

Рост гексагонального нитрида бора (hBN) на подложках карбида кремния методом сублимации

© Е.Н. Мохов, В.Ю. Давыдов[¶], А.Н. Смирнов, С.С. Нагалюк

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: Valery.Davydov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 15 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2022 г.

Принята к публикации 26 сентября 2022 г.

Продемонстрирована возможность роста с использованием метода высокотемпературной сублимации из газовой фазы гексагонального нитрида бора (hBN) высокого структурного совершенства на подложках гексагонального карбида кремния (SiC). Полученные результаты указывают на перспективность использования данного метода для формирования в ходе одного технологического процесса высококачественных гетероструктур hBN/SiC большой площади, которые имеют высокий потенциал для приборных применений.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, высокотемпературная сублимация из газовой фазы, рамановская спектроскопия, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2022.10.53964.9961

1. Введение

Гексагональный нитрид бора (hBN) — широкозонный полупроводниковый материал, обладающий целым набором уникальных свойств, в последнее время вызывает большой интерес в связи с возможностью создания на его основе нового поколения оптоэлектронных полупроводниковых приборов с улучшенными характеристиками [1–3].

Основными способами выращивания hBN являются реактивное осаждение из паровой фазы (CVD) и эпитаксиальный рост из жидкой фазы (LPE). При выращивании hBN методом CVD в качестве затравок обычно используют переходные металлы — Cu, Ni, Fe, Pt или их сплавы. Установлено, что эти металлы способствуют росту гексагонального hBN. Синтез BN ведется при атмосферном давлении в среде аммиака с добавлением борана, боразина или трихлорборана. Этим методом были получены тонкие, толщиной в несколько атомных слоев, монокристаллические слои hBN большой площади [4], от 10 до 100 см², на металлических подложках. Температура роста в указанных выше методах обычно не превышала 1000°C. Для дальнейшего использования слои hBN отделялись с помощью специальных механических или химических методик. Выращиванию более толстых эпитаксиальных слоев препятствует то, что используемые металлические подложки имеют низкие температуры плавления. Анализ условий получения монокристаллов соединений с энергией связи (E_b), сравнимой с E_b hBN, показывает, что для роста толстых слоев или объемных монокристаллов hBN требуются температуры роста ~ 2000°C.

В настоящий момент имеется высокая потребность получения слоев hBN с толщинами > 1 микрона, так как последнее позволяет получать значительный объем

материала в промышленных масштабах с его дальнейшим использованием для различных приборных применений [5,6]. Так, в ряде работ использовались другие методы роста, например, метод жидкофазной эпитаксии [7–10]. Рост проводился в расплавах металлов: Ni [8], Ni–Cr [9] и Fe–Cr [10] с добавлением порошка BN. Установлено, что в системах, содержащих Ni или Fe, наблюдается увеличение толщины выращиваемого слоя. Так, из расплава Fe–Cr были получены кристаллы hBN толщиной до 200 мкм и длиной в несколько миллиметров [9]. Отмечалось, что с повышением температуры роста улучшается структурное совершенство кристаллов. Наиболее качественные монокристаллические слои hBN были выращены из расплавов Ba, Mg и Li, содержащих B и N, при повышенных давлениях и температурах (НРНТ-метод) [11,12]. Например, в работе [12] сообщалось о выращивании прозрачных и бесцветных пластинчатых монокристаллов hBN длиной 2.5 мм и толщиной 10 мкм при температуре роста 2100°C и давлении 30 кбар. К сожалению, данный метод — технически весьма сложен и требует специальной дорогостоящей аппаратуры [12]. Эпитаксиальные слои hBN толщиной в несколько микрон, с линейными размерами до 10 мм выращивались также на подложках AlN [13] и AlGaN [5] методом высокотемпературного химического осаждения (HTCVD) при температуре роста 1600°C.

Задача развития методов роста, направленных на увеличение толщины и площади высококачественных монокристаллов hBN на подложках широкозонных полупроводников, несомненно, является актуальной. Цель настоящей работы — разработка технологии выращивания толстых (диапазон толщин 5–20 мкм) монокристаллических слоев hBN большой площади методом сублимации

из газовой фазы (PVT) на подложках широкозонного полупроводника карбида кремния 6H-SiC.

