 зародки кристалізації з нітриду галію, одержаних методом HPVE. Зародки кристалізації мали товщину 120мкм і повну площу поверхні 1,5см². Потім в автоклав завантажили 0,20г аміду галію і 1,4 г металічного натрію з чистотою 3N. Потім автоклав 1, заповнили 14,6г аміаку (5N), закрили, помістили в комплект печей 4 і нагріли до температури 200°C. Після 1 дня, протягом якого амід галію був розчинений у надкритичному розчині, автоклав 1 нагріли, так що температура в зоні кристалізації підвищилась до 500°C, у той час як температура в зоні розчинення підвищилась до 400°C. В результаті в автоклаві встановився тиск близько 2,3кбар. За таких умов автоклав 1 витримували ще 8 днів (див. також Фіг.14). Результатом цього процесу було часткове розчинення матеріалу в зоні розчинення 13 і ріст нітриду галію на зародках нітриду галію в зоні кристалізації 14. Одержані кристали нітриду галію мали повну товщину 4 90 мкм у вигляді двобічних монокристалічних шарів.

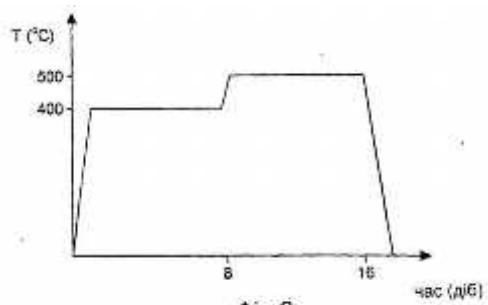
Приклад 13

Один тигель помістили у вказаний вище автоклав 1 високого тиску, що мав об'єм 10,9см³. Тигель містив 0,3г вихідного матеріалу у вигляді металічного галію з чистотою 6N. Всередині автоклаву були підвишені також 3 зародки нітриду галію, що мали товщину близько 0,5мм і загальну масу близько 0,2г, всі одержані методом HPVE. Потім в автоклав помістили 0,5г металічного натрію з чистотою 3N, автоклав заповнили 5,9г аміаку і закрили. Автоклав помістили в піч і нагріли до температури 200°C, при цьому встановився тиск близько 2,5кбар. Після 1 дня температуру підвищили до 500°C, при цьому тиск підвищився до 5кбар, і за таких умов автоклав витримували ще 2 дні (Фіг.16) . В результаті цього процесу вихідний матеріал був повністю розчинений і відбулася кристалізація нітриду галію на зародку. Середня товщина вирощеного з двох боків монокристалічного шару нітриду галію становила близько 0,14мм. Повна ширина на половині висоти кривої качання рентгенівського променя від площини (0002) на боці, що закінчувався галієм, становила 43 дугові секунди, у той час як на боці, що закінчувався азотом - 927 дугових секунд.

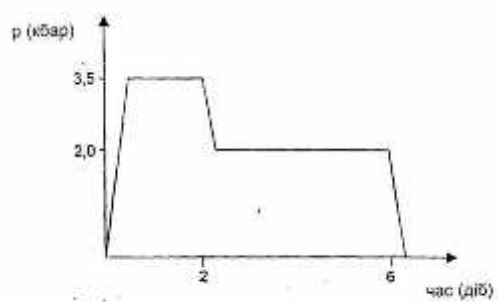
Шари монокристалічного нітриду галію мали структуру вюртциту, як і в усіх інших прикладах.



