

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C30B 9/00 (2006.01)

C30B 29/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814793.9

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100339512C

[22] 申请日 2003.4.17 [21] 申请号 03814793.9

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 26 [33] PL [31] P - 354740

[32] 2002. 12. 11 [33] PL [31] P - 357697

[86] 国际申请 PCT/PL2003/000040 2003. 4. 17

[87] 国际公布 WO2004/003261 英 2004. 1. 8

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 24

[73] 专利权人 波兰商艾蒙诺公司

地址 波兰华沙

共同专利权人 日亚化学工业株式会社

[72] 发明人 R·德林斯基 R·多拉德仁斯基

J·加尔科钦斯基

L·P·谢拉兹普托斯基 神原康雄

审查员 刘 冰

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 陈 平

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图 8 页

[54] 发明名称

获得大单晶含镓氮化物的方法的改进

[57] 摘要

本发明涉及在超临界含氮溶液的环境中用于晶体生长方法的新改进，这些改进以特殊的叠氮化物矿化剂的使用为基础，并得到了改进的大的Ⅷ族元素氮化物单晶，尤其是主要用于各种氮化物基的半导体产品如各种光电装置的大单晶含镓氮化物。本发明还涉及一种用于超临界含氮溶液的矿化剂，它含有选自 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 和 CsN_3 中的至少一种化合物。

1. 在矿化剂参与下, 从超临界含氮溶液中获得大的含镓氮化物单晶的方法, 其特征在于在加压反应器中, 使用氮作为溶剂, I 族元素叠氮化物和任选的 II 族元素叠氮化物作为矿化剂, 首先获得包括 I 族和任选 II 族元素离子的超临界含氮溶液, 以接着在溶解温度和/或溶解压力下溶解含镓原料, 然后在结晶温度和/或结晶压力下在至少一个种晶的表面上从超临界溶液中结晶出所需的含镓氮化物, 其中所述结晶温度和/或结晶压力根据所需的要被结晶的含镓氮化物的溶解度温度系数和溶解度压力系数选定。

2. 在含 I 族和任选的 II 族元素的矿化剂参与下, 从超临界含氮溶液中获得大的含镓氮化物单晶的方法, 其特征在于: 当含镓氮化物在超临界含氮溶液中具有负的溶解度温度系数和正的溶解度压力系数时, 在含有 I 族和任选 II 族元素的矿化剂参与下, 在加压反应器中, 使用 I 族元素叠氮化物和任选的 II 族元素叠氮化物作为矿化剂, 首先获得包括 I 族和任选 II 族元素离子的超临界含氮溶液, 以接着在溶解温度和/或溶解压力下溶解含镓原料, 然后通过使温度成为结晶温度和/或使压力成为结晶压力, 使含镓氮化物在至少一个种晶的表面上从超临界溶液中结晶, 而且至少在加压反应器的放置种晶的结晶区域使结晶温度高于溶解温度和/或使结晶压力低于溶解压力, 以便获得相对于种晶的超临界溶液的过饱和, 然后超临界溶液的过饱和保持在氮化物的自发结晶可以被忽略的水平上, 同时所需的含镓氮化物的结晶就可以在种晶上完成。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于在叠氮化物分解过程中产生的气态氮在重结晶步骤开始之前至少部分地从体系中排出。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于作为含镓氮化物, 即具有通式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的氮化物被结晶, 其中 $0 \leq x < 1$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述叠氮化物矿化剂选自 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 、 CsN_3 或它们的混合物。

6. 如前述权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所使用的矿化剂包含选自 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 、 CsN_3 中的至少一种化合物。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于所述矿化剂包含以任意摩尔

比混合的 NaN_3 和 KN_3 。

8. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于所述矿化剂包含以任意摩尔比混合的 NaN_3 和 LiN_3 。

9. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于所述矿化剂包含以任意摩尔比混合的 KN_3 和 LiN_3 。

10. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于所述矿化剂也包含除叠氮化物外的含有 I 族和任选 II 族元素的化合物。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于 I 族元素的叠氮化物以 1: 200~1: 2 的叠氮化物与氨的摩尔比引入体系中。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于使用至少具有 XIII 族元素氮化物的结晶层的种晶, 所述结晶层具有小于 $10^7/\text{cm}^2$ 的位错密度。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于具有充分彼此远离间隔的多个表面的结构用作种晶, 所述多个表面位于最初基体上而且易于进行结晶氮化物的横向生长。

14. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于单晶氮化物层随着其厚度的加大, 可以获得相同或更好的质量。

15. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述种晶含有由 XIII 族元素的结晶氮化物构成的最初基体。

16. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于所述种晶含有由氮化镓— GaN 构成的最初基体。

17. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于所述种晶含有由晶体材料构成的最初基体, 其中由与超临界含氨溶液反应的材料构成的所述最初基体在形成单晶氮化物层之前覆盖有由含 XIII 族元素的氮化物或金属 Ag 构成的保护层。

18. 如权利要求 17 所述的方法, 其特征在于所述晶体材料为蓝宝石、尖晶石、 ZnO 、 SiC 或 Si 。

19. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所得的大的氮化物单晶由氮化镓— GaN 组成。

20. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所得的大的氮化物单晶包含任意的下列元素: Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Al, Ag, Mo, W, Si 和 Mn。

21. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述种晶的一些表面在形成单晶氮化物层之前覆盖有掩盖层。

22. 一种通过前述权利要求 1 或 2 所述的方法获得的大的氮化物单晶, 具有减少的氧含量。

23. 如权利要求 22 所述的大的氮化物单晶在用作用于取向生长的基体方面的用途。

24. 如权利要求 23 所述的用途, 其特征在于大的氮化物单晶至少具有一个通过 MOCVD 或 HVPE 或 MBE 方法沉积的相同或不同的 XIII 族元素氮化物的取向生长层, 作为用于光电装置的模板。

25. 如权利要求 24 所述的用途, 其特征在于 MOCVD 或 HVPE 或 MBE 氮化物层掺杂有各种掺杂剂。

26. 用于如前面权利要求 1 或 2 所述的方法中的矿化剂, 它含有选自 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 和 CsN_3 中的至少两种化合物。

27. 如权利要求 26 所述的矿化剂, 它含有具有任意的 NaN_3 与 KN_3 的摩尔比的 NaN_3 和 KN_3 。

28. 如权利要求 26 所述的矿化剂, 它含有具有任意的 NaN_3 与 LiN_3 的摩尔比的 NaN_3 和 LiN_3 。

29. 如权利要求 26 所述的矿化剂, 它含有具有任意的 KN_3 与 LiN_3 的摩尔比的 KN_3 和 LiN_3 。

30. 如权利要求 26 所述的矿化剂, 它含有具有任意的 NaN_3 与 KN_3 、 NaN_3 与 LiN_3 的摩尔比的 NaN_3 、 KN_3 、和 LiN_3 。

31. 如权利要求 26 所述的矿化剂, 它还包括除叠氮化物外的含有 I 族和任选 II 族元素的化合物, 和/或 I 族元素, 和/或 II 族元素。

获得大单晶含镓氮化物的方法的改进

技术领域

本发明涉及一种获得大单晶含镓氮化物(bulk monocrystalline gallium-containing nitride)的方法的新改进,以及在大的XIII族元素氮化物单晶及其使用的改进(遍及本申请的族数都是根据1989年的IUPAC的规定给出的)。该改进在总体上涉及一种用于在超临界的含氮溶液中晶体生长的方法以及利用该方法获得的晶体。改进方法和改进的大单晶主要将供给各种以氮化物为基础的半导体产品如各种光电装置使用。本发明还涉及一种用于超临界含氮溶液的矿化剂。

背景技术

公知的光电装置都是以使用XIII族元素氮化物如AlN、GaN和InN以及含两个或三个XIII族元素的混合XIII族元素氮化物为基础。迄今这些氮化物都是在蓝宝石或碳化硅的基体上形成,不同于后来沉积的氮化物层(即异质外延)。

