

На правах рукописи
УДК: 538.911

Мынбаева Марина Гелиевна

**ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТЫХ И
ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПРИ
ПРИЛОЖЕНИИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

Специальность: 01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург
2020 г.

Работа выполнена на факультете лазерной фотоники и оптоэлектроники федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» и в лаборатории физики полупроводниковых приборов федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук».

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор, декан факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Романов Алексей Евгеньевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой микро- и наноэлектроники федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Лучинин Виктор Викторович

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Приходько Александр Владимирович

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории механики наноматериалов и теории дефектов федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем машиноведения Российской академии наук»

Шейнерман Александр Григорьевич

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет имени Ж.И. Алферова Российской академии наук»

Защита состоится 29 декабря 2020 г. в 15.00 часов на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.069.02, созданного на базе Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Национального исследовательского университета ИТМО, по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 3, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, (191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 5) и на сайте университета по адресу: https://dissert.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta_000000652.html

Автореферат разослан « » сентября 2020 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Анисимова Надежда Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одной из актуальных задач физики конденсированного состояния является изучение самоорганизованных структурных изменений в твердом теле, под которыми следует понимать пространственное упорядочение субструктур под влиянием внутренних факторов или стимулирующих внешних воздействий.

Для обеспечения требуемых свойств материалов, используемых при создании современных твердотельных приборов и устройств, применяются различные методы обработки кристаллических твёрдых тел, включая электрохимические методы травления и осаждения, отжиги, ионно-плазменную обработку и т. п. Зачастую эти методы направлены на количественное изменение тех или иных параметров материалов, однако не преследуют цели изменения их функционального назначения. В случаях, когда те же традиционные процедуры применяются к тем же материалам, но находящимся в метастабильном состоянии, определяемом, например, наличием преднамеренно сформированных пористых фаз в их объёме, либо поверхностных фаз, они проявляют себя как внешние воздействия, приводящие к самоорганизации в системе субструктур, входящих в такие двухфазные системы. Изучение поведения конденсированных систем при удалении от термодинамического равновесия представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку открывает принципиально новые возможности как для улучшения функциональных свойств существующих материалов, так и для создания материалов с новыми функциональными свойствами.

Особый класс твердотельных двухфазных систем представляют пористые материалы, получаемые в результате электрохимической обработки (анодизации) полупроводников. Функциональные свойства пористых структур определяются размерно-геометрическими характеристиками — объёмом порового пространства и геометрией пор, а также свойствами кристаллической матрицы. В настоящее время наиболее изученным является пористый кремний (Si), который уже применяется в современных сенсорных и мембранных устройствах, в наноэлектронике, фотонике и биоинженерии. Пористые материалы на основе бинарных полупроводниковых соединений, например, карбида кремния (SiC) и нитрида галлия (GaN), пока не нашли такого широкого практического использования. Причина этого отчасти заключается в недостатке знаний о механизмах формирования и эволюции их структуры при внешнем воздействии и в отсутствии прогностических оценок стабильности их свойств в условиях конкретных применений, а главным образом – в отсутствии методик формирования пористых материалов на основе монокристаллов с размерами, актуальными для практических разработок.

Важно, что пористые материалы и материалы с самоорганизованной субструктурой действительно демонстрируют свойства, которые могут быть использованы на практике. Например, применение пластин SiC и GaN со сформированными в их объёме пористыми субструктурами в качестве подложек—«темплейтов» позволяет существенно снизить дефектность выращиваемых на них гетеро— и гомоэпитаксиальных слоёв GaN и SiC за счёт эффективного взаимодействия между дефектами (дислокациями), изначально присутствовавшими в монокристаллическом объёме подложек, и преднамеренно введёнными порами. Другое практически важное направление использования самоорганизованных пористых субструктур относится к биоинженерии. Например, на основе пористого SiC и монокристаллического Si возможно получение иерархической (т.е. упорядоченной на нескольких структурных уровнях) структуры, представляющей собой трехмерные каркасы из карбида кремния с двумерным графеновым покрытием, или самоорганизованные кремниевые структуры, покрытые слоем углерода. Применение таких твердотельных объектов перспективно в области биомедицинских технологий.

Вышесказанное определяет актуальность исследования методов получения пористых SiC и GaN и других материалов с самоорганизованной субструктурой, а также всестороннего изучения их физических свойств.

Целью работы являлось определение закономерностей формирования упорядоченных пористых материалов и структур пониженной размерности на основе SiC, GaN и Si в условиях электрохимической обработки (анодизации) и приложения внешних воздействий, а также определение механизмов формирования самоотделяющихся пластин объемного GaN большой площади, выращенных хлорид-гидридным методом с участием жидкой фазы (расплава галлия), самоорганизующейся на поверхности подложки из нитридной керамики (BN).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи исследования**:

1. Проанализировать механизмы формирования слоев пористых материалов с самоорганизованной структурой на основе кристаллических GaN и SiC. Определить термодинамические границы стабильности структуры и фазового состава полученных пористых материалов в условиях внешних воздействий. На основе установленных закономерностей получения упорядоченных пористых структур разработать методики получения материалов с различными геометриями порового пространства и кристаллического каркаса, а также определить условия для получения углеродных структур пониженной размерности на основе пористого карбида кремния и монокристаллов кремния при приложении внешних воздействий.

2. Определить механизмы диффузии примесей в пористом карбиде кремния и механизмы огрубления его структуры под действием температур диффузионных отжигов для установления оптимальных условий проведения легирования его монокристаллического каркаса. Провести расчёты, учитывающие вклад процессов диффузии и кластеризации вакансий при образовании пористых структур, и при проведении диффузии примесей Er, Si, Mg и V в условиях огрубления пористой структуры SiC. Определить взаимосвязь изменений объемной морфологии и значений коэффициентов диффузии примесей в пористой среде бинарного соединения.
3. Определить свойства пористых структур, создаваемых в объёме пластин SiC, GaN/Al₂O₃ и GaN, позволяющие использовать их в качестве структурных элементов подложек для проведения улучшенной гомо- и гетероэпитаксии карбида кремния и нитрида галлия.
4. Определить механизмы формирования самоотделяющихся пластин объемного GaN большой площади, выращенных хлорид-гидридным методом с использованием альтернативной подложки из BN.

В ходе решения поставленных задач была достигнута цель диссертационного исследования и были заложены основы нового научного направления «Пористые широкозонные полупроводниковые материалы с самоорганизованной структурой».

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

1. Методом анодизации получены самоорганизованные пористые структуры GaN на основе гетероэпитаксиальных слоёв и пластин квазиобъемного нитрида галлия; продемонстрирована возможность создания пористых структур на основе пластин SiC большой площади, сохраняющих стехиометрический состав, полупроводниковые свойства и оптическую ширину запрещённой зоны исходного материала.
2. Показано, что в условиях анодизации SiC и GaN нанопористые структуры формируются в результате направленного роста нанопор от поверхности образца в его объём с участием вакансионно-диффузионного механизма. Формирование всех прочих наблюдаемых в эксперименте структур обусловлено вторичными процессами огрубления пор посредством их коалесценции.
3. В результате проведения двухстадийных отжигов пористого SiC получены материалы с иерархической структурой, состоящей из элементов различных масштабов: трёхмерных пористых микроструктур из монокристаллического карбида кремния и двумерного графенового покрытия их внешних и внутренних элементов.
4. Продemonстрирован эффект самоорганизованного структурирования поверхности пластин монокристаллического кремния в условиях высокочастотного нагрева в вакууме.

5. Получены экспериментальные и расчётные результаты, позволившие дополнить имевшиеся на момент проведения исследований представления о фундаментальных механизмах диффузии в пористых твердых телах.
6. Показано, что механизмы диффузии примесей в SiC с пористой структурой при «низкой» (1100–1400 °C) и «высокой» (1700–2200 °C) температурах диффузионного отжига принципиально различаются. В случае пониженных температур наблюдается поверхностный характер диффузии, определяемый наличием ускоренных диффузионных путей — внутренних свободных поверхностей. При высоких температурах диффузии, определяющих высокую степень огрубления пористой структуры, коэффициенты диффузии примесей в пористом материале оказываются относительно низкими.
7. Выявлен механизм аннигиляции дислокаций в нанопоровом пространстве в условиях гомоэпитаксии нитрида галлия на подложке из квазиобъёмного GaN с пористыми слоями.
8. Показано, что пластины GaN, обладающие высокоориентированной кристаллической текстурой, выращенные хлорид-гидридным методом на подложках из керамики нитрида бора (BN), демонстрируют уникальные структурные и оптические свойства: полученный материал содержит самоорганизованные гетерополитипные наноструктуры, образованные дефектами упаковки, излучающие в ультрафиолетовой (УФ) области спектра.

Практическая значимость результатов работы состоит в следующем:

Разработана технология создания пористых SiC и GaN с сохранением политипа и стехиометрии исходного материала и показана возможность управления морфологией пористых SiC и GaN при приложении к ним внешних воздействий. На основе изучения особенностей формирования пористых структур в SiC предложена новая методика характеристики монокристаллических слитков, которая может быть использована для экспресс-диагностики качества объёмных кристаллов SiC.

Показано, что использование подложек со сформированными в их объёме пористыми слоями позволяет реализовать при гетероэпитаксии перераспределение механических напряжений несоответствия между эпитаксиальными слоями и подложкой, а в случае гомоэпитаксии — исключить дислокации подложки из числа источников дефектов в наращиваемых эпитаксиальных слоях. В случае гомоэпитаксии GaN было достигнуто снижение плотности проникающих дислокаций до уровня менее чем 10^5 см^{-2} , характерного для лучших образцов квазиобъёмных пластин и объёмных кристаллов GaN.

Изучены механизмы диффузии примесей в пористом SiC. Показано, что создание пористой структуры в широкозонных полупроводниках позволяет существенно снизить энергетические затраты (температуру диффузии) на получение материалов с заданными

электрическими свойствами. Полученные представления о механизмах диффузии в пористом SiC позволили реализовать несколько оригинальных, не имевших аналогов на момент проведения исследований, методов легирования SiC и GaN. В результате диффузионного легирования пористого SiC ванадием (V) и кремнием (Si) был получен полуизолирующий материал с удельным сопротивлением до 10^{12} Ом·см и 10^{11} Ом·см соответственно; такой материал востребован в технологиях электронных приборов, работающих в условиях сильных электрических полей и высоких частот. Предложена эффективная методика легирования SiC эрбием (Er) из жидкофазного источника, нанесённого на поверхность предварительно сформированных в SiC пористых структур, перспективная для создания источников инфракрасного (ИК) излучения с высокой температурной стабильностью. Предложена методика получения эпитаксиальных слоёв GaN *p*-типа проводимости автолегированием магнием (Mg) из подложек пористого SiC в процессе эпитаксиального роста.

Экспериментально определены оптимальные условия для получения графеновых покрытий на пластинах SiC с пористыми слоями. В результате на основе пористого SiC получены структуры со сложной архитектурой, представляющие собой 3D-SiC каркас с двумерным графеновым покрытием. Также показано, что в условиях высокочастотных отжигов в углеродосодержащей атмосфере пластин монокристаллического кремния могут быть получены плотные массивы поверхностных микроструктур, покрытых слоем углерода. С учетом электропроводности, высокой коррозионной стойкости SiC и биосовместимости SiC, Si и графена, полученные структуры перспективны для использования в качестве подложек для культивации клеток живых тканей и создания биосенсоров различного назначения.

Хлорид-гидридным методом получены пластины GaN миллиметровой толщины с использованием керамической подложки BN. Электронные, теплофизические и механические свойства материала пластин соответствовали свойствам GaN, получаемого традиционными методами эпитаксиального и объёмного роста. Показано, что в рассматриваемых условиях рост GaN происходит с участием жидкой фазы (расплава металлического Ga). Отсутствие взаимодействия между жидкой фазой Ga и керамической поверхностью обеспечивало свободное разделение подложки и выращенного материала после окончания ростового процесса.

Показано, что пористые структуры, сохраняющие основные свойства исходных широкозонных полупроводниковых материалов, могут служить объектами, позволяющими выявлять и/или более детально изучать соответствие свойств материалов условиям их практических применений, — в частности, с помощью пористого SiC была определена природа дефектов, ответственных за деградацию рабочих характеристик карбидкремниевых приборов на основе структур «металл-оксид-полупроводник» (МОП).

Методы исследования, использованные в работе, включали теоретические (моделирование, анализ, синтез, обобщение) и экспериментальные. В частности, для анализа свойств и параметров синтезированных и исследованных материалов применялась микроскопия (оптическая, атомно-силовая (АСМ) и электронная просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ)), структурные методы (рентгеновская топография и дифрактометрия (РД)), методы химического анализа (масс-спектропия вторичных ионов (ВИМС), оже-электронная спектроскопия (ОЭС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и рентгеновский энергодисперсионный анализ (ЭДА)), методы исследования электрических свойств материалов (удельной проводимости, вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик), оптические методы (исследование фотопроводимости, фото– (ФЛ) и микрокатодоллюминесценции (МКЛ) и комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС)).

Объектами исследования в данной работе являлись монокристаллы и гомоэпитаксиальные слои карбида кремния, выращенные методом химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ), гомоэпитаксиальные слои нитрида галлия, выращенные методом газовой фазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) на подложках из сапфира, гомо- и гетероэпитаксиальные слои нитрида галлия толщиной 1–900 мкм, выращенные методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) на подложках GaN/Al₂O₃, GaN/SiC, SiC и GaN, пористые структуры, полученные на основе этих материалов, а также пластины GaN, выращенные хлорид-гидридным методом на подложках BN.