2. Экспериментальная часть

Выращивание кристаллов hBN проводили в установке резистивного нагрева методом высокотемпературной сублимации из газовой фазы. Установка оборудована цилиндрическим графитовым нагревателем меандрового типа, который установлен внутри водоохлаждаемой камеры из нержавеющей стали, турбомолекулярным насосом, управляемым высокочастотным выпрямителем тока, пирометром спектрального соотношения и системой прокачки газа и поддержания давления во время ростового процесса. Использование нагревателя и теплоизоляции в установке выращивания, изготовленных из графита, может приводить к неконтролируемому легированию растущего кристалла углеродом. Для понижения уровня содержания углерода в выращиваемых кристаллах hBN были использованы замкнутые контейнеры, изготовленные из тантала. В качестве затравочного кристалла использовали пластину карбида кремния, политапа 6H (6H-SiC), диаметром ~ 15 мм, с ориентацией (0001) Si-грань. Источником паров BN служил поликристаллический порошок нитрида бора высокой чистоты. Расстояние между источником и подложкой составляло 1–2 мм. Температура выращивания находилась в пределах 1950–2100°C, давление азота в ростовой камере изменялось в пределах 300–700 мм рт.ст., чистота азота составляла 99.999%. В некоторых опытах в зону роста вводился литий, способствующий увеличению массопереноса BN. Скорость роста кристалла hBN варьировалась от 10 до 50 мкм/ч.

Для уменьшения плотности центров кристаллизации в настоящей работе использовалась малоазорная модификация методики физического осаждения из паровой фазы (PVT), известная как сублимационный сэндвич-метод (CCM) [14]. В настоящее время CCM широко применяется для роста высококачественных объемных кристаллов и эпитаксиальных слоев SiC [15], AlN и GaN [16]. В отличие от метода CVD, CCM позволяет вести рост на различных подложках в широком диапазоне температур 1800–2200°C с контролируемыми условиями роста, что важно для оптимизации условий получения высококачественных слоев hBN с требуемыми параметрами. При использовании CCM в условиях низких пересыщений легко реализовать слоевой механизм роста, при котором минимизируется возникновение в процессе выращивания новых некогерентных центров роста, что исключительно важно для получения высококачественных, с низкой плотностью дислокаций кристаллов.

Проведенные ранее исследования [16] показали, что эпитаксиальные слои AlN, выращенные на подложке SiC при температуре $\sim 2000^\circ\text{C}$, содержат примеси Si и C на уровне 1–10%. Подобный уровень легирования этими

примесями можно ожидать и в слоях hBN, выращенных на подложках SiC.

Выращенные эпитаксиальные слои исследовались методами рамановской спектроскопии и фотолюминесценции. Эксперименты проводились на спектрометре LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, Lille, France), оснащенном конфокальным микроскопом и кремниевой ПЗС матрицей, охлаждаемой до температуры жидкого азота. Для возбуждения рамановских спектров и спектров ФЛ использовалась линия $\lambda = 532$ нм (2.33 эВ) Nd:YAG-лазера (Torus, Laser Quantum, Inc., Edinburg, UK). Луч лазера на поверхности образца фокусировался с использованием объективов Olympus 100 \times (NA = 0.9) и Leica PL FLUOTAR 50 \times (NA = 0.55) в пятно диаметром ~ 1 –2 мкм. Спектры регистрировались с использованием дифракционных решеток 1800 и 600 штрихов/мм. В качестве эталонного образца сравнения использовался коммерчески доступный монокристаллический hBN производства фирмы HQ Graphene.

3. Результаты и обсуждение

В процессе роста были выращены эпитаксиальные слои hBN, диаметр образцов составлял ~ 15 мм, толщина варьировалась от 5 до 20 мкм. Фотография одного из образцов, используемых в наших исследованиях, приведена на рис. 1.

С целью установления кристаллической модификации выращенных образцов BN была использована методика рамановской спектроскопии (комбинационного рассеяния света). На рис. 2 представлены рамановские спектры, зарегистрированные на образце, выращенном на подложке SiC.

Гексагональный BN имеет пространственную симметрию $P6_3/mmc$ (точечная группа D_{6h}). На примитивную ячейку приходится две формульные единицы BN. Атомы бора и азота занимают позиции $2c$ и $2d$ соответственно. Механическое представление



Рис. 1. Поверхность кристалла hBN после роста на подложке 6H-SiC.