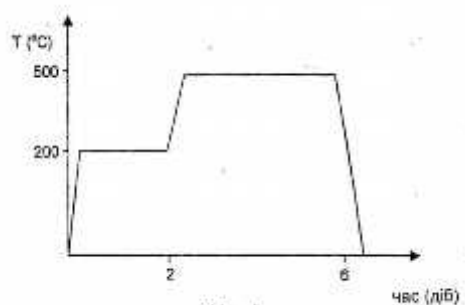
Фіг. 1



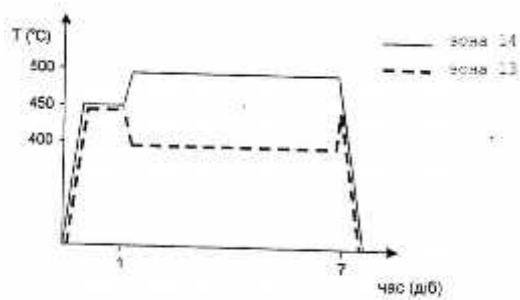
Фиг. 2



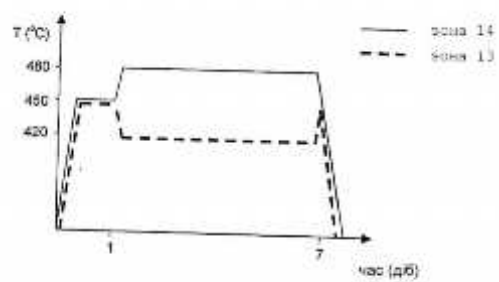
Фиг. 3



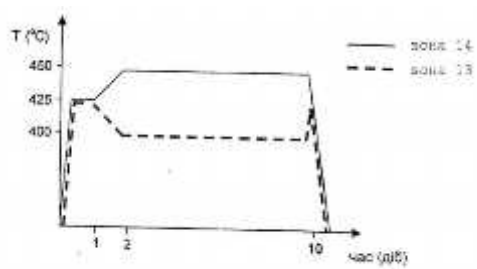
Фиг. 4



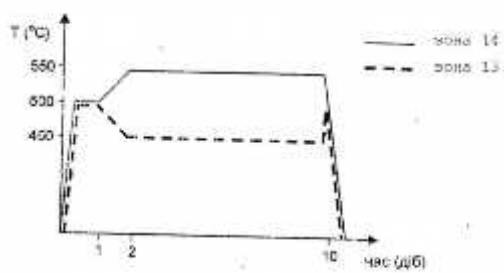
Фиг. 5



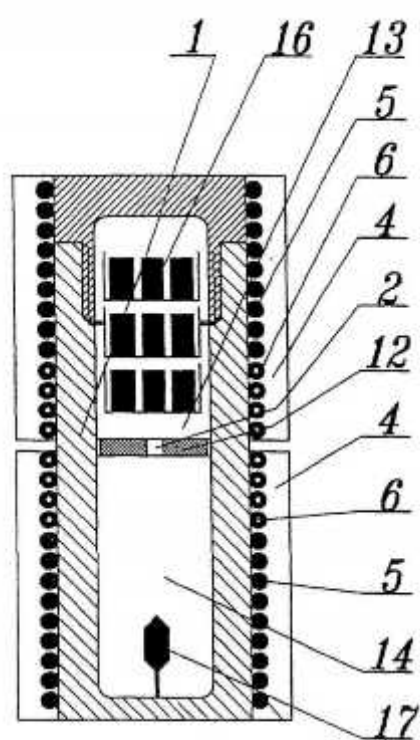
Фиг. 6



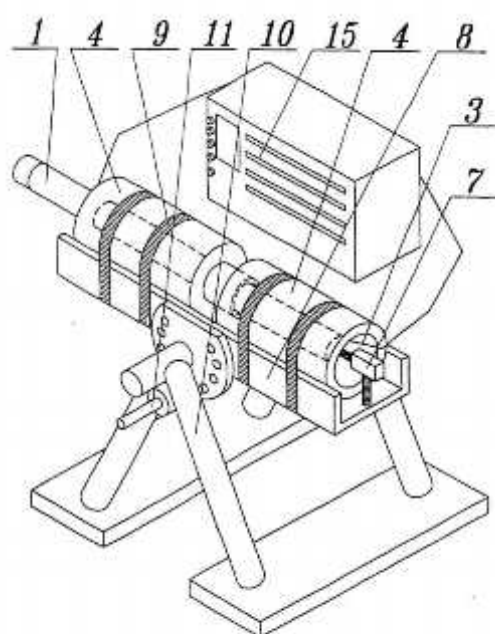
Фиг. 7



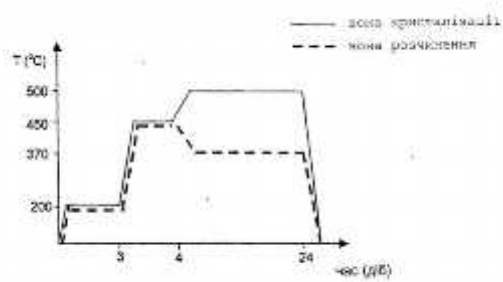
Фиг. 8



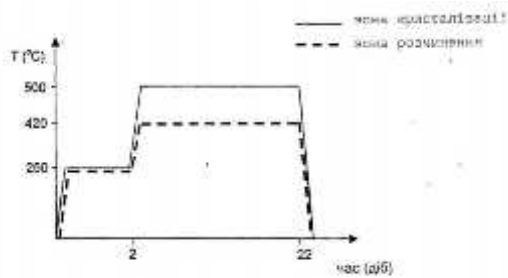
Фиг. 9



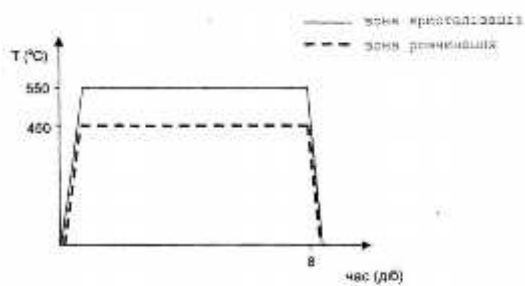
Фиг. 10



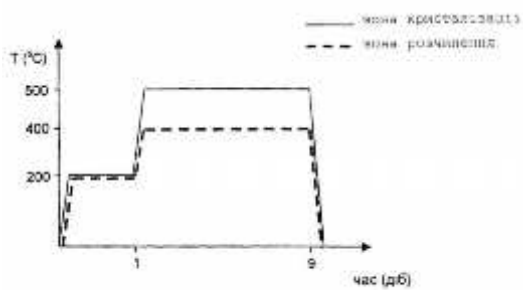
Фиг. 11



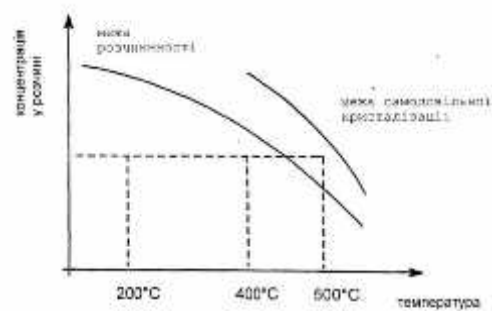
Фиг. 12



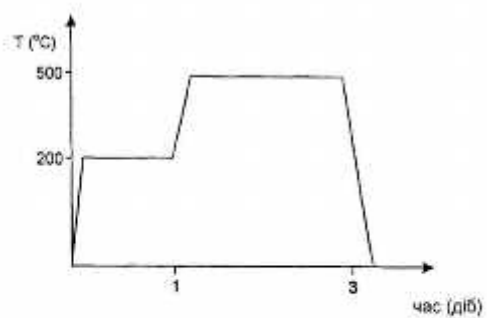
Фиг. 13



Фиг. 14



Фіг. 15



Фіг. 15