两种最通常使用的方法,即基于从气相沉积氮化物的Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD)方法和Halide Vapor Phase Epitaxy(HVPE) [“optical patterning of GaN films” M. K. Kelly, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69(12) (1996) 和 “Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes” W. S. Wong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75(10) (1999)],它们具有很多技术缺陷,因而不可能获得足够好质量的所需氮化物的大单晶层。根据这些方法生长的氮化物单晶具有高的表面位错密度,通常约为 $10^7/\text{cm}^2 \sim 10^9/\text{cm}^2$ 。此外,由于在异质基体,例如蓝宝石,上外延生长引起的变形,HVPE基体具有倾斜的晶轴,这有害于在该基体上生产的光电装置的质量。

由于基体如蓝宝石或碳化硅与在其上由异质外延沉积的半导体氮化

物层在化学、物理、结晶学和电性能上有很大差别，因此需要很多技术努力以使光电子进一步进展。

使用外延侧向过度生长（Epitaxial Lateral Overgrowth（ELOG））方法可以获得位错密度和其它缺陷在一定程度的降低。在该方法中，氮化物层首先在蓝宝石基体上生长，然后以条状或栅格状沉积 SiO_2 。接着，该基体可以用于侧面氮化物生长，缺陷密度降低到约 $10^7/\text{cm}^2$ 。

另一方面，镓氮化物以及 XIII 族元素的其它氮化物的大晶体的生长也非常困难。由熔融和升华方法进行结晶的通常方法都不可应用，因为氮化物会分解为金属和 N_2 。在高氮气压力（High Nitrogen Pressure（HNP））方法[Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides” S. Porowski 等 Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369（1998）]中，通过使用高压氮气气氛而抑制分解。晶体的生长在熔融镓中进行，即在液相中进行，因此生长出约 10mm 大小的 GaN 片晶。氮在镓中的充分溶解需要约 1500°C 的温度和约 1500 Mpa 的氮气压力。

有建议超临界氨用于在氮化物晶体生长过程中降低温度和降低压力。尤其已经证实如果氨含有 I 族元素的氮化物（ KNH_2 或 LiNH_2 ），则可以由镓和氨合成获得晶体氮化镓。该过程在高达 550°C 的温度和 500MPa 的压力进行，获得约 $5\mu\text{m}$ 大小的晶体[AMMONO method of BN, AlN and GaN synthesis and crystal growth” R. Dwiliński 等, Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.org/3/25>]。

超临界氨的使用也使镓氮化物在含有好的晶体 GaN 的原料内重结晶[Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia” J.W.Kolis 等, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]。重结晶可以通过将氮化物（ KNH_2 ）连同少量的卤素（KI）引入超临界氨中进行。在 400°C 和 340 MPa 的压力下进行的方法可以给出大小约为 0.5mm 的 GaN 晶体。然而，在超临界溶液中没有观察到化学传递过程，尤其是没有在种晶上生长。

最近在 WO 02/101120 公开了用于制备含镓的氮化物晶体的氨基金属（ammonobasic）方法。该方法可以在超临界含氨溶液中以及在含 I 族元素的化合物参与下使含镓的氮化物单晶在至少一个种晶上生长。作为所需

晶体生长的原料，可以使用含镓的氮化物。这样，所得含镓氮化物的大单晶的表面位错密度低于该方法中所使用的种晶的表面位错密度。大单晶具有足够大的尺寸和规则的形状，用于改善晶体工业应用，其中用作在光电装置中的取向生长的基体。该讨论方法的主要优点是可以将在这样生长出的 GaN 单晶层的位错密度降低到小于 $10^6/\text{cm}^2$ 。此外，该方法所得的大氮化物单晶具有高电阻率（如果是 GaN 单晶，在几个 $\Omega\cdot\text{cm}$ 内）和好的结晶质量，正如从 (0002) 面的 X-射线的摇摆曲线的 FWHM 的低值所示出的那样，对于 Cu K α_1 束为小于 60 弧秒 (arcsec)。

法国专利申请 FR 2,796,657 A 描述了在种晶上生长镓氮化物晶体的氨热 (ammonothermal) 方法。由于在 WO 02/101120 中公开的实验以及基于这些试验的经验，并根据在该法国申请中的教导，该方法中的温度分布既不可能被成功地选择用于晶体的有效生长，又不能有效保护没有进行深度研究的超临界溶剂对种晶的溶解。而且，在法国申请 FR 2,796,657 A 中公开的原料和种晶的排列是有缺陷的。