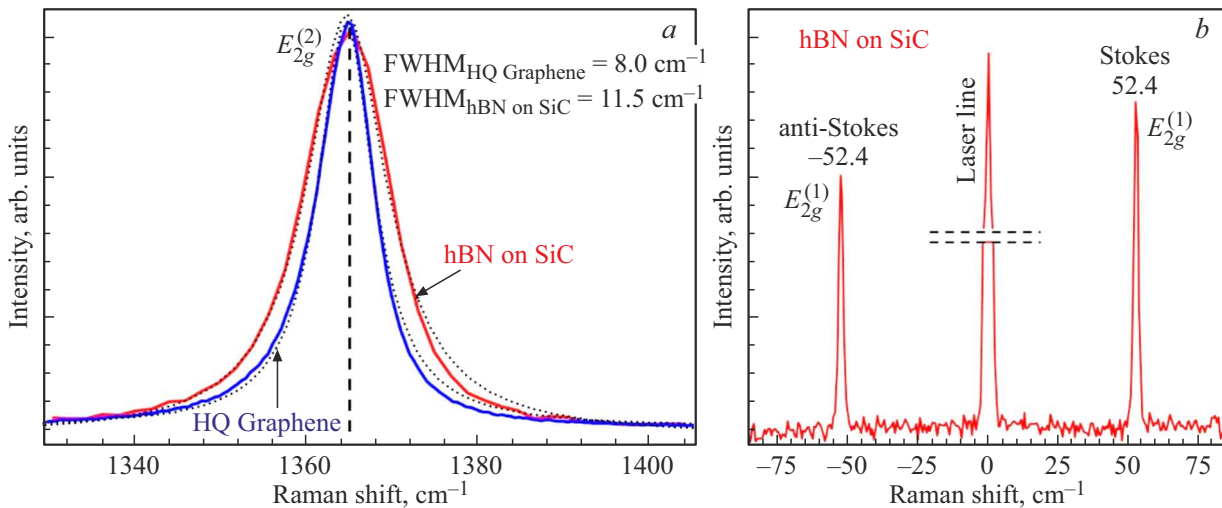


Рис. 2. *a* — рамановские спектры hBN в области фонона симметрии $E_{2g}^{(2)}$. Синим цветом показан спектр, зарегистрированный на эталонном образце hBN (HQ Graphene); красным цветом обозначен спектр образца hBN, выращенного на SiC. Точками показаны симуляции рамановских пиков лоренцевым контуром с параметром полной ширины на полувысоте (FWHM) 8.0 и 11.5 cm^{-1} . Пунктирной вертикальной линией указано положение максимума рамановских пиков 1365.2 cm^{-1} , соответствующее рассеянию света на оптическом фоне симметрии $E_{2g}^{(2)}$. *b* — низкочастотный рамановский спектр образца hBN, выращенного на SiC, зарегистрированный как в стоксовой (52.4 cm^{-1}), так и в антистоксовой (-52.4 cm^{-1}) областях спектра.

в Γ -точке зоны Бриллюэна может быть записано следующим образом: $\Gamma = \Gamma_{\text{ac}} + \Gamma_{\text{opt}} = 2(A_{2u} + B_{1g} + E_{2g} + E_{1u})$, где $\Gamma_{\text{ac}} = A_{2u} + E_{1u}$ и $\Gamma_{\text{opt}} = A_{2u} + 2B_{1g} + 2E_{2g} + E_{1u}$. Две колебательные моды являются акустическими и 6 мод оптическими. Среди оптических мод: A_{2u} и E_{1u} — инфракрасно-активные оптические моды, две B_{1g} — ИК и раман-неактивные (молчащие) моды, две E_{2g} — раман-активные оптические моды [17]. Таким образом, рамановский спектр hBN должен содержать две дважды вырожденные фононные моды симметрии E_{2g} . Высоочастотная мода $E_{2g}^{(2)}$ связана со смещениями атомов бора и азота в противоположных направлениях в каждой плоскости BN. Низкочастотная мода $E_{2g}^{(1)}$ обусловлена движением двух BN-плоскостей друг относительно друга, при этом в каждой плоскости атомы бора и азота смещаются в одном и том же направлении, которое меняется на противоположное направление в соседней плоскости. Однозначная идентификация гексагональной модификации BN обычно проводится путем детектирования обеих рамановских мод: низкочастотной $E_{2g}^{(1)}$ на частоте 52.5 cm^{-1} и высокочастотной $E_{2g}^{(2)}$ на частоте 1365.7 cm^{-1} [18]. Приведенные на рис. 3 рамановские спектры, зарегистрированные на образце, выращенном на подложке SiC, несомненно указывают на то, что этот образец является нитридом бора гексагональной модификации. Дополнительно, на рис. 3, *a* также приведен рамановский спектр, зарегистрированный на эталонном образце сравнения hBN. Видно, что частота рассеянного света 1365.2 cm^{-1} , наблюдаемая в спектрах обоих образцов, соответствует рамановскому пику симметрии $E_{2g}^{(2)}$ hBN. Ширина этого рамановского