Основные положения, выносимые на защиту:

Положение 1. В условиях анодизации монокристаллических SiC и GaN нанопористые структуры, образованные каналами пор с характерным диаметром до 50 нм, формируются в результате направленного роста нанопор от поверхности образца в его объем. Формирование всех прочих наблюдаемых пористых структур является следствием огрубления нанопористой структуры. Движущей силой процесса огрубления служит релаксация избытка свободной энергии, возникающего при формировании в кристаллической среде выделенного порового объема.

Положение 2. Направленное использование механизмов формирования вторичных фаз (пор или жидких поверхностных фаз) в SiC и Si, действующих в условиях внешних и внутренних энергетических воздействий: температуры и внутренних механических напряжений, позволяет получить структуры с широким разнообразием морфологических форм, включая трёхмерные иерархические структуры SiC/графен и контролируемый периодический микрорельеф на поверхности Si пластин.

Положение 3. В пористом SiC механизмы диффузии примесей при низкой (1100–1400 °C) и высокой (1700–2200 °C) температурах отжига принципиально различаются. В случае пониженных температур наблюдается поверхностный характер диффузии, определяемый наличием ускоренных диффузионных путей — внутренних свободных поверхностей. Пористый материал не имеет преимуществ перед кристаллическим SiC в скорости диффузии при высоких температурах, определяющих существенную степень огрубления пористой структуры.

Положение 4. Использование пористых подложек для эпитаксии SiC и GaN открывает новые возможности для контроля над уровнем дефектности эпитаксиальных слоев. Коллективные взаимодействия точечных, линейных и объемных дефектов в пористом объеме снижают вероятность наследования эпитаксиальными слоями дислокаций, содержащихся в подложках. В результате такого взаимодействия плотность проникающих дислокаций может быть снижена до двух порядков величины: в гомоэпитаксиальных слоях SiC и GaN до 10^4 см^{-2} , в гетероэпитаксиальных слоях GaN до 10^8 см^{-2} .

Положение 5. В условиях хлорид-гидридного процесса рост GaN, обладающего высокоориентированной текстурой, на поверхности керамической подложки BN происходит с участием жидкой фазы (расплава Ga). Полученный материал обладает основными физико-химическими свойствами GaN и особыми оптическими свойствами: естественные дефекты упаковки, возникающие при формировании текстурированного GaN, представляют собой самоорганизованные гетерополитипные наноструктуры, излучающие в ультрафиолетовом диапазоне.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных в работе результатов определяется использованием современного высокоточного оборудования для исследования параметров материалов, проверкой результатов экспериментов теоретическими оценками и моделированием, сопоставлением выявленных характеристик материалов с данными, представленными в литературе (там, где это было возможно). Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 23-ем Международном симпозиуме по полупроводниковым соединениям, СПб, 1996; Первом всероссийском совещании «Нитрид галлия – структуры и приборы», Москва, 1997; Всероссийских конференциях «Нитриды галлия и алюминия – структуры и приборы»: 4-ой и 6-ой, СПб, 2005, 2008, и 9-ой, Москва, 2013; Material Research Society Fall Meetings, Boston, MA, USA, 1999, 2000 и 2002; International Conferences on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM), Research Triangle Park, NC, USA, 1999, Lyon, France, 2003, Sicily, Italy, 2015; European Conferences on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM), Kloster Banz, Germany, 2000, Linköping, Sweden, 2002, Bologna, Italy, 2004, Barcelona, Spain, 2008, Saint-Petersburg, 2012;

European Material Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France, 2001 (E-MRS 2001); ONR Workshops on Amorphous and Porous Semiconductors, New Foundland, Canada, 2001, Pittsburg, USA, 2002; Fourth International Conference on Nitride Semiconductors, Denver, CO, USA, 2001 (ICNS-4); 4-ом, 5-ом и 6-ом Международных Семинарах по Карбиду Кремния и Родственным Материалам (ISSCRM), Великий Новгород, 2002, 2004 и 2009; 27th Workshop on Compound Semiconductor Devices and Integrated Circuits held in Europe, Fuerigen, Switzerland, 2003 (WOCS-DICE'03); 5th International Workshop on Epitaxial Semiconductors on Patterned Substrates and Novel Indexes Surfaces, Stuttgart, Germany, 2003 (ESPS-NIS'03), V Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2006; 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Saint-Petersburg, 2012, 5th International School and Conference "Saint Petersburg OPEN 2018": Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, Saint-Petersburg, 2018; International Conference "Advanced Materials Week", St.-Petersburg, 2019, а также на семинарах в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПбГЭТУ ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина), University of Tampa (Florida, USA), The Institute of Electronic Structure and Laser of the Foundation for Research and Technology-Hellas (Greece), и Университете ИТМО.

Личный вклад автора состоит в формулировке целей и задач исследования, экспериментальной проверке использованных моделей и проведённых расчётов, разработке и выполнении экспериментов, формулировании выводов исследования и предложений по практическому применению его результатов.

Публикации. Результаты диссертационной работы представлены в 59 публикациях в отечественных и зарубежных рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов, 3 других изданиях, а также в написанных в со-авторстве 1 монографии и 3 главах в монографиях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, и включает 121 рисунок, 12 таблиц и список литературы из 379 наименований. Общий объем диссертации составляет 262 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность выбранных направлений исследования, сформулированы цели работы, показаны научная новизна и практическая значимость проведённых исследований и полученных результатов, и приведены основные положения, выносимые на защиту.

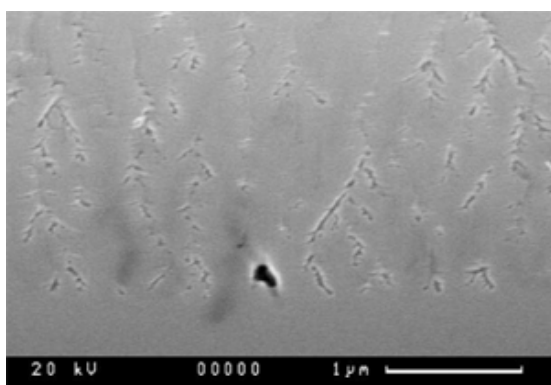
В Главе 1 «**Процессы самоорганизации при формировании пористых структур в широкозонных полупроводниковых материалах (SiC, GaN)**» подробно изложены

результаты экспериментальных исследований, направленных на получение пространственно-упорядоченных пористых структур в пластинах SiC, GaN и GaN/SiC диаметром до 2 дюймов в условиях их электрохимической обработки (анодизации). Пористый GaN был получен впервые в 1996 году автором настоящей работы [А62].

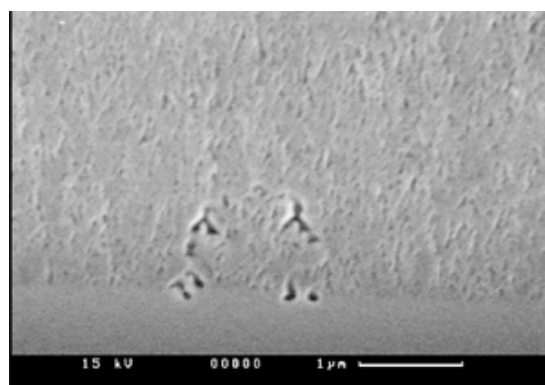
В Главе 1, в частности, изучено влияние различных условий анодизации на степень изменения химического состава и структуры материалов. Критерием являлось наличие/отсутствие непреднамеренно вносимых изменений, связанных с наличием/отсутствием на поверхности нерастворимых продуктов реакций, окисных пленок или слоев, возможных изменений химического состава в объеме материалов относительно их исходного состояния (изменение стехиометрии), и формирование вторичных фаз. Рассмотрен вклад процессов самоорганизации при формировании пористых структур в монокристаллическом объеме пластин SiC и GaN в условиях анодизации. На основании результатов комплексных исследований были определены оптимальные составы электролита и режимы анодизации пластин SiC, GaN и GaN/SiC, позволяющие формировать в их объеме слои, содержащие упорядоченные пористые структуры, сохраняющие стехиометрию, кристаллические и оптические свойства исходных материалов [А66]. Тип получаемых пористых структур определялся величиной удельного сопротивления исходного материала и значением плотности тока анодизации. Особенностью полученных пористых структур было присутствие в их приповерхностной области беспористого слоя («*скин-слоя*») толщиной порядка 30 нм, обладающего, согласно данным ПЭМ, ДБЭО и РД, высоким структурным совершенством.

Было показано, что в результате анодизации пластин SiC со сравнительно низким удельным сопротивлением $\sim 0,05\text{--}0,1$ Ом·см наблюдается формирование стехиометричных пористых структур трёх типов (Рисунок 1):

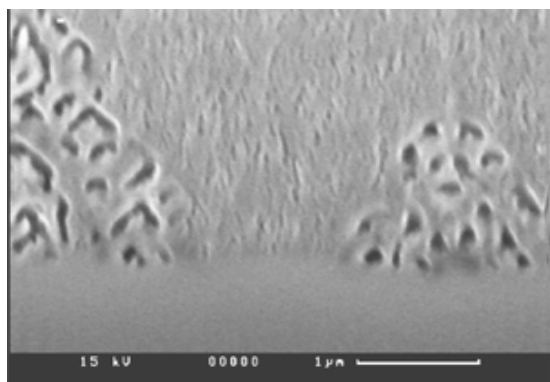
1. однородных нанопористых структур с диаметром пор $d_p \sim 30\text{--}40$ нм, получаемых в диапазоне плотностей тока $4\text{--}10$ мА/см²;
2. смешанных пористых структур, образующихся при значениях плотности тока от 10 до 60 мА/см² и содержащих поры двух видов: каналы нанопор и микропоры с $d_p \sim 100\text{--}150$ нм;
3. однородных микропористых структур с $d_p \sim 100\text{--}150$ нм, образующихся при плотностях тока анодизации $60\text{--}80$ мА/см².



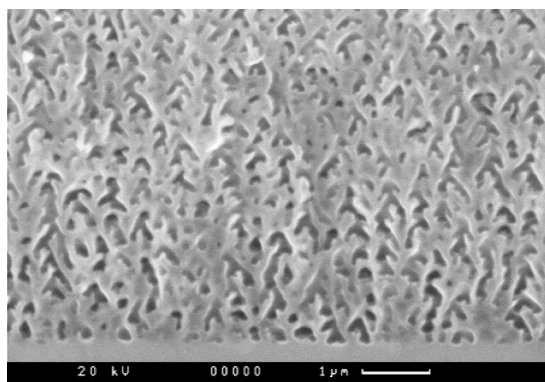
а



б



в



г

Рисунок 1 — Эволюция пористой структуры в SiC — развитие микропор в нанопористом SiC. Изображения СЭМ поперечных сколов образцов, полученных при плотности тока анодизации: (а) – 10 mA/cm^2 , (б) – 16 mA/cm^2 , (в) – 30 mA/cm^2 , (г) – 80 mA/cm^2

В режимах формирования нанопористых структур SiC толщина пористого слоя возрастала линейно с увеличением времени анодизации. В случае формирования микропористой и смешанной структур линейной зависимости не наблюдалось. При анодизации пластин SiC с более высоким удельным сопротивлением ($\sim 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) при плотностях тока $60\text{-}80 \text{ mA/cm}^2$ наблюдалось формирование макропористых структур, образованных каналами пор, имевших в сечении гексагональную огранку.

Было установлено, что нанопористые слои формируются в результате направленного роста нанопор от поверхности образца в его объем. Микропоры зарождаются на границе раздела уже сформировавшегося нанопористого слоя (Рисунок 1(а)) и непористого SiC и прорастают в объем нанопористой структуры в противоположном направлении, к поверхности образца (Рисунок 1(б,в)). Процесс начинается с образования зародышей микропор, имеющих размер, превышающий средний размер соседних пустот. Аналогичные процессы наблюдались при формировании пористых структур в GaN.

Полученные результаты показали, что нанопористые структуры в исследованных широкозонных материалах являются «первичными», в то время как микро- и макропористые структуры «вторичны» и формируются в результате самоорганизованной эволюции (огрубления) нанопор непосредственно в процессе анодизации. Было установлено, что по мере достижения полного огрубления первичной пористой структуры структурные изменения прекращаются, после чего следует повторный цикл формирования каналов нанопор. Плотность тока анодизации и удельное сопротивление исходного материала являются внешними факторами, определяющими степень огрубления пористой структуры.

Процесс последовательного формирования трех типов структур был описан на основе рассмотрения пористых материалов как двухфазных систем, состоящих из кристаллического каркаса материала и фазы порового объема. В этом случае наблюдаемые в экспериментах структурные изменения можно сравнить с процессом Оствальдовского созревания [1]. В общем случае созревание определяет явление структурной эволюции на мезо- и нано-уровнях, когда, начиная с образования критического зародыша, большие объекты второй фазы увеличиваются в размерах за счет существующих меньших, что приводит к понижению общей свободной энергии в двухфазной системе. Наблюдаемое явление огранки макропор, формирующихся в высокоомном материале, поддерживает справедливость проведенного сравнения, поскольку известно, что в анизотропной кристаллической среде выделившаяся вторичная фаза будет стремиться приобрести конфигурацию с огранкой кристаллографическими плоскостями [2].