进一步的研究也证实了光活性氮化物层的晶体质量也取决于其它因素如在 XIII 族元素氮化物晶格中杂原子的存在。嵌入在氮化物的晶体结构中的这些杂原子的各种来源可以考虑并检测。

在很多测试中，已证实尽管在 WO 02/101120 的方法中使用了高级试剂，但是不需要的杂质的含量从反应器的一次加料到另外一次的加料都在变化并且不容易控制。

还证实尽管使用各种技术措施如使用用于将固体试剂引入到反应器中的手套箱，氧还是成为最麻烦的杂质之一。在氨基金属氮化物晶体生长的环境中，氧含量控制存在很多困难，主要是由于氧可以作为包含在为获得超临界含氮溶液所必须的矿化剂中的杂质而被引入。

发明内容

因此本发明的主要目的是改善上述讨论的用于在超临界含氮溶液中的矿化剂参与下通过从所得结晶溶液和所得氮化物晶体中去除某些杂质而制备含镓氮化物晶体的氨基金属方法，因而提供一种在光电学和电子学中使用的改进产品。本发明的另一目的是提供一种适合于在制备含镓氮化

物晶体的氨基金属方法中使用的矿化剂。这些目的都可以通过发展如所附权利要求中限定的发明的技术方案而获得。

获得本发明的大含镓氮化物单晶的方法可以如在独立权利要求 1 和 2 中所限定的那样进行，而方法的优选方面限定在对应的从属权利要求中。

由本发明方法获得的大的含镓氮化物单晶涵盖在权利要求 21 以及依附权利要求 21 的对应权利要求中。

由本发明方法获得的大的含镓氮化物单晶的用途在权利要求 22~24 中说明。

最后，用于超临界含氨溶液的矿化剂由所附权利要求 25~30 限定。

根据本发明，在矿化剂参与下，从超临界含氨溶液中获得大的含镓氮化物单晶的方法的特征在于：在加压反应器中使用氨作为溶剂以及 I 族元素的叠氮化物和任选的 II 族元素叠氮化物作为矿化剂，首先获得包括 I 族和任选的 II 族元素离子的超临界含氨溶液，以随后在溶解温度和/或溶解压力下溶解含镓原料，再在结晶温度和/或结晶压力下在至少一个种晶的表面上从超临界溶液中结晶所需的含镓氮化物，其中结晶温度和/或结晶压力根据被结晶的所需含镓氮化物溶解度的温度系数和溶解度的压力系数而确定。

根据本发明，在含 I 族和任选 II 族元素的矿化剂参与下，从超临界的含氨溶液中获得大的含镓氮化物单晶的方法，其特征在于在含 I 族和任选 II 族元素的矿化剂参与下，当含镓氮化物在超临界含氨溶液中具有负的溶解度温度系数和正的溶解度压力系数时，在加压反应器中，使用 I 族元素叠氮化物以及任选的 II 族元素叠氮化物作为矿化剂，首先获得包括 I 族和任选 II 族元素离子的超临界含氨溶液，以接着在溶解温度和/或溶解压力下用所得含氨溶液溶解含镓原料，然后在使温度成为结晶温度和/或使压力为结晶压力下，含镓氮化物在至少一个种晶的表面上从超临界溶液中结晶，而且至少在加压反应器的放置种晶的结晶区域使结晶温度高于溶解温度和/或使结晶压力低于溶解压力，以便获得相对于种晶的超临界溶液的过饱和，然后超临界溶液的过饱和保持在氮化物的自发结晶可以被忽略的水平上，同时所需的含镓氮化物的结晶就可以在种晶上完成。

在本发明方法中，在叠氮化物分解过程中生产的气态氮优选至少部分

从重结晶步骤开始之前的体系中排出。

在上述方法的一个优选实施方案中，作为含镓氮化物，即具有通式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的氮化物可以结晶出来，其中 $0 \leq x < 1$ 。