пика на полувысоте (FWHM), отражающая время жизни оптического фонона, используется для оценки структурного совершенства монокристаллического hBN. Согласно литературным данным, параметр FWHM варьируется в диапазоне от 7.3 cm^{-1} [19] для образцов hBN, выращенных методом НРТ в Национальном институте материаловедения Японии (NIMS), до $14.8\text{--}25.0 \text{ cm}^{-1}$ для образцов, выращенных методом CVD [20]. Параметр $\text{FWHM} = 11.5 \text{ cm}^{-1}$, регистрируемый на hBN, выращенном на SiC, близок к параметру $\text{FWHM} = 8.0 \text{ cm}^{-1}$ для коммерчески доступного структурно-совершенного образца hBN (HQ Graphene).

После того как было показано, что метод PVT позволяет выращивать структурно-совершенный hBN на подложках 6H-SiC, методом ФЛ были исследованы его оптические свойства с целью идентификации неконтролируемых примесей, легирующих образец в ходе высокотемпературного роста. На рис. 3 приведены спектры ФЛ, зарегистрированные при температуре 100 K, как на образце hBN, выращенном на подложке SiC, так и на образце сравнения. Видно, что образец сравнения не содержит явных признаков примесной фотолуминесценции, тогда как образец, выращенный на SiC, демонстрирует широкую полосу ФЛ в видимой области спектра (600–780 нм). Данная полоса состоит из бесфононной линии (БФЛ) с максимумом излучения $E_{\text{ZPL}} = 1.97 \text{ эВ}$ и, как минимум, двух ее фононных повторений с характерной энергией фонона $E_{\text{ph}} = 160 \text{ мэВ}$, что соответствует максимуму плотности фононных состояний, связанному с плоской дисперсией продольных (TO) и поперечных (LO) оптических фононов в K и M точках зоны Бриллюэна hBN [21]. Аналогичный

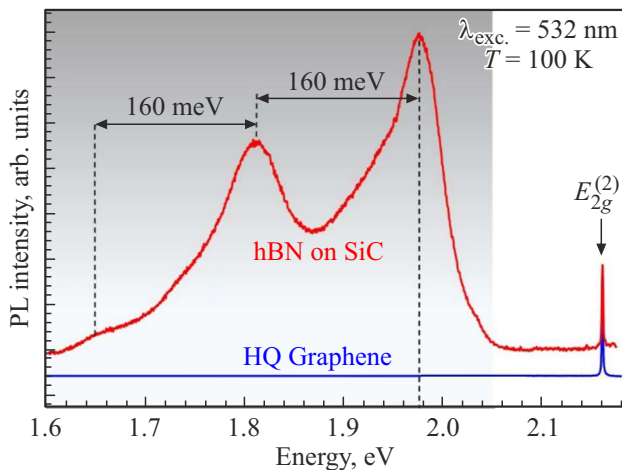


Рис. 3. Спектр ФЛ образца hBN, выращенного на подложке SiC (красный спектр), и спектр ФЛ образца hBN HQ Graphene (синий спектр). Вертикальной стрелкой обозначена рамановская линия $E_{2g}^{(2)}$, наблюдаемая в спектрах обоих образцов. Широкая полоса, соответствующая ФЛ дефектов, связанных с примесью углерода, обозначена серой штриховкой. Пунктирными линиями обозначены максимум БФЛ и ее фоновые повторения. Спектры зарегистрированы при температуре $T = 100$ К, возбуждение линией Nd:YAG-лазера $\lambda = 532$ нм (2.33 эВ), и сдвинуты по вертикали для наглядности.

спектр ФЛ ранее наблюдался в объемном hBN как от одиночных дефектов [22], так и от их ансамблей [23]. При этом в работе [23] была показана корреляция между появлением этой полосы ФЛ и наличием примесных атомов углерода в решетке hBN. Таким образом, наличие данной полосы ФЛ свидетельствует о том, что в ходе высокотемпературного роста методом PVT кристаллы hBN оказываются легированными углеродом, что может быть объяснено диффузией из подложки SiC и из стенок ростовой камеры, содержащей графит.