Большинство общепринятых моделей образования пористых полупроводниковых материалов основываются на предположении, что рост каналов пор обусловлен процессами электрохимического растворения (травления) в областях локального протекания тока в объеме полупроводника [3]. На основе анализа особенностей формирования и эволюции пористых структур в SiC и GaN, проведенного в настоящей работе, было сделано предположение о вакансионной природе первичных нанопор. Даны количественные оценки вклада диффузионно-вакансионного механизма в процессы их нуклеации и развития. Было рассмотрено возникновение градиента температур $T(r)$ и, как следствие, – термоупругих напряжений $\sigma(r)$, где r – расстояние от центра поры, в условиях локализации тока в объеме материала. На Рисунке 2 представлена зависимость радиуса поры R от времени анодизации, из которой следует, что в рассмотренных условиях SiC процессы диффузии и кластеризации вакансий в областях локального протекания тока в объеме полупроводникового материала могут давать вклад, достаточный для формирования пор со стабильным радиусом до 200 нм [A21].

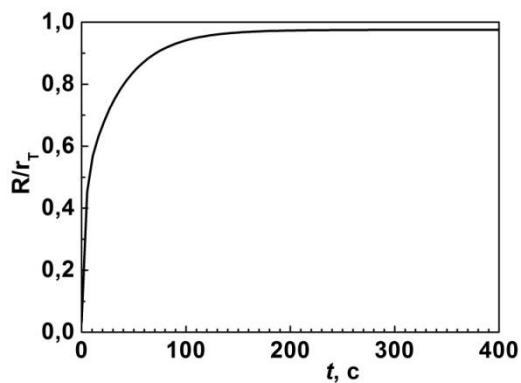


Рисунок 2 — Расчётная зависимость безразмерного радиуса поры от времени анодизации t . r_T — характерный масштаб изменения температуры (200 нм)

многократно прерывается их захватом на ловушки. Это свидетельствовало о наличии в пористых структурах локализованных состояний, влияющих на их электрические свойства. Найденное значение энергетического положения ловушек 0,7–0,8 эВ указывало на поверхностную природу состояний [7]. Количественные оценки показали, что в ПКК при доле объема пор $\sim 10\%$ интегральная плотность поверхностных состояний составляет $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Влияние поверхностных состояний на транспорт носителей было подтверждено результатами исследований фотопроводимости в пористых структурах GaN/SiC [A12,A53].

В последнем разделе Главы 1 приводится описание нового подхода к решению проблемы эффективной и быстрой характеристики слитков SiC [A14,A33]. Подход основан на использовании эффекта возникновения неоднородностей в объеме пористых структур, формирующихся в областях исходного материала (тестовых пластин, вырезанных из слитков) с неоднородным распределением примесей, а также областях, содержащих структурные дефекты (политипные включения, малоугловые границы, микротрубки, поликристаллические включения), формирование которых обусловлено отклонением технологических условий роста от оптимальных. Распределение декорированных пористой структурой дефектов может быть изучено с использованием оптического микроскопа или стандартного оптического сканера (с последующей компьютерной обработкой полученных изображений). Предложенная методика может применяться для экспресс-диагностики структуры объемных кристаллов SiC и оптимизации технологических режимов синтеза монокристаллов.

В Главе 2 «Получение на основе пористых SiC, GaN и пластин монокристаллического Si низкоразмерных и иерархических структур» показано, что внешние воздействия инициируют протекание различных твердофазных процессов в пористой

В Главе 1 также приводятся результаты исследований электрических свойств пористого карбида кремния (ПКК), проведенных путем измерения ВАХ, ВФХ и токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [A22,A47]. Полученные зависимости дрейфовой подвижности носителей заряда от напряженности электрического поля указывали на то, что перенос носителей в ПКК имеет дисперсионный характер. При таком механизме переноса движение носителей в разрешенной зоне с высокой подвижностью, соответствующей омической проводимости μ_0 ,

среде, что позволяет осуществлять дополнительный контроль над структурными свойствами пористых GaN и SiC, полученных анодизацией.

В начале Главы 2 представлены результаты теплового воздействия. Показано, что с увеличением температуры нагрева наблюдается увеличение латеральных размеров каналов пор и их стремление к сфероидизации с сохранением процентного содержания порового объёма [A39]. Объяснение изменений в пористых структурах было дано на основе механизмов, используемых в классической теории спекания для описания термостимулированных процессов в кристаллических материалах с вакансионной пористостью. В отношении пористых твердых тел термин «спекание» относится к процессам коалесценции пор, что проявляется в изменении их формы и размера. Коалесценция пор протекает вследствие диффузионной «перекачки» вакансий от малых пор через кристаллическую матрицу структуры к более крупным. В результате малые поры исчезают, а поры с большим радиусом увеличиваются за счет поглощения образующихся избыточных (неравновесных) вакансий. Движущей силой твёрдофазного процесса коалесценции служит стремление двухфазной системы к уменьшению свободной энергии за счет уменьшения суммарной свободной поверхности, ассоциированной с наличием пор, содержащихся в кристаллической матрице [5].

К числу стимулированных твердофазных процессов также можно отнести политипные превращения в ПКК, подвергнутом ионно-плазменной обработке. Появление экситонных пиков от различных политипов в спектрах ФЛ обработанных пористых структур было объяснено повышением вероятности возникновения политипных превращений при уменьшении латеральных размеров их кристаллического каркаса до нанометрового диапазона [6]. В пользу уменьшения размеров кристаллитов до единиц нанометров свидетельствовало усиление интенсивности экситонной ФЛ. Оно является следствием увеличения квантового выхода в условиях локализации электронов и дырок в кристаллическом объеме пониженной размерности — явления, характерного для наноструктурированных полупроводниковых материалов [7]. Спектры ФЛ, записанные при температуре 80 К, представлены на Рисунке 3. Спектр образца исходного 6H-SiC содержит набор линий с максимумами в диапазоне энергий 1,20-1,50 эВ в ИК области, связанных с типичными для SiC дефектами. После ионной обработки в спектрах образцов ПКК доминировали линии с энергиями 2,40–3,30 эВ в видимом диапазоне длин волн. Наиболее высокоэнергетические линии ФЛ образца ПКК, имевшие максимумы с энергиями 2,86, 3,02 и 3,28 эВ, обладали малыми значениями полуширин, что позволило приписать их рекомбинации экситонов в следующих политипах SiC: 3,02 эВ — 6H-SiC, 2,80 эВ – в 4H-SiC, и 2,86 эВ – 24R-SiC [A35,A38,A41].

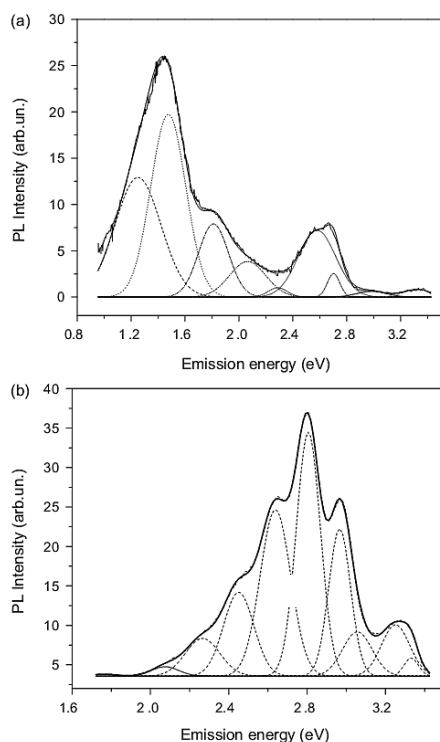


Рисунок 3 — Спектры ФЛ (80 К) с разложением на спектральные линии исходного образца 6H-SiC (вверху) и образца ПКК (внизу)

изображение поверхности образца, где трехмерная 3D-SiC структура была сформирована на половине его площади.

Результаты исследований, проведенных методами ЭДА и ДБЭО, показали присутствие на внешних и внутренних поверхностях 3D-SiC структур углеродного покрытия с двумерной (2D) структурой с гексагональной решеткой. Двумерный характер углеродного покрытия 3D-SiC структур был подтвержден данными КРС. В спектрах КРС присутствовали присущие графену: линия 2D на частоте 2718 см^{-1} , линия G на частоте 1597 см^{-1} с высокочастотным плечом G' с максимумом на 1620 см^{-1} , и линия D на частоте 1360 см^{-1} (Рисунок 4(б)). Линии G и G' свидетельствовали о нанокристаллическом характере структуры углеродного покрытия, содержащего дефекты, связанные с особенностями топологии границ 2D-кристаллитов и дефектов вакансионного типа. Подобные дефекты, с одной стороны, оказывают влияние на электронные и транспортные свойства углеродных наноматериалов, но, с другой, усиливают их физико-химическую адсорбционную способность, что является преимуществом с точки зрения их возможных биоинженерных приложений [8]. Полученные трехмерные структуры SiC могут быть использованы в качестве материало-конструкций (в англоязычной литературе "scaffolds") в

В последнем разделе Главы 2 приводится ряд примеров, демонстрирующих, что в результате внешних воздействий, приложенных к пористым GaN и SiC, можно контролируемо получать структуры с особенностями морфологии микро- и нано-метрового размера, а также создавать структуры, демонстрирующие несколько характерных масштабов, т.е. иерархические структуры [A2,A30,A31]. Иерархические структуры были получены на основе микропористого SiC в результате двухстадийного отжига. Вначале образцы отжигались при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона. Это позволяло модифицировать исходную пористую структуру до состояния формирования перколяционных (выходящих на поверхность) каналов пор без утраты стехиометрии SiC. После этого образцы подвергались повторному отжигу в условиях высокого вакуума, обеспечивавших термическое разложение SiC, сопровождавшееся его графитизацией. На Рисунке 4(а) представлено АСМ

технологиях биосенсорики и клеточной и тканевой инженерии, в том числе, для культивации живых клеток с целью формирования *in vitro* живых тканей.

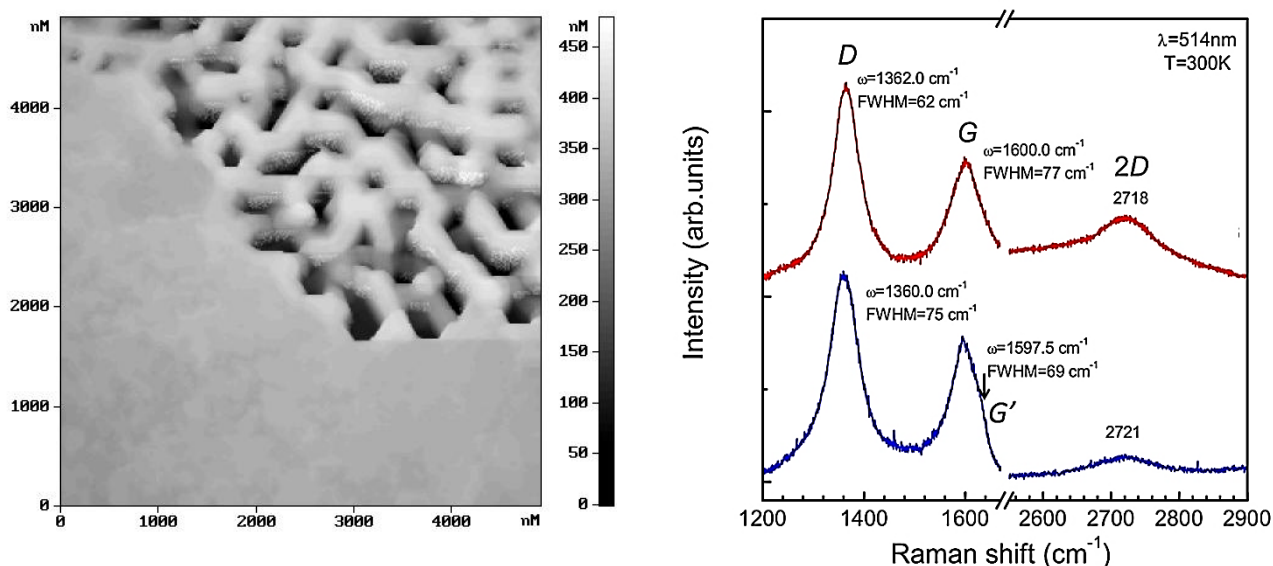


Рисунок 4 — (а) – АСМ изображение поверхности образца, где 3D-SiC структура была сформирована на половине площади; (б) – спектры КРС, полученные от области 6H-SiC (верхний спектр) и области пористого карбида кремния (нижний спектр)

Еще один вид иерархических структур был получен в ходе разработок нелитографических методов формирования плотных массивов поверхностных структур с управляемым периодом на поверхности пластин из Si (Рисунок 5) в результате их высокочастотного отжига при температурах меньших, чем температура объёмного плавления кремния (1414 °C) [A8].

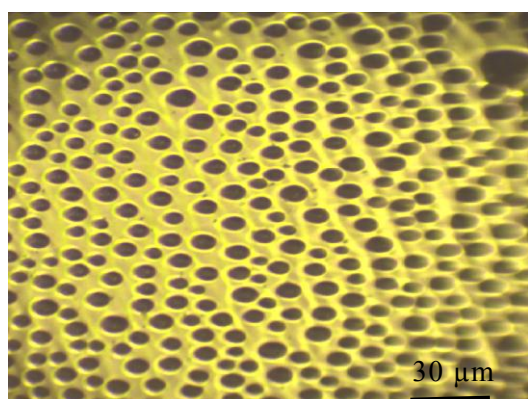


Рисунок 5 – Фотография поверхности образца кремниевой пластины после отжига в углеродсодержащей атмосфере

Характерные особенности морфологии (ямки с размерами от 5 до 100 мкм) хорошо согласовывались с имеющимися феноменологическими моделями, описывающими возникновение и «структурную» эволюцию пленки жидкой фазы на твердой поверхности в условиях гетерогенного (поверхностного) плавления [9]. Было установлено, что инициация процесса образования жидкой фазы на поверхности кремниевых пластин наблюдалась в случае, когда в ячейке отжига находился источник паров углерода в виде мелкодисперсного порошка SiC. Исследования элементного состава

структурированных пластин методом ОЭС-профилирования выявили наличие на их поверхности слоя углерода толщиной в единицы нанометров, что служит фактором, повышающим уровень их функциональности.