在上述方法中，选自由 LiN_3 , NaN_3 , KN_3 , CsN_3 以及它们的混合物组成的组的叠氮化物矿化剂都可以使用。

所使用的矿化剂包括选自由 LiN_3 , NaN_3 , KN_3 , CsN_3 组成的组中的至少一种化合物。具体地，该矿化剂可以包括以任意摩尔比混合的 NaN_3 和 KN_3 、或 NaN_3 和 LiN_3 、或者 KN_3 和 LiN_3 。该矿化剂也可以包括除叠氮化物以外的含 I 族和任选 II 族元素的化合物。

I 族元素的叠氮化物以叠氮化物与氨的比为 1: 200~1: 2 的摩尔比引入体系中。

在本发明的方法中，使用具有 XIII 族元素氮化物优选含镓氮化物的至少一个结晶层的种晶，所述结晶层具有小于 $10^7/\text{cm}^2$ 的位错密度。

在本发明方法中，排列在最初基体上并易于进行结晶氮化物在侧面的过度生长的具有彼此充分远离隔开的很多个表面的结构可以用作种晶。

作为在本发明方法中使用的种晶的最初基体，XIII 族元素的晶体氮化物优选使用氮化镓— GaN 。

作为选择，种晶可以含有作为最初基体的晶体材料如蓝宝石、尖晶石、 ZnO 、 SiC 或 Si ，其中由与超临界含氨溶液反应的材料构成的最初基体是在单晶氮化物层形成之前覆盖有保护层，所述保护层优选由含有 XIII 族元素的氮化物或金属银构成。

在本发明方法中，优选种晶的一些表面在单晶氮化物层形成之前覆盖有掩盖层。

本发明方法随着晶体层变厚可以获得具有相同或更好质量的单晶氮化物层。

在本发明方法中，优选所得的大的氮化物单晶基本上由氮化镓 GaN 组成。所得的大的氮化物单晶可以包括下列元素中的任意元素：Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Al, Ag, Mo, W, Si 和 Mn。

本发明也涉及一种由上述方法获得的大的氮化物单晶。

这样所得的大的氮化物单晶适用于用作取向生长的基体和用作模板，

即具有通过 MOCVD 或 HVPE 或 MBE 方法沉积的相同或不同的 XIII 族元素氮化物的外延生长的单晶层改性的表面的大氮化物单晶, 所述单晶层任选用各种掺杂剂掺杂。

用于本发明超临界含氮溶液的矿化剂至少包括选自 LiN_3 、 NaN_3 、 KN_3 和 CsN_3 组成的组中的一种化合物。

优选矿化剂包含以 NaN_3 与 KN_3 、 NaN_3 与 LiN_3 、以及 KN_3 与 LiN_3 的任意摩尔比的 NaN_3 和 KN_3 、或 NaN_3 和 LiN_3 , 或 KN_3 和 LiN_3 。

作为选择, 它可以包含以 NaN_3 与 KN_3 、 NaN_3 与 LiN_3 的任意摩尔比的 NaN_3 、 KN_3 和 LiN_3 。

本发明的矿化剂也可以还包括除叠氮化物以外的含 I 族和任选 II 族元素的化合物和/或 I 族元素、和/或 II 族元素。

本发明方法的主要优点是在本方法所得的产品中可以去除某些未控制的杂质。在被引入具有起始材料的反应溶液的那些杂质中, 最大的麻烦是以吸收水形式带入氧气的吸湿剂。当通过使用 Si 掺杂而制备出 n 类型电导层时, 从本发明方法获得的大的氮化物单晶去除氧的有效程度是特别需要的。

在这方面, 本发明成功提供了一种用于在光电子学以及电子学上使用的改进产品。

此外, 本发明方法获得的大的含镓氮化物单晶具有至少一个适用于没有任何附加预处理的半导体氮化物层的取向生长的表面, 所述表面为 C-平面或更优选非极性的 A-平面或 M-平面。

本发明方法的很大优点是由此获得的大单晶的位错密度的数量级可以低于所使用的种晶的位错密度。

附图说明

附图解释本发明。

图 1 示出了在恒压高压釜内即时温度的变化以及说明了在本发明方法中的温度变化、溶解与结晶步骤之间的关系;

图 2 示出了在恒温高压釜内即时的压力变化以及说明了在本发明方法中的压力变化、溶解与结晶步骤之间的关系;