Следует отметить, что свойства дефектов, связанных с примесью углерода в hBN, в настоящий момент активно исследуются ввиду нескольких причин [22–26]. Во-первых, было показано, что обусловленная ими ФЛ является активной при комнатной температуре, что дает возможность создавать твердотельные источники одиночных фотонов в этом ван-дер-ваальсовом материале, не требующие криогенных температур [22,25]. Во-вторых, было установлено, что ФЛ дефектов, связанных с примесью углерода в hBN, является спин-зависимой [24], что позволяет считывать электронное спиновое состояние этих дефектов посредством оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). Последнее открывает возможности использования примеси углерода в hBN для создания квантовых сенсоров магнитных полей, давления, температуры и прочих параметров, а также в качестве квантовых битов. Таким образом, полученные нами результаты показывают применимость использования метода PVT не только для роста hBN, но также демонстрируют возможность

получения таких кристаллов с ансамблями дефектов, связанных с примесью углерода. Концепция использования ансамблей дефектов, обладающих спин-зависимой ФЛ при комнатной температуре для создания квантовых сенсоров магнитных полей и температуры, была успешно апробирована на отрицательно заряженном азотно-вакансионном дефекте в алмазе и дефектах вакансионного типа в карбиде кремния [27–30].

4. Заключение

Продемонстрирована возможность роста с использованием метода высокотемпературной сублимации из газовой фазы гексагонального нитрида бора (hBN) высокого структурного совершенства на подложках гексагонального карбида кремния (SiC). В данной работе линейный размер выращенных образцов был ограничен только размерами подложки (15 мм), однако используемый нами метод роста позволяет выращивать монокристаллы SiC диаметром до 4 дюймов. Полученные результаты указывают на перспективность использования данного метода для формирования в ходе одного технологического процесса высококачественных гетероструктур hBN/SiC большой площади, которые имеют высокий потенциал для приборных применений.

Методом ФЛ было установлено, что в процессе высокотемпературного роста монокристаллы hBN оказываются легированными примесью углерода неконтролируемым образом. Дефекты, связанные с примесью углерода в hBN, в настоящий момент активно исследуются с точки зрения создания на их основе источников одиночных фотонов. Недавно также было показано, что люминесценция таких дефектов в hBN является спин-зависимой, что потенциально открывает перспективы их использования для квантовых технологий.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке государственных заданий Министерства науки и высшего образования Российской Федерации ФТИ им. А.Ф. Иоффе (0040-2019-0016) и (0040-2019-0006).

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.А. Солтамову за плодотворное обсуждение результатов работы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.X. Jiang, J.Y. Lin. ECS J. Solid State Sci. Technol., **6**, Q3012 (2017).