В Главе 3 «**Особенности протекания диффузионных процессов в кристаллической матрице пористых широкозонных полупроводников**» рассмотрена диффузия ряда примесей и собственных дефектов в пористом SiC. Показано, что создание пористой структуры в широкозонных полупроводниках позволяет существенно снизить энергетические затраты при проведении диффузионного легирования для получения материала с заданными электрическими свойствами [A23,A24,A48,A49,A50].

Как известно, коэффициенты диффузии и пределы растворимости легирующих примесей в SiC имеют очень низкие значения до температур ~ 2000 °C. В силу этих причин диффузионные технологии создания легированных слоев пока что не находят практического использования в приборных технологиях SiC. В ходе работы было показано, что присутствие пор в объеме SiC способствует ускорению диффузии примесей при относительно низких температурах легирования (900–1200 °C). Значения коэффициентов диффузии, полученные на основе анализа экспериментальных диффузионных профилей кремния (Si), эрбия (Er), ванадия (V) и магния (Mg) в пористом карбиде кремния, существенно превышали значения коэффициентов диффузии в SiC при тех же температурах. Экспериментальные профили распределения примесей удовлетворительно описывались *erfc*-функцией, что указывало на концентрационно-независимый коэффициент диффузии.

В то же время было установлено, что при высоких температурах диффузии (2000–2200 °C), приводящих к высокой степени огрубления пористой структуры, пористый материал не давал выигрыша в скорости диффузии перед непористым SiC [A13,A15,A32]. В Главе 3 приведены результаты моделирования высокотемпературной диффузии V и Er в пористой структуре SiC, проведенного с учетом вклада диффузионных процессов, сопутствующих огрублению пористых структур. Результаты моделирования показали, что коэффициент диффузии зависел от концентрации примеси. На Рисунке 6 приведены экспериментальные и расчётные профили распределения ванадия в условиях диффузии, проведённой при 2200 °C в исходных и пористых образцах SiC. Видно, что в обоих случаях экспериментальные и расчётные профили находятся в хорошем соответствии. Полученные при подгонке экспериментальных данных значения коэффициентов диффузии вакансий, эрбия и ванадия по порядку величины соответствовали литературным данным. В Главе 3 приведены примеры того, как возможность проведения низкотемпературной диффузии позволила реализовать несколько оригинальных, не имевших аналогов на момент начала исследований, методов легирования широкозонных полупроводников.

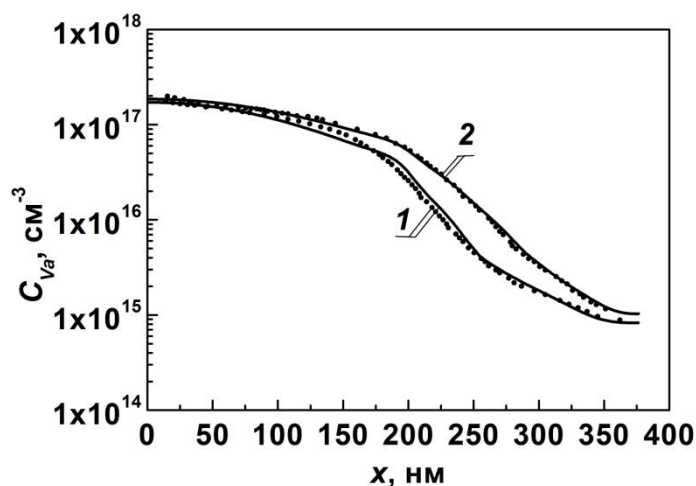


Рисунок 6 — Распределение ванадия в SiC (кривые 1) и пористом SiC (кривые 2) после диффузионного легирования при температуре 2200°C. Точки – данные ВИМС, сплошные кривые – данные моделирования

образцов после термического окисления. Было установлено, что такими дефектами являются оборванные углеродные связи на границах раздела SiC/SiO₂. Было определено, что поверхностные состояния, соответствующие данному типу дефектов, создают в запрещённой зоне 4H-SiC глубокие уровни с энергией 1,8 эВ ниже дна зоны проводимости.

В начале Главы 4 **«Контроль дефектности и напряженно-деформированного состояния в эпитаксиальных слоях широкозонных полупроводников, основанный на реализации самоорганизованных процессов коллективного взаимодействия структурных дефектов»** приводится краткий обзор основных современных методов получения GaN и SiC и повышения их структурного качества. Представлены оригинальные результаты, полученные в рамках исследований по теме диссертационной работы: рассмотрено несколько методов снижения концентрации дефектов и уровня остаточных напряжений, основанных на процессах коллективного взаимодействия в системе структурных дефектов в гетеро- и гомоэпитаксиальных слоях, выращенных на подложках со структурированными поверхностями и со структурированным (пористым) объёмом.

В начале Главы 4 приведены результаты исследования дефектной структуры подложек GaN/Al₂O₃, содержавших слои, структурированные в виде колонн с различным геометрическим порядком взаимного расположения [A3,A26,A27]. Геометрия структурирования задавалась масками, полученными методом нанолитографии. Показано, что на ранних стадиях формирования ГФЭ МОС эпитаксиальных слоёв GaN на структурированных ростовых поверхностях образуются дефекты различных типов: проникающие дислокации (ПД) и дефекты

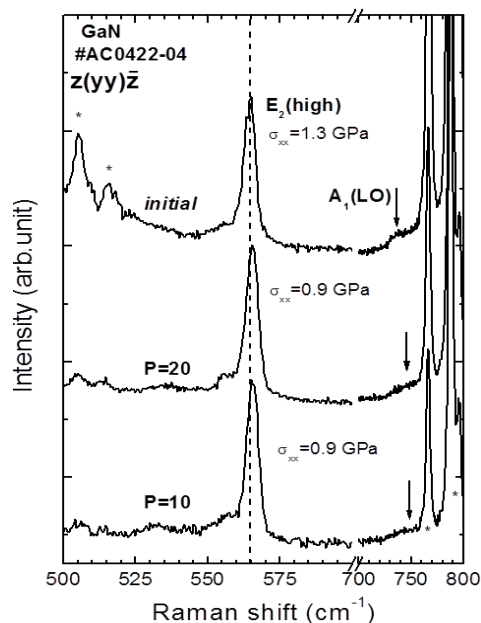
В заключении Главы 3 приводятся результаты изучения возможной природы дефектов, определяющих деградацию рабочих характеристик карбидкремниевых приборов на основе МОП структур (Me/SiC/SiO₂) [A52]. Для исследования дефектности границ раздела в структурах SiC/SiO₂ было использовано такое преимущество пористых структур, как большая удельная поверхность. Методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были изучены свойства пористых

упаковки в базовой плоскости (БДУ), которые могут вступать во взаимные реакции. Результаты ПЭМ исследований показали, что в зависимости от конфигурации поверхности подложек концентрация ПД в ЭС может быть снижена до двух порядков величины (до 10^8 – 10^{10} см⁻²).

Наряду с подходами, основанными на использовании искусственно структурированных подложек, разрабатывались безмасочные методы структурирования. Речь идет о технологиях, использующих подложки, в объеме которых была сформирована пористая структура. Для проведения сравнительных исследований были приготовлены пластины 6H-SiC диаметром 2 дюйма с пористыми слоями, сформированными на половине их площади. Эпитаксиальные слои GaN *n*-типа проводимости толщиной 1–4 мкм выращивались методом ХГЭ. Показано, что присущее пористым материалам свойство самоорганизованного изменения их объемной структуры под влиянием внешних факторов позволяет в условиях гетероэпитаксии снизить уровень остаточных напряжений, что позволило снизить вероятность растрескивания слоёв [A16–A20,A37,A40,A60], а в случае гомоэпитаксии — исключить дислокации подложки из числа источников дефектов в слоях GaN [A10,A11,A28,A29].

Объяснение относительного снижения уровня остаточных напряжений до 0,9 ГПа в слоях GaN, выращенных на пористой части пластин, от значения 1,3 ГПа, характерного для структур GaN/SiC (Рисунок 7(а)), было дано исходя из концепции «податливых» пористых подложек (*compliant substrates*), которая допускает возможность частичной релаксации ростовых напряжений в пористом объеме гетероподложек.

Проявлением особенности релаксации напряжений в структурах GaN/ПКК явились изменения структуры пористых слоёв в подложке, отличающиеся по характеру от огрубления структуры ПКК при термическом воздействии, а также формирование БДУ в объеме слоёв GaN, прилежащем к гетерогранице. Значение плотности ПД в слоях GaN, выращенных на SiC, составляло величину порядка 10^{10} см⁻². В слоях GaN, выращенных на подложках с ПКК, наблюдалось снижение плотности ПД до 10^8 см⁻² (Рисунок 7(б)). На основании данных ПЭМ, показавших, что присутствие дислокаций в слоях GaN ограничено областью гетерограницы, было сделано заключение, что БДУ служат барьерами для дальнейшего распространения ПД в направлении роста, что и объясняет снижение ПД в GaN на подложках SiC с пористыми слоями. Эксперименты по отжигу полученных структур показали, что образование БДУ в слоях GaN является следствием обратимых политипных превращений.



а

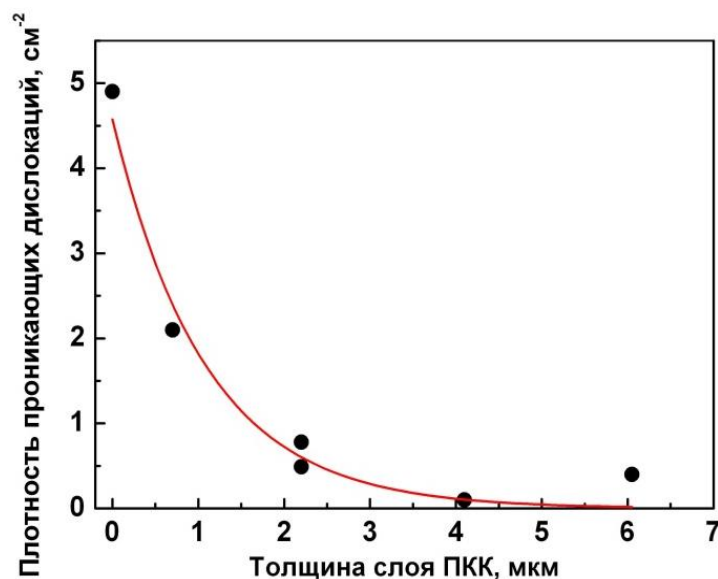


Рисунок 7 – (а) – Спектры КРС для образцов GaN, выращенных на пластинах 6H SiC: непористой части (initial) и на части подложек со слоями ПКК, полученными при токе анодизации 10 (P-10) и 20 (P-20) мА/см²; (б) – Зависимость плотности проникающих дислокаций ($\times 10^9$) в слоях GaN от толщины слоев ПКК, сформированных в подложках SiC

На Рисунке 8 представлены ПЭМ–изображения, полученные от слоя GaN: (а,б) – для образца, выращенного на части подложки без слоя ПКК, (в,г) – на слое ПКК толщиной 4 мкм, сформированном на той же пластине SiC.

Изменения в структуре ПКК, произошедшие в условиях ХГЭ, могут быть отнесены к классическим структурным превращениям, наблюдаемым в нагружаемых кристаллических телах, содержащих внутренние пустоты [10]. Это означает, что напряжения, определяемые несоответствиями в параметрах кристаллических решеток эпитаксиально–сопрягаемых материалов, проявляются как внешнее воздействие на ПКК, а наблюдаемые при этом изменения формы пор могут рассматриваться как проявление перераспределения напряжений несоответствия между слоем GaN и подложкой.