- [2] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux. In *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, ed. by M. Jansen (Springer Berlin Heidelberg, Berlin–Heidelberg, 2002) p. 1.
- [3] Y. Li. *Innovative synthesis and characterization of large h-BN single crystals: from bulk to nanosheets Materials* (Université de Lyon, 2019). NNT: 2019LYSEI025.
- [4] L. Wang, X. Xu, L. Zhang, R. Oiao, M. Wu, Z. Wang, S. Zhang, J. Liang, Z. Zhang, Z. Zhang, W. Chen, X. Xie, J. Zong, Y. Shan, Y. Guo, M. Willinger, Y. Wu, Q. Li, W. Wang, P. Gao, S. Wu, Y. Zhang, Y. Jiang, D. Yu, E. Wang, X. Bai, Z.-J. Wang, F. Ding, K. Liu. *Nature*, **570**, 91 (2019).
- [5] S. Majety, J. Li, X.K. Cao, R. Dahal, B.N. Pantha, J.Y. Lin, H.X. Jiang. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 061121 (2012).
- [6] K.Y. Ma, M. Kim, H.S. Shin. *Acc. Mater. Res.*, **3**, 748 (2022)
- [7] J.H. Edgar, T.B. Hoffman, B. Clubine, M. Currie, X.Z. Du, J.Y. Lin, H.X. Jiang. *J. Cryst. Growth*, **403**, 110 (2014).
- [8] K. Yoichi, W. Kenji, T. Takashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (1R), 311 (2007).
- [9] T.B. Hoffman, B. Clubine, Y. Zhang, K. Snow, J.H. Edgar. *J. Cryst. Growth*, **393**, 114 (2014).
- [10] S. Liu, R. He, Z. Ye, X. Du, J. Lin, H. Jiang, B. Liu, J.H. Edgar. *Cryst. Growth Des.*, **17** (9), 4932 (2017).
- [11] T. Taniguchi, K. Watanabe. *J. Cryst. Growth*, **303** (2), 525 (2007).
- [12] N.D. Zhigadlo. *J. Cryst. Growth*, **402**, 308 (2014).
- [13] N. Coudurier, R. Boichota, F. Merciera. *Phys. Procedia*, **46**, 102 (2013).
- [14] A.S. Segal, A.N. Vorob'ev, S.Yu. Karpov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, A.D. Roenkov, Yu.A. Vodakov, Yu.N. Makarov. *J. Cryst. Growth*, **208**, 431 (2000).
- [15] A.A. Lebedev, P.A. Ivanov, M.E. Levinshtein, E.N. Mokhov, S.S. Nagalyuk, A.N. Anisimov, P.G. Baranov. *Phys. Usp.*, **62**, 754 (2019).
- [16] E.N. Mokhov, A.A. Wolfson. In *Single Crystals of Electronic Materials: Growth and Properties*, ed. by R. Fornari (Woodhead Publishing, 2018) p. 401.
- [17] R. Geick, C.H. Perry, G. Rupprecht. *Phys. Rev.*, **146**, 543 (1966).
- [18] T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii, T. Sato. *Solid State Commun.*, **25**, 863 (1978).
- [19] L. Schué, I. Stenger, F. Fossard, A. Loiseau, J. Barjon. *2D Mater.*, **4**, 015028 (2017).
- [20] K. Ahmed, R. Dahal, A. Weltz, J.-Q. Lu, Y. Danon, I.B. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 113501 (2016).
- [21] G. Kern, G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **59**, 8551 (1999).
- [22] L.J. Martinez, T. Pelini, V. Waselowski, J.R. Maze, B. Gil, G. Cassabois, V. Jacques. *Phys. Rev. B*, **94**, 121405(R) (2016).
- [23] M. Koperskia, D. Vaclavkova, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. S. Novoselova, M. Potemski. *PNAS*, **117**, 13214 (2020).
- [24] H.L. Stern, Q. Gu, J. Jarman, S.E. Barker, N. Mendelson, D. Chugh, S. Schott, H.H. Tan, H. Sirringhaus, I. Aharonovich, M. Atatüre. *Nature Commun.*, **13**, 618 (2022).
- [25] N. Mendelson, Z.-Q. Xu, T.T. Tran, M. Kianinia, J. Scott, C. Bradac, I. Aharonovich, M. Toth. *ACS Nano*, **13** (3), 3132 (2019).
- [26] P. Auburger, A. Gali. *Phys. Rev. B*, **104**, 075410 (2021).
- [27] L. Childress, R. Walsworth, M. Lukin. *Phys. Today*, **67** (10), 38 (2014).
- [28] H. Zheng, J. Xu, G. Z. Iwata, T. Lenz, J. Michl, B. Yavkin, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya, J. Wrachtrup, A. Wickenbrock, D. Budker. *Phys. Rev. Appl.*, **11**, 064068 (2019).
- [29] S.A. Tarasenko, A.V. Poshakinskiy, D. Simin, V.A. Soltamov, E.N. Mokhov, P.G. Baranov, V. Dyakonov, G.V. Astakhov. *Phys. Status Solidi B*, **255**, 1700258 (2018).
- [30] S. Castelletto, A. Peruzzo, C. Bonato, B. C. Johnson, M. Radulaski, H. Ou, F. Kaiser, J. Wrachtrup. *ACS Photonics*, **9** (5), 1434 (2022).

Редактор А.Н. Смирнов

Growth of hexagonal boron nitride (hBN) on silicon carbide substrates by the physical vapor transport method

E.N. Mokhov, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, S.S. Nagaluk

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The possibility of growing hexagonal boron nitride (hBN) of high structural perfection on hexagonal silicon carbide (SiC) substrates using the physical vapor transport method is demonstrated. The results obtained indicate that this method is promising for the formation of large-area high-quality hBN/SiC heterostructures in the course of one technological process, which have a high potential for device applications.