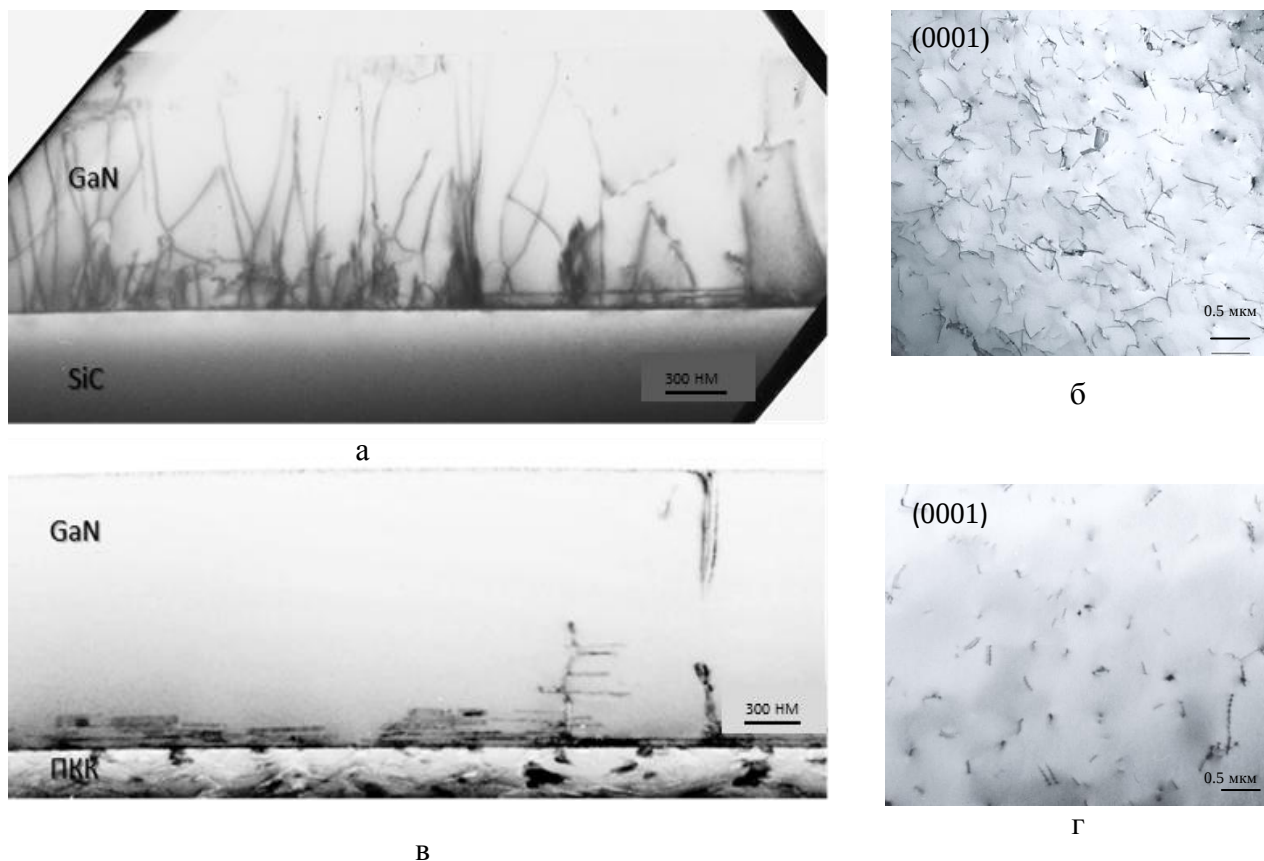


Рисунок 8 – ПЭМ изображения: (а) – поперечный срез образца GaN/SiC; (б) – планарное изображение слоя GaN на SiC; (в) – поперечный срез образца GaN/ ПКК; (г) – планарное изображение слоя GaN на ПКК

В случае гомоэпитаксии GaN на подложках с пористым объемом было достигнуто снижение плотности ПД до уровня, характерного для лучших образцов квазиобъемных пластин и объемных кристаллов GaN. При изучении структуры гомоэпитаксиальных слоев GaN был выявлен эффект коллективного взаимодействия структурных дефектов в пористой среде подложек из полупроводниковых материалов. Исследования, проведенные методами СЭМ и ПЭМ, показали, что в результате высокотемпературного нагрева (до 900 °С) в условиях ХГЭ в структуре пористого слоя, сформированного в подложке GaN, наблюдаются изменения, типичные для пористых структур, подвергнутых отжигу. Особенностью огрубления нанопористого GaN в условиях эпитаксии явилась масштабная неоднородность произошедших структурных изменений (Рисунок 9(а)). Результаты ПЭМ показали, что в областях объёма подложки, содержащих крупные огрубленные поры, присутствовали множественные дислокационные сегменты, закреплённые на поверхностях пор. В структуре гомоэпитаксиальных слоёв, выращенных поверх пористых слоёв подложки GaN, присутствия дислокаций выявлено не было (Рисунок 9(б)). С учетом разрешающей способности ПЭМ плотность дислокаций в выращенных слоях можно было оценить как величину, меньшую, чем

10^5 см^{-2} . В объёме подложки GaN под пористым слоем были выявлены дислокации с плотностью на уровне 10^6 см^{-2} , типичной для квазиобъёмного материала.

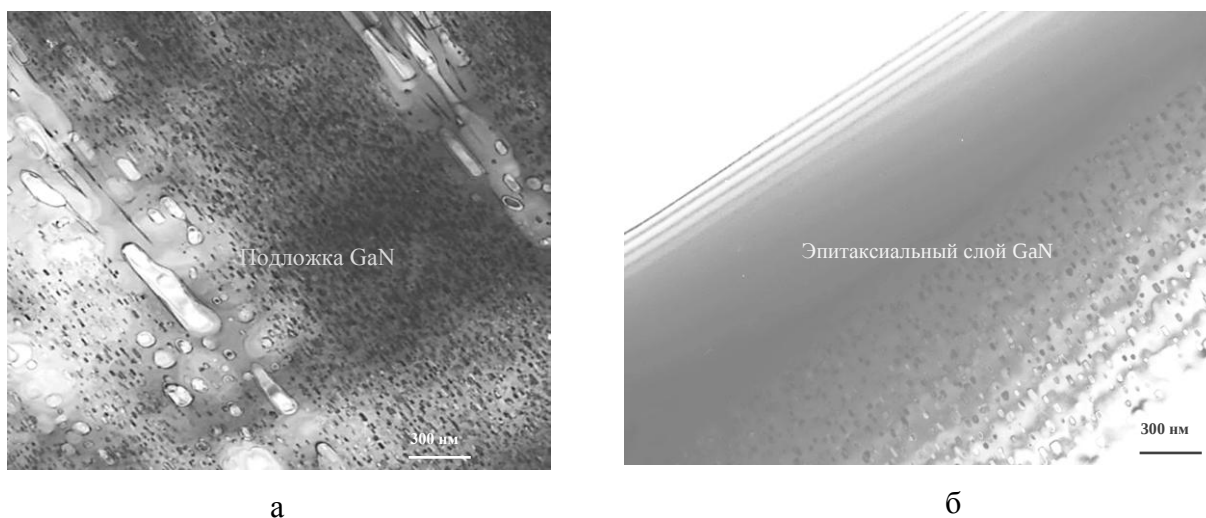


Рисунок 9 — ПЭМ изображения поперечного сечения структуры «GaN/пористый GaN» (а) – подложка с пористым слоем, изображение получено в области, содержащей огрублённые поры и дислокационные сегменты; (б) – гомоэпитаксиальный слой GaN на подложке GaN с пористым слоем

Интерпретация полученных данных была дана на основе представлений об огрублении пористой структуры при температурном воздействии как о явлении, обусловленном самодиффузионными процессами [5]. Как показано выше, в процессе огрубления в кристаллической матрице пористого тела возникает вакансионное пересыщение, потоки неравновесных точечных дефектов направляются к стокам — свободным поверхностям, бóльшим по размерам порам, дислокациям и другим дефектам. Поглощаемые дислокациями вакансии образуют новые крупные ассоциаты (Рисунок 9(а)), на границах которых может происходить закрепление дислокационных сегментов [11,12]. Экспериментально установленный факт «захвата» и ограничение распространения дислокаций в нанопористом пространстве полупроводникового материала может быть полезен при создании новых или уточнённых теоретических моделей, описывающих взаимодействие неравновесных точечных дефектов с дефектами структуры реальных материалов, при решении фундаментальных и актуальных прикладных задач физики конденсированного состояния.

Использование подложек с пористыми структурами открывает новые возможности контроля над качеством эпитаксиальных слоев широкозонных материалов малых толщин, используемых в приборных структурах. Примером тому явилась демонстрация диода Шоттки площадью в $(1 \times 1) \text{ см}^2$ с блокирующим напряжением в 300 В и минимальными токами утечки, созданного на основе структуры «SiC/пористый SiC/SiC» [A45].

В Главе 4 также рассмотрен подход, который позволил выращивать качественные слои GaN толщиной до 1 мм на сапфировой подложке, рассогласованной по коэффициенту температурного расширения [A4,A5,A24]. В эпитаксиальных структурах GaN/Al₂O₃ напряжения несоответствия по коэффициенту температурного расширения имеют сжимающий характер в эпитаксиальном слое и растягивающий в сапфировой подложке, что часто служит причиной растрескивания структур в условиях постростового охлаждения. В ходе исследований, направленных на решение проблемы механического разрушения структур, было установлено, что в тех случаях, когда ХГЭ GaN содержал в своём объёме заглубленные трещины, сформировавшиеся в процессе роста, слои не были подвержены растрескиванию. Данные оптической микроскопии и ПЭМ исследований показали, что заглубленные трещины образуют многоуровневую субструктуру, расположенную в ограниченном объеме растущего слоя на расстоянии порядка 250–300 мкм от гетерограницы GaN/Al₂O₃ (Рисунок 10(а)). Плотность трещин уменьшается с увеличением толщины слоя, вплоть до полного их отсутствия на поверхности образца. Также с увеличением толщины эпитаксиального слоя до ~400 мкм и выше наблюдались признаки самозалечивания трещин, что выражалось в их преобразование в цепочки частично или полностью замкнутых макропор (Рисунок 10(б)).

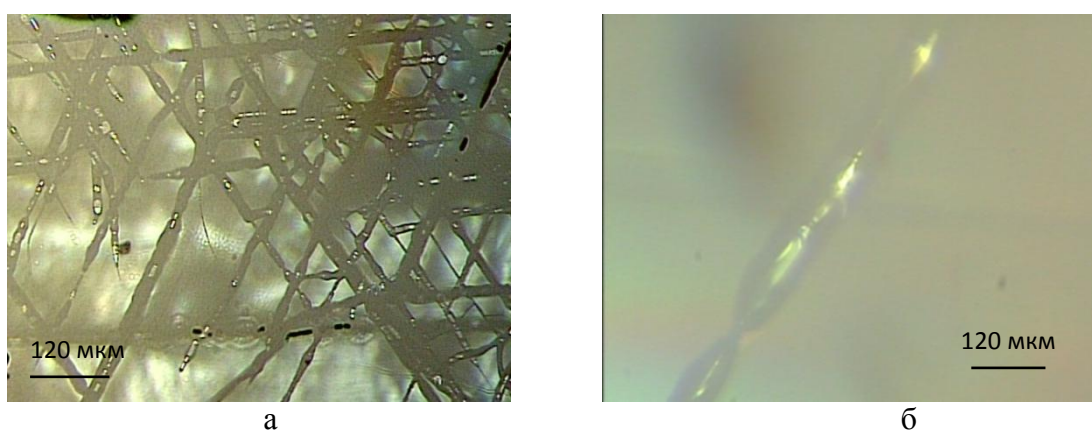


Рисунок 10 — Изображения ХГЭ GaN слоя толщиной 650 мкм, полученные при различной глубине фокуса оптического микроскопа: (а) – части объема образца, содержащего сеть трещин; (б) – изображение единичной залечившейся трещины, лежащей под поверхностью образца

На основании полученных результатов было сделано предположение, что возникающие в процессе роста субструктуры, образованные некатастрофическими (т.е. не приводящими к фатальному разрушению) трещинами, являются важными структурными элементами, способствующим протеканию самоорганизованных релаксационных процессов в объеме сверхтолстых слоев GaN. Вывод был подтверждён результатами исследований КРС, которые показали, что величина остаточных напряжений в гетероэпитаксиальном материале,

содержащем заглублённые трещины, была снижена до уровня, характерного для объёмных кристаллов GaN. Частотное положение ($567,6 \text{ см}^{-1}$) и полуширина линии фонона симметрии $E_2(\text{high})$, чувствительного к наличию структурных деформаций, были близкими к значениям, характерным для объёмных недеформированных монокристаллов нитрид галлия. Это означает, что в исследованном эпитаксиальном материале практически отсутствовали остаточные напряжения, обусловленные рассогласованием фундаментальных параметров выращенного слоя нитрида галлия и сапфировой подложки.

Глава 5 «Процессы самоорганизации при росте GaN на керамической подложке» посвящена обсуждению процессов самоорганизации при формировании материала объёмного GaN, выращенного хлорид–гидридным методом с использованием подложек из высокотемпературной керамики нитрида бора (BN) [A6,A9,A25]. В начале Главы 5 приведён обзор современных методов синтеза объёмных монокристаллов GaN и обоснование необходимости поиска альтернативных технологий. Далее приводится описание нового подхода, развитие которого позволит решить задачу получения объёмного нитрида галлия большой площади. Полученный объёмный материал представлял собой пластины длиной 20 см, шириной от 5 см, толщиной до 3 мм. Было установлено, что рост GaN происходил с участием жидкой фазы (расплава галлия). Отсутствие взаимодействия между жидкой фазой Ga и керамической поверхностью обеспечивало свободное отделение выращенного материала после окончания ростового процесса. Тип формирующейся структуры GaN определялся на стадии его нуклеации характером растекания Ga по ростовой поверхности, который, в свою очередь, зависел от соотношения компонентов V/III в составе газовой смеси в зоне роста. Полученный материал представлял собой полупроводник n -типа со структурой высокоупорядоченной (0001) вюрцитной текстуры. Формирование преимущественной ориентации текстуры происходило в соответствии с классическим механизмом «эволюционного отбора» [13]. Текстурированный GaN не содержал трещин. С использованием механической обработки и резки из выращенного материала могли быть получены образцы требуемой для исследований формы и толщины. При воздействии ионных и электронных пучков в рамках стандартных методов исследования, таких, как ОЭС, ВИМС, МКЛ и ФЛ, материал демонстрировал необычное яркое свечение в широком диапазоне температур от криогенных до комнатной. Оно распространялось в его объеме на значительное (сотни микрометров) расстояние от области возбуждения. Результаты ПЭМ показали, что доминирующим типом дефектов в текстурированном GaN являлись БДУ типа I_1 с плотностью до 10^6 см^{-1} , представляющие собой выделения кубической фазы в гексагональном нитриде галлия. Установленные особенности дефектной структуры позволили утверждать, что происхождение необычных эмиссионных свойств текстурированного GaN может быть описано в рамках модели материала с «неклассическими» квантовыми ямами [14]. Модель

предполагает, что БДУ в гексагональном GaN представляют собой наноразмерные гетерополитипные структуры с атомно-плоскими интерфейсами. Эффективная люминесценция в УФ части спектра возникает в результате излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на внутренних границах БДУ. Предложенная в [14] модель была верифицирована результатами ряда экспериментальных исследований, обзор которых представлен в работе [15]. Как было установлено положение линий эмиссии излучения, связанного с БДУ различных типов в GaN, определяется их структурой: для типа I_1 — 3,40–3,42 эВ (толщина БДУ соответствует $0,5c_0$, где c_0 – параметр решётки в направлении [0001]); для I_2 — 3,32–3,36 эВ (толщина c_0); для БДУ типа E — 3,29 эВ (толщина $15 c_0$); для сегментов кубической фазы — 3,0–3,27 эВ (толщина до 3 нм).

Корреляция оптических свойств текстурированного GaN со спецификой его дефектной структуры была установлена на основе сравнительного анализа результатов ПЭМ и низкотемпературной ФЛ. На Рисунке 11 показаны спектры низкотемпературной ФЛ образцов с низкой и высокой плотностью БДУ.

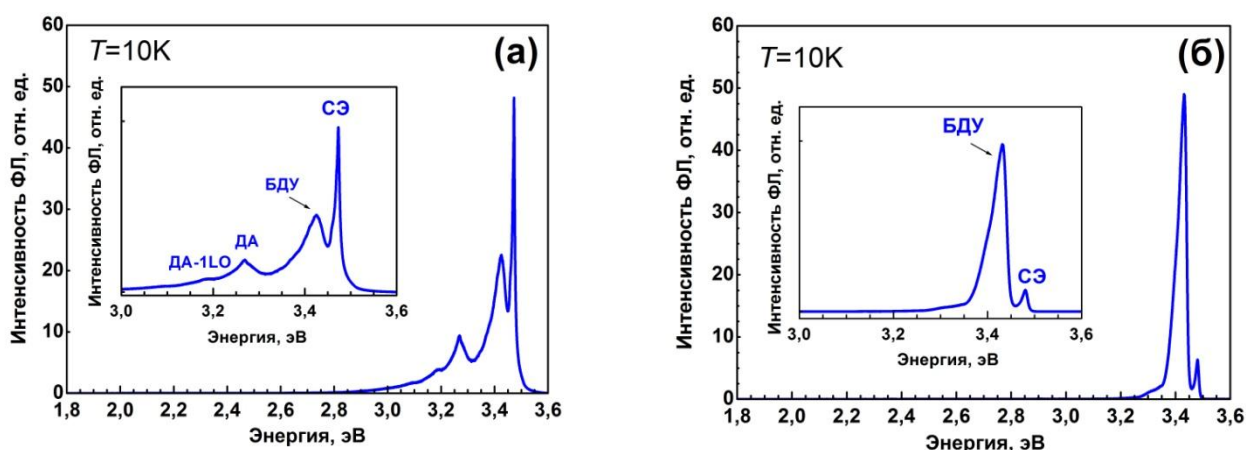


Рисунок 11 — Спектры низкотемпературной ФЛ, полученные на образцах объемного GaN: (а) – с низкой, и (б) – высокой плотностью дефектов упаковки

В спектрах присутствуют: полоса донорно-акцепторной рекомбинации (ДА) с положением максимума на 3,27 эВ и её фонная реплика (ЛО – энергия оптического продольного фонона); узкая полоса с максимумом 3,47 эВ и полушириной 11 мэВ, соответствующая рекомбинации свободных экситонов (СЭ); пик с энергией 3,42 эВ и полушириной 21 мэВ, положение которого соответствует люминесценции экситона, связанного с БДУ типа I_1 . Была установлена явная зависимость интенсивности пика 3,42 эВ от плотности БДУ. В спектрах ФЛ образцов с низкой плотностью БДУ доминировала полоса свободного экситона (Рисунок 11(а)). В образцах с максимальной плотностью ДУ $I_1 \sim 10^6 \text{ см}^{-1}$ соотношение интенсивностей полосы излучения, определяемого рекомбинацией свободного экситона, и

полосы люминесценции, соответствующей рекомбинации экситонов, связанных на ДУ, составляло 1/10 (Рисунок 11(б)).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что в зависимости от использованных режимов анодизации на основе монокристаллических бинарных полупроводников SiC и GaN могут быть получены самоорганизованные нано-, микро- и мезо-пористые структуры, кристаллический каркас которых либо сохраняет физико-химические свойства исходного материала, либо имеет измененный фазовый состав. Продемонстрирована возможность создания на основе пористых SiC и GaN материалов с широким разнообразием морфологических форм в результате приложения к ним внешних воздействий.
2. Показано, что в условиях анодизации формирование нанопор со стабильным радиусом в десятки нанометров является первичным процессом. Формирование всех прочих наблюдаемых в эксперименте пористых структур обусловлено вторичными процессами их огрубления, возникающими под действием внутренних и внешних стимулирующих факторов.
3. Установлено, что нанопористый карбид кремния сохраняет стехиометрический состав при отжигах до температуры 1700 °C, проводимых в атмосфере Ar; при отжигах в вакууме — до температуры 1500 °C; стехиометрический состав в микропористом SiC сохраняется до температуры нагрева 1500 °C в атмосфере аргона; в условиях вакуума — до температуры 1200 °C. Сохранение химического состава и подавление поверхностного испарения пористого карбида кремния (ПКК) возможно при отжигах в замкнутой изотермической «сэндвич»-ячейке до температур ~2200 °C.
4. Экспериментально определены оптимальные условия для получения графеновых покрытий на карбиде кремния со слоями ПКК методом термического разложения SiC и исследованы структурные свойства таких покрытий. Получены иерархические объёмные структуры, которые представляют собой 3D-SiC матрицу, образованную сообщающимися порами с двумерным графеновым покрытием внешних и внутренних поверхностей. Разработана технология создания тестовых элементов, предназначенных для изучения электрических и транспортных свойств графеновых слоев, полученных на подложках SiC.
5. Исследовано влияние температуры и состава паровой смеси в камере отжига на процессы самоструктурирования поверхности кремниевых пластин в условиях высокочастотного нагрева. Получены кремниевые пластины с плотными массивами поверхностных структур с управляемым периодом в диапазоне 5–100 мкм.

6. Показано, что в ПКК механизмы диффузии примесей при низких (1100–1400 °С) и высоких (1700–2200 °С) температурах отжига принципиально различаются. В случае пониженных температур наблюдается ускоренный поверхностный характер диффузии, определяемый наличием ускоренных диффузионных путей — внутренних свободных поверхностей. При высоких температурах, определяющих высокую степень огрубления пористой структуры, пористый материал не имеет преимуществ в скорости диффузии перед монолитным SiC.
7. Проведены расчёты, показавшие, что случае, когда в пористом материале одновременно происходит два процесса: диффузия преднамеренно вводимых примесей, обусловленная градиентом их концентрации, и огрубление пористой структуры, поддерживаемое диффузией собственных дефектов (вакансий), учет вакансионно-диффузионных механизмов позволяет описать механизмы диффузии примеси и определить основные её параметры.
8. Низкотемпературной (1100 °С) диффузией ванадия (V) из источника примеси, напыленного на поверхность ПКК, получены полуизолирующие слои с удельным сопротивлением $\rho = 5 \times 10^{11}$ Ом·см при 500 К, что превышает известные величины ρ для полуизолирующих слоев SiC, получаемых при легировании ванадием во время роста объёмных кристаллов или с использованием ионной имплантации.
9. Низкотемпературной (1200 °С) диффузией атомов кремния (Si) из плёнки SiO₂, напыленной на поверхность ПКК, проведено легирование собственными дефектами кристаллической матрицы слоёв ПКК. В результате получен полуизолирующий материал с удельным сопротивлением на уровне $\sim 10^{11}$ Ом·см. Значение электрического поля пробоя в полученных полуизолирующих слоях ПКК составило 4.6×10^6 В/см, что соответствует параметрам полуизолирующего SiC, изготавливаемого для применений в технологиях силовой и сверхвысокочастотной микроэлектроники.
10. На примере низкотемпературной (1100 °С) диффузии эрбия (Er) в кристаллическую матрицу ПКК показано, что легирующая примесь может быть введена из химического раствора, нанесенного на поверхность пористых структур. Простота диффузионного метода, предложенного для осуществления легирования SiC, определяет перспективы его использования в технологиях создания эффективных ИК светоизлучающих приборов для современных телекоммуникационных устройств.
11. На примере подложек ПКК, имплантированных магнием, показано, что пористая структура подложки позволяет осуществлять эффективное низкотемпературное (900 °С) акцепторное автолегирование выращиваемого на ней эпитаксиального слоя GaN, выступая в качестве источника примеси.

12. Показано, что пористые структуры, сохраняющие основные свойства исходных широкозонных полупроводниковых материалов, могут служить модельными объектами, позволяющими выявлять и/или более детально изучать соответствие свойств материалов условиям их практических применений. Свойство пористых структур SiC, заключающееся в значительной суммарной площади присущих им свободных поверхностей, позволило установить природу дефектов, ответственных за деградацию рабочих характеристик карбидкремниевых приборов на основе МОП-структур.
13. Выявлен и объяснен эффект самозалечивания трещин, образующихся в процессе роста толстых слоёв GaN.
14. Продемонстрировано преимущество методов выращивания слоев SiC и GaN, использующих подложки с пористыми слоями. В частности, показано, что в результате перераспределения напряжений несоответствия уровни остаточных напряжений и плотности проникающих дислокаций (10^8 см^{-2}) в гетероэпитаксиальных слоях GaN толщиной в несколько микрометров могут быть сравнимыми с теми же уровнями, достигаемыми в GaN толщиной в несколько сотен микрометров. В случае гомоэпитаксии было достигнуто снижение плотности проникающих дислокаций до уровня 10^5 см^{-2} , характерного для лучших образцов квазиобъемных пластин и объемных кристаллов GaN.
15. При изучении свойств и структуры гомоэпитаксиальных слоев GaN и SiC, выращенных на подложках с наноструктурированным объемом (пористым), был впервые экспериментально выявлен механизм коллективного взаимодействия в системе точечных и линейных структурных дефектов в пористой среде.
16. Показано, что использование подложек с пористыми структурами открывает возможность контроля над качеством эпитаксиальных слоев широкозонных материалов малых толщин, используемых в приборных структурах. На основе структуры «SiC/пористый SiC/SiC» создан диод Шоттки с блокирующим напряжением в 300 В и минимальными токами утечки с рекордной, по сравнению с аналогами на основе SiC, площадью в $(1 \times 1) \text{ см}^2$.
17. На основе изучения особенностей формирования пористых структур в SiC предложен новый подход к решению проблемы быстрой эффективной характеристики монокристаллических слитков, который может быть использован для экспресс-диагностики их качества, в том числе в условиях массового производства объемных кристаллов SiC.
18. В условиях хлорид-гидридного синтеза при использовании керамических пластин из нитрида бора в качестве подложек большой площади получены пластины объемного GaN с высокоориентированной [0001]-текстурой, свободно отделяющиеся от поверхности подложки после окончания ростового процесса. Установлено, что электрические, теплофизические и механические свойства материала полученных пластин объемного GaN

соответствуют свойствам материала, получаемого традиционными методами эпитаксиального и объёмного роста.

19. Показано, что в условиях хлорид-гидридного процесса рост текстурированного GaN происходит с участием жидкой фазы (расплава галлия), самоорганизующейся на поверхности керамической подложки. Тип структуры нитрида галлия определяется соотношением компонентов V/III в составе газовой смеси в зоне роста. Формирование преимущественной ориентации текстуры происходит в соответствии с классическим механизмом «эволюционного отбора» по принципу саморегуляции роста текстурированных кристаллов.
20. Показано, что текстурированный нитрид галлия обладает эффективной люминесценцией в УФ части спектра в диапазоне температур от криогенных до комнатной.

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы, опубликованные в научных журналах, включенных в перечень ВАК

- A1. Мынбаева, М.Г. Транспортные свойства пленок графена, выращенных методом термодеструкции поверхности SiC (0001) в среде аргона / С.П. Лебедев, И.А. Елисеев, В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, В.С. Левицкий, М.Г. Мынбаева, М.М. Кулагина, В. Hähnlein, J. Rezoldt, А.А. Лебедев // Письма в Журнал технической физики. – 2017. – Т. 43, В. 18. – С. 64–72 (0,56 п.л./0,12 п.л.).
- A2. Мынбаева, М.Г. Формирование структур графит/SiC методом термического разложения карбида кремния / М.Г. Мынбаева, А.А. Лаврентьев, К.Д. Мынбаев // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50, В. 1. – С. 138–142. (0,31 п.л./0,25 п.л.)
- A3. Мынбаева, М.Г. Получение толстых слоев нитрида галлия методом многостадийного роста на подложках с колонной структурой / М.Г. Мынбаева, Д.А. Кириленко, А.А. Ситникова, А.В. Кремлева, К.Д. Мынбаев, В.И. Николаев, М.А. Одноблюдов, Х. Липсанен, В.Е. Бугров, А.Е. Романов // Вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2016. – Т. 16, В. 6. – С. 1048–1055. (0,50 п.л./0,38 п.л.).
- A4. Мынбаева, М.Г. Оптические свойства толстых слоев нитрида галлия, выращенных хлорид-гидридной эпитаксией на структурированных подложках / М.Г. Мынбаева, А.И. Печников, А.Н. Смирнов, Д.А. Кириленко, С.Ч. Рауфов, А.А. Ситникова, М.А. Одноблюдов, В.Е. Бугров, К.Д. Мынбаев, В.И. Николаев, А.Е. Романов // Физика и механика материалов. – 2016. – Т. 29, В. 1. – С. 24–31. (0,50 п.л./0,31 п.л.).
- A5. Мынбаева, М.Г. Светоизлучающие *p-n* структуры, выращенные хлорид-гидридной эпитаксией на структурированных подложках GaN/Al₂O₃ / М.Г. Мынбаева, А.И. Печников, Ш.Ш. Шарофидинов, В.Е. Бугров, К.Д. Мынбаев, С.И. Степанов, М.А. Одноблюдов, В.И.

- Николаев, А.Е. Романов // Физика и механика материалов. – 2015. – Т. 22, В. 1. – С. 30–38. (0,50 п.л./0,25 п.л.).
- А6. Мынбаева, М.Г. Пластины кристаллического GaN большой площади / М.Г. Мынбаева, А.И. Печников, А.А. Ситникова, Д.А. Кириленко, А.А. Лаврентьев, Е.В. Иванова, В.И. Николаев // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41, В. 5. – С. 84–90. (0,44 п.л./0,31 п.л.).
- А7. Мынбаева, М.Г. Особенности хлорид-гидридной эпитаксии нитридных материалов на подложке кремния / М.Г. Мынбаева, А.А. Головатенко, А.И. Печников, А.А. Лаврентьев, К.Д. Мынбаев, В.И. Николаев // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, В. 11. – С. 1573–1577. (0,31 п.л./0,25 п.л.).
- А8. Мынбаева, М.Г. Эффект самоструктурирования пластин монокристаллического кремния в условиях индукционного нагрева в вакууме / М.Г. Мынбаева, С.П. Лебедев, А.А. Лаврентьев, К.Д. Мынбаев, А.А. Головатенко, А.А. Лебедев, В.И. Николаев // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, В. 3. – С. 350–353. (0,25 п.л./0,19 п.л.).
- А9. Мынбаева, М.Г. Анализ дефектов упаковки в нитриде галлия с использованием преобразования Фурье высокоразрешающих изображений / Д.А. Кириленко, А.В. Кремлева, А.А. Ситникова, А.В. Кремлева, М.Г. Мынбаева, В.И. Николаев // Письма в Журнал технической физики. – 2014. – Т. 40, В. 24. – С. 60–68. (0,56 п.л./0,19 п.л.).
- А10. Мынбаева, М.Г. Коллективные эффекты в системе структурных дефектов нитрида галлия в условиях гомоэпитаксии на пористой подложке / М.Г. Мынбаева, А.Е. Николаев, А.А. Ситникова, Р.В. Золотарёва, К.Д. Мынбаев // Письма в Журнал технической физики. – 2012. – Т. 38, В. 9. – С. 31–36. (0,38 п.л./0,25 п.л.).
- А11. Мынбаева, М.Г. Получение затравочных кристаллов улучшенного качества для роста объемного карбида кремния / М.Г. Мынбаева, П.Л. Абрамов, А.А. Лебедев, А.С. Трегубова, Д.П. Литвин, А.В. Васильев, Т.Ю. Чемякова, Ю.Н. Макаров // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, В. 6. – С. 847–851. (0,31 п.л./0,19 п.л.).
- А12. Мынбаева, М.Г. Фотоэлектрические свойства пористых гетероструктур GaN/SiC / М.Г. Мынбаева, А.А. Ситникова, К.Д. Мынбаев // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, В. 10. – С. 1369–1372. (0,25 п.л./0,12 п.л.).
- А13. Мынбаева, М.Г. Диффузия в пористом карбиде кремния / Е.Л. Панкратов, Е.Н. Мохов, М.Г. Мынбаева, К.Д. Мынбаев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, В. 5. – С. 885–891. (0,38 п.л./0,12 п.л.).
- А14. Мынбаева, М.Г. Новый подход к экспресс-характеризации монокристаллического карбида кремния / М.Г. Мынбаева // Письма в Журнал технической физики. – 2010. – Т. 36, В. 2. – С. 70–76. (0,44 п.л./0,44 п.л.).

- A15. Мынбаева, М.Г. О высокотемпературном диффузионном легировании пористого SiC / М.Г. Мынбаева, Е.Н. Мохов, А.А. Лаврентьев, К.Д. Мынбаев // Письма в Журнал технической физики. – 2008. – Т. 34, В. 17. – С. 13–19. (0,44 п.л./0,19 п.л.).
- A16. Мынбаева, М.Г. Люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев и гетероструктур на основе GaN, выращенных на подложках пористого SiC / К.Д. Мынбаев, М.Г. Мынбаева, А.С. Зубрилов, Н.В. Середова // Письма в Журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, В. 2. – С. 74–79. (0,38 п.л./0,19 п.л.).
- A17. Мынбаева, М.Г. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии структуры эпитаксиальных пленок нитрида галлия, выращенных на подложках с различной морфологии границы раздела / А.А. Ситникова, С.Г. Конников, Д.А. Кириленко, М.Г. Мынбаева, М.А. Одноблюдов, В.Е. Бугров, Т. Ланг // Поверхность. Нейтронные, синхротронные и рентгеновские исследования. – 2007. – № 5. – С. 51–55. (0,31 п.л./0,12 п.л.).
- A18. Mynbaeva, M. Cathodoluminescence and TEM studies of HVPE GaN layers grown on porous SiC substrates / E. Kolesnikova, M. Mynbaeva, A. Sitnikova // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, В. 4. – С. 387–390. (0,25 п.л./0,12 п.л.).
- A19. Мынбаева, М.Г. Механизм релаксации напряжений несоответствия при эпитаксиальном росте GaN на пористом SiC / М.Г. Мынбаева, О.В. Константинов, К.Д. Мынбаев, А.Е. Романов, А.А. Ситникова // Письма в Журнал технической физики. – 2006. – Т. 32, В. 23. – С. 25–31. (0,44 п.л./0,31 п.л.).
- A20. Мынбаева, М.Г. К вопросу о роли вакансий в образовании пор при анодизации SiC / М.Г. Мынбаева, Д.А. Бауман, К.Д. Мынбаев // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, В. 9. – С. 1571–1577. (0,44 п.л./0,25 п.л.).
- A21. Мынбаева, М.Г. Дрейфовая подвижность носителей заряда в пористом карбиде кремния / Л.П. Казакова, М.Г. Мынбаева, К.Д. Мынбаев // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, В. 9. – С. 1118–1120. (0,19 п.л./0,06 п.л.).
- A22. Мынбаева, М.Г. Диффузия магния из подложек пористого карбида кремния при автолегировании эпитаксиальных слоев нитрида галлия / М.Г. Мынбаева, А.А. Лаврентьев, А.В. Фомин, К.Д. Мынбаев, А.А. Лебедев // Письма в Журнал технической физики. – 2003. – Т. 29, В. 11. – С. 72–78. (0,44 п.л./0,25 п.л.).
- A23. Мынбаева, М.Г. Полуизолирующие слои карбида кремния, полученные диффузией ванадия в пористый SiC / М.Г. Мынбаева, А.А. Лаврентьев, Н.И. Кузнецов, А. Н. Кузнецов, К.Д. Мынбаев, А.А. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, В. 5. – С. 612–615. (0,25 п.л./0,19 п.л.).

Работы, опубликованные в научных журналах и трудах конференций, включенных в перечень Web of Science и Scopus

- A24. Mynbaeva, M.G. On cracking in thick GaN layers grown on sapphire substrates / M.G. Mynbaeva, A.A. Sitnikova, A.N. Smirnov, K.D. Mynbaev, H. Lipsanen, A.V. Kremleva, D.A. Bauman, V.E. Bougrov, A.E. Romanov // *Materials Physics and Mechanics*. – 2020. – Vol. 44, No. 1. – P. 1–7. (0,44 п.л./0,38 п.л.).
- A25. Mynbaeva, M. Application of XRD methods for the pilot studies of new functional materials for photonics / M. Dermeneva, D. Muravijova, M. Mynbaeva, V. Bougrov, M. Yagovkina // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1124. – P. 081008. (0,25 п.л./0,19 п.л.).
- A26. Mynbaeva, M.G. TEM study of defect structure of GaN epitaxial films grown on GaN/Al₂O₃ substrates with buried column pattern / M.G. Mynbaeva, A.V. Kremleva, D.A. Kirilenko, A.A. Sitnikova, A.I. Pechnikov, K.D. Mynbaev, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, H. Lipsanen, A.E. Romanov // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol. 445. – P. 30–36. (0,44 п.л./0,31 п.л.).
- A27. Mynbaeva, M.G. Effect of nano-column properties on self-separation of thick GaN layers grown by HVPE / V.I. Nikolaev, A. Golovatenko, M.G. Mynbaeva, I.P. Nikitina, N.V. Seredova, A. Pechnikov, V. Bougrov, M. Odnobludov // *Physica Status Solidi C*. – 2014. – Vol. 11, Is. 3–4. – P. 502–504. (0,25 п.л./0,19 п.л.).
- A28. Mynbaeva, M.G. HVPE homo-epitaxial growth of GaN on porous substrates / M.G. Mynbaeva, A.E. Nikolaev, A.A. Sitnikova, K.D. Mynbaev // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15, No. 18. – P. 3640–3646. (0,44 п.л./0,38 п.л.).
- A29. Mynbaeva, M. Self-organized defect control during GaN homoepitaxial growth on nanostructured substrates / M. Mynbaeva, A. Sitnikova, A. Nikolaev, K. Vinogradova, K. Mynbaev, V. Nikolaev // *Physica Status Solidi C*. – 2013. – Vol. 10, No. 3. – P. 366–368. (0,19 п.л./0,12 п.л.).
- A30. Mynbaeva, M.G. Graphene-on-porous-silicon carbide structures / M.G. Mynbaeva, A.A. Sitnikova, S.P. Lebedev, V.N. Petrov, D.A. Kirilenko, I.S. Kotousova, A.N. Smirnov, A.A. Lavrent`ev // *Materials Science Forum*. – 2013. – Vols. 740–742. – P. 133–136. (0,25 п.л./0,19 п.л.).
- A31. Mynbaeva, M.G. Graphene/silicon carbide-based scaffolds / M.G. Mynbaeva, A.A. Sitnikova, D.A. Kirilenko, I.S. Kotousova // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2012. – Vol. 45, Is. 33. – P. 335303. (0,31 п.л./0,25 п.л.).
- A32. Mynbaeva, M.G. Analysis of erbium and vanadium diffusion in porous silicon carbide / M.G. Mynbaeva, E.L. Pankratov, E.N. Mokhov, K.D. Mynbaev // *Advances in Condensed Matter Physics*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 439617. (0,62 п.л./0,12 п.л.).

- A33. Mynbaeva, M.G. An effective method of characterization of SiC substrates / M.G. Mynbaeva, A.A. Lebedev // Materials Science Forum. – 2009. – Vols. 615–617. – P. 279–282. (0,25 п.л./0,19 п.л.).
- A34. Mynbaeva, M. Comparative investigation of optical and structural properties of porous SiC / M.M. Rodriguez, J.M. Rivas, A.D. Cano, T.V. Torchynska, J.P. Gomez, G.G. Gasga, S.J. Sandoval, M. Mynbaeva // Microelectronics Journal. – 2008. – Vol. 39, Is. 3–4. – P. 494–498. (0,31 п.л./0,06 п.л.).
- A35. Mynbaeva, M. Optical and structural properties of SiC nanocrystals / M.M. Rodriguez, A.D. Cano, T.V. Torchynska, J.P. Gomez, G.G. Gasga, G. Polupan, M. Mynbaeva // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2008. – Vol. 19, Is. 8–9. – P. 682–686. (0,31 п.л./0,12 п.л.).
- A36. Mynbaeva, M.G. On application of electrochemical capacitance-voltage profiling technique for *n*-type SiC / M. Mynbaeva, M. Kayambaki, K. Mynbaev, K. Zekentes // Semiconductor Science and Technology. – 2008. – Vol. 23, No. 7. – P. 075039. (0,38 п.л./0,25 п.л.).
- A37. Mynbaeva, M. HVPE GaN growth on porous SiC with closed surface porosity / M. Mynbaeva, A. Sitnikova, A. Tregubova, K. Mynbaev // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 303, No. 2. – P. 472–479. (0,50 п.л./0,38 п.л.).
- A38. Mynbaeva, M. Stimulation of excitonic and defect-related luminescence in porous SiC / T.V. Torchynska, A.D. Cano, M. Dubic, S. Ostapenko, M. Mynbaeva // Physica B: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 376. – P. 367–369. (0,19 п.л./0,06 п.л.).
- A39. Mynbaeva, M. On current limitations in porous SiC applications / M. Mynbaeva, A. Lavrent`ev, I. Kotousova, A. Volkova, K. Mynbaev, A. Lebedev // Materials Science Forum. – 2005. – Vols. 483–485. – P. 269–272. (0,25 п.л./0,19 п.л.).
- A40. Mynbaeva, M.G. Porous GaN/SiC templates for homoepitaxial growth: effect of the built-in stress on the formation of porous structures / M.G. Mynbaeva, K.D. Mynbaev, A. Sarua, M. Kuball // Semiconductor Science and Technology. – 2005. – Vol. 20, No. 1. – P. 50–55. (0,38 п.л./0,25 п.л.).
- A41. Mynbaeva, M. Photoluminescence and Raman spectroscopy in porous SiC / T.V. Torchynska, A. Diaz Cano, S. Jiménez-Sandoval, M. Dubic, S. Ostapenko, M. Mynbaeva // Microelectronics Journal. – 2005. – Vol. 36, Nos. 3–6. – P. 536–538. (0,19 п.л./0,06 п.л.).
- A42. Mynbaeva, M. Raman scattering investigation on porous SiC layers / T.V. Torchynska, M. Morales Rodríguez, A. Vivas Hernandez, G. Polupan, S. Ostapenko, M. Mynbaeva // Physica Status Solidi C. – 2005. – Vol. 2, No. 8. – P. 2962–2965. (0,25 п.л./0,06 п.л.).

- A43. Mynbaeva, M. Raman-scattering and structure investigations on porous SiC layers / T.V. Torchynska, A. Vivas Hernandez, A. Diaz Cano, S. Jiménez-Sandoval, S. Ostapenko, M. Mynbaeva // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. – P. 033507. (0,25 п.л./0,06 п.л.).
- A44. Mynbaeva, M. Spin-on doping of porous SiC with Er / Y. Koshka, Y. Song, J. Walker, S.E. Saddow, M. Mynbaeva // Materials Science Forum. – 2004. – Vols. 457–460, Is. 1–2. – P. 763–766. (0,25 п.л./0,12 п.л.).
- A45. Mynbaeva, M. 4H-SiC power schottky diodes. On the way to solve the size limiting issues / A. Syrkin, V. Dmitriev, V. Soukhoveev, M. Mynbaeva, R. Kakanakov, C. Hallin, E. Janzen // Materials Science Forum. – 2004. – Vols. 457–460. – P. 985–988. (0,25 п.л./0,06 п.л.).
- A46. Mynbaeva, M. Porous SiC for HT chemical sensing devices: an assessment of its thermal stability / J. Bai, G. Dhanaraj, P. Gouma, M. Dudley, M. Mynbaeva // Materials Science Forum. – 2004. – Vols. 457–460, Is. 1–2. – P. 1479–1482. (0,25 п.л./0,06 п.л.).
- A47. Mynbaeva, M. Effective carrier concentration in porous silicon carbide / P.A. Ivanov, M.G. Mynbaeva, S.E. Saddow // Semiconductor Science and Technology. – 2004. – Vol. 19, No. 3. – P. 319–322. (0,19 п.л./0,06 п.л.).
- A48. Mynbaeva, M. Porous SiC — Prospective applications / M. Mynbaeva // Material Research Society Symposium Proceedings. – 2003. – Vol. 742. – P. 309–320. (0,75 п.л./0,75 п.л.).
- A49. Mynbaeva, M.G. Semi-insulating porous SiC substrates / M.G. Mynbaeva, K.D. Mynbaev, V.A. Ivantsov, A.A. Lavrent'ev, B.A. Grayson, J.T. Wolan // Semiconductor Science and Technology. – 2003. – Vol. 18, No. 6. – P. 602–606. (0,31 п.л./0,19 п.л.).
- A50. Mynbaeva, M. Porous SiC: New applications through in- and out- dopant diffusion / M. Mynbaeva, N. Kuznetsov, A. Lavrent'ev, K. Mynbaev, J.T. Wolan, B. Grayson, V. Ivantsov, A. Syrkin, A. Fomin, S.E. Saddow // Materials Science Forum. – 2003. – Vols. 433–436. – P. 657–660. (0,25 п.л./0,19 п.л.).
- A51. Mynbaeva, M. Characterization of porous SiC substrates and of the epilayer structures Grown on Them / B. Raghothamachar, J. Bai, W.M. Vetter, P. Gouma, M. Dudley, M. Mynbaeva, M.T. Smith, S.E. Saddow // Material Research Society Symposium Proceedings. – 2003. – Vol. 742. – P. 109–114. (0,38 п.л./0,12 п.л.).
- A52. Mynbaeva, M. EPR studies of interface defects in *n*-type 6H-SiC/SiO₂ using porous SiC / H.J. Von Bardeleben, J.L. Cantin, M. Mynbaeva, S.E. Saddow // Materials Science Forum. – 2003. – Vols. 433–436. – P. 495–498. (0,25 п.л./0,12 п.л.).
- A53. Mynbaeva, M. Photoconductivity in porous GaN layers / M. Mynbaeva, N. Bazhenov, K. Mynbaev, V. Evstropov, S.E. Saddow, Y. Koshka, Y. Melnik // Physica Status Solidi B. – 2001. – Vol. 228, No. 2. – P. 589–592. (0,25 п.л./0,12 п.л.).

- A54. Mynbaeva, M. Chemical vapor deposition of 4H-SiC epitaxial layers on porous SiC substrates / M. Mynbaeva, S.E. Saddow, G. Melnychuk, I. Nikitina, M. Scheglov, A. Sitnikova, N. Kuznetsov, K. Mynbaev, V. Dmitriev // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 78, No. 1. – P. 117–119. (0,19 п.л./0,06 п.л.).
- A55. Mynbaeva, M. Growth of SiC epitaxial layers on porous surfaces of varying porosity / S.E. Saddow, M. Mynbaeva, M.C.D. Smith, A.N. Smirnov, V. Dmitriev // *Applied Surface Science*. – 2001. – Vol. 184, Nos. 1–4. – P. 72–78. (0,44 п.л./0,25 п.л.).
- A56. Mynbaeva, M. Electrical characterization of Schottky diodes fabricated on SiC epitaxial layers grown on porous SiC substrates / N.I. Kuznetsov, M.G. Mynbaeva, G. Melnychuk, V.A. Dmitriev, S.E. Saddow // *Applied Surface Science*. – 2001. – Vol. 184, Nos. 1–4. – P. 483–486. (0,25 п.л./0,06 п.л.).
- A57. Mynbaeva, M. SiC defect density reduction by epitaxy on porous surfaces / S.E. Saddow, M. Mynbaeva, W.J. Choyke, R.P. Devaty, Song Bai, G. Melnychuk, Y. Koshka, V. Dmitriev, C.E.C. Wood // *Materials Science Forum*. – 2001. – Vols. 353–356. – P. 115–118. (0,25 п.л./0,06 п.л.).
- A58. Mynbaeva, M. Growth of SiC and GaN on porous buffer layers / M. Mynbaeva, N.S. Savkina, A.S. Tregubova, M.P. Sheglov, A.A. Lebedev, A. Zubrilov, A. Titkov, A. Kryzhanovskii, K. Mynbaev, N. Seredova, D. Tsvetkov, S. Stepanov, A. Cherenkov, I. Kotousova, V.A. Dmitriev // *Materials Science Forum*. – 2000. – Vols. 338–342. – P. 225–228. (0,25 п.л./0,12 п.л.).
- A59. Mynbaeva, M. Structural characterization and strain relaxation in porous GaN layers / M. Mynbaeva, A. Titkov, A. Kryzhanovskii, V. Ratnikov, K. Mynbaev, R.Laiho, H. Huhtinen, V.A. Dmitriev // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 76, No. 9. – PP. 1113–1115. (0,19 п.л./0,12 п.л.).

Работы, опубликованные в других изданиях

- A60. Mynbaeva, M. Strain relaxation in GaN layers grown on porous GaN sublayers / M. Mynbaeva, A. Titkov, A. Kryzhanovskii, I. Kotousova, A.S. Zubrilov, V.V. Ratnikov, V.Yu. Davydov, N.I. Kuznetsov, K. Mynbaev, D.V. Tsvetkov, S. Stepanov, A. Cherenkov, V.A. Dmitriev // *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*. – 1999. – Vol. 4. – P. 14. (0,31 п.л./0,19 п.л.).
- A61. Mynbaeva, M.G. Wet chemical etching of GaN in H_3PO_4 with Al ions / M.G. Mynbaeva, Yu.V. Melnik, A.K. Kryzhanovskii, K.D. Mynbaev // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 1999. – Vol. 2, No. 8. – P. 430–433. (0,25 п.л./0,19 п.л.).
- A62. Mynbaeva, M.G. Porous GaN / M.G. Mynbaeva, D.V. Tsvetkov // *Institute of Physics: Conference Series*. – 1997. – Vol. 155. – P. 365–367. (0,19 п.л./0,12 п.л.).

Монография, главы в монографиях

- A63. Мынбаева, М.Г. Физические основы оптимизации свойств светодиодных материалов / В.Е. Бугров, М.Г. Мынбаева, К.Д. Мынбаев, В.И. Николаев, М.А. Одноблюдов, А.Е. Романов. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 159 с. ISBN 978-5-7577-0548-4. (9,94 п.л./2,00 п.л.)
- A64. Mynbaeva, M. Technological applications of porous SiC / M. Mynbaeva, K. Mynbaev // Nanocrystals and quantum dots of group IV semiconductors. Eds. T.V. Torchynska, Yu. V. Vorobiev. – New York: American Scientific Publishers, 2010. – P. 253-273. ISBN 1-58883-154-X. (1,31 п.л./1,00 п.л.).
- A65. Mynbaeva, M. HVPE growth of GaN on porous SiC substrates / M. Mynbaeva, K.D. Mynbaev, D. Tsvetkov // Porous silicon carbide and gallium nitride: epitaxy, catalysis, and biotechnology applications. Eds. R.M. Feenstra, C.E.C. Wood. – London: John Wiley and Sons, 2008. – P. 171–211. ISBN 978-0-470-51752-9. (2,56 п.л./2,00 п.л.).
- A66. Mynbaeva, M. Porous SiC technology / S.E. Saddow, M. Mynbaeva, M. MacMillan // Silicon carbide: materials, devices and applications. Eds. Z. Feng, J. Zhao. Series: Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices. Ed. M.O. Manasreh. – Taylor and Francis Engineering, 2003. – PP. 321–385. ISBN 978-1591690238. (4,00 п.л./1,50 п.л.).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmelzer, J. Ostwald ripening in porous materials / J. Schmelzer, J. Möller, V.V. Slezov, I. Gutzow, R. Pascova // Quimica Nova. – 1998. – Vol. 21, No. 4. – P. 529–533.
2. Siegel, M. Evolution of material voids for highly anisotropic surface energy / M. Siegel, M.J. Miksis, P.W. Voorhees // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2004. – Vol. 52, Is. 6. – P. 1319–1353.
3. Chazalviel, J.-N. Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding / J.-N. Chazalviel, R.B. Wehrspohn, F. Ozanam // Materials Science and Engineering B. – 2000. – Vols. 69–70. – P. 1–10.
4. Ivanov, P.A. Noise spectroscopy of local surface levels in semiconductors / P.A. Ivanov, M.E. Levinshtein, J.W. Palmour, S.L. Rumyantsev // Semiconductor Science and Technology. – 2000. – Vol. 15, No. 2. – P. 164–168.
5. Черемской, П.Г. Поры в твердом теле / П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
6. Righi, M.C. Surface-induced stacking transition at SiC(0001) / M.C. Righi, C.A. Pignedoli, G. Borghi, R. Di Felice, C.M. Bertoni, A. Catellani // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66, Is. 4. – P. 045320.

7. Askari, S. Ultra-small photoluminescent silicon-carbide nanocrystals by atmospheric-pressure plasmas / S. Askari, A.U. Haq, M. Macias-Montero, I. Levchenko, F. Yu, W. Zhou, K. Ostrikov, P. Maguire, V. Svrcek, D. Mariotti // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8, Is. 39. – P. 17141–17149.
8. Wang, Y. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology / Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, Y. Lin // *Trends in Biotechnology*. – 2011. – Vol. 29, Is. 5. – P. 205–212.
9. Громов, Д.Г. Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51, В. 10. – С. 2012–2021.
10. Кукушкин, С.А. Эволюция морфологии микропоры в хрупком твердом теле под действием внешней механической нагрузки / С.А. Кукушкин, С.В. Кузьмичев // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50. – В. 8. – С. 1390-1394.
11. Chen, C. Vacancy-assisted core transformation and mobility modulation of a-type edge dislocations in wurtzite GaN / C. Chen, F. Meng, H. Chen, P. Ou, G. Lan, B. Li, Q. Qiu, J. Song // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2019. – Vol. 52, No. 49. – P. 495301.
12. Большов, Л.А. О неустойчивости движения дислокации в пересыщенном вакансиями кристалле / Л.А. Большов, М.С. Вещунов, Л.В. Матвеев // *Атомная энергия*. – 1991. – Т. 70, В. 5. – С. 335-339.
13. van der Drift, A. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers / A. van der Drift // *Philips Research Reports*. – 1967. – Vol. 22. – P. 267-288.
14. Rebane, Y.T. Stacking faults as quantum wells for excitons in wurtzite GaN / Y.T. Rebane, Y.G. Shreter, M. Albrecht // *Physica Status Solidi A*. – 1997. – Vol. 164, Is. 1. – P. 141-144.
15. Lähnemann, J. Luminescence associated with stacking faults in GaN / J. Lähnemann, U. Jahn, O. Brandt, T. Flissikowski, P. Dogan, H.T. Grahn // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2014. – Vol. 47, No. 42. – P. 423001.