图 3 示出了用作进行本发明方法的高压釜和一组炉的示意轴向横截面；

图 4 示出了用于进行本发明方法的仪器的示意透视图；

图 5 示出了在温度 $T=400^{\circ}\text{C}$ 和 $T=500^{\circ}\text{C}$ 时 GaN 在超临界的含氨的氮化钾 (KNH_2 与 NH_3 的摩尔比=0.07) 中的溶解度与压力的关系；

图 6 示出了在实施例 1 中高压釜内的即时温度变化；

图 7 示出了在实施例 2 中高压釜内的即时压力变化；

图 8 示出了在实施例 3 中高压釜内的即时温度变化；

图 9 示出了在实施例 6 中高压釜内的即时温度变化；

图 10 示出了半导体 UV 激光二极管/GaN 基体的横截面；

图 11 示出了在实施例 8 中高压釜内的即时温度变化。

在本发明中，下面定义应用如下：

XIII 族元素氮化物表示 XIII 族元素的氮化物，即单独使用铝、镓和铟或以它们的任意组合使用。含镓氮化物是最优选的该类型氮化物。

含镓氮化物表示镓和任选的其它 XIII 族元素的氮化物。它包括（但不限于）二元化合物 GaN，三元化合物如 AlGaN ， InGaN ，也可以是四元化合物 AlInGaN ，而 AlGaN 为最优选的，其中 XIII 族的其它元素与 Ga 的比值可以在很宽范围变化。

含镓氮化物的大单晶表示单晶，它是由含镓氮化物构成的特别用作用于取向生长的基体，利用该单晶，通过取向生长方法如 MOCVD 和 HVPE 可以形成光电子学装置如 LED 或 LD。

C-，A-或 M-平面指的是 XIII 族元素氮化物的六边形晶体的 C-，A-或 M-平面的表面。

含镓氮化物的前驱物质是至少含有镓且任选也含有 I 族元素、II 族元素、XIII 族元素、氮和/或氢的物质或这些物质的混合物；它也可以是金属镓或镓合金，也可以是能形成在超临界含氨溶剂中溶解的镓化合物的镓的氢化物、酰胺、酰亚胺、酰氨基-酰亚胺以及叠氮化物。

含镓原料是含有镓的氮化物或 XIII 族元素的氮化物或它们的前驱物质。作为原料，除了通过助熔方法(flux methods)、HNP 方法、HVPE 方法获得的以外，由各种方法所得的 GaN 都可以使用。而且，通过金属镓与

超临界含氮溶液的反应获得的多晶 GaN 也可以使用。

超临界含氮溶液表示在超临界状态的一种流体，基本上由氮和一种或多种 I 族与任选 II 族元素离子组成，用于溶解含镓原料。

矿化剂通常是引入超临界含一种或多种 I 族和任选 II 族元素离子的含氮溶液中的物质，它影响原料和含镓氮化物的溶解。

含镓原料的溶解表示由在超临界溶剂中可溶解的所述原料镓化合物组成的可逆或不可逆的过程，例如镓络合物。镓络合物是络合的化学物质，在该化学物质中镓原子是配体的配位中心，如氮分子或它的衍生物如 NH_2^- ， NH_2^{2-} 等。

超临界溶液在超临界溶剂含有 XIII 族元素，特别是来自含 XIII 族元素尤其是镓的原料的溶解中的溶解形式的镓时使用。

溶解度： 根据我们的经验，在足够高的温度和压力下，可以建立固态如含镓氮化物和超临界溶液之间的平衡状态。因此，含镓氮化物的溶解度可以定义为可溶镓化合物的平衡浓度，正如在上述定义的溶解过程所得到的那样。在本发明方法中，平衡浓度即溶解度可以通过改变溶液的组分、温度和/或压力而控制。

负的溶解度温度系数表示如果所有的其它参数保持恒定，对应化合物的溶解度是温度的单调降低函数。同样，**正的溶解度的压力系数**表示如果所有其它参数保持恒定，溶解度是压力的单调增加函数。在我们的研究中，我们证明了在超临界含氮溶剂中的含镓氮化物的溶解度至少在 300~500°C 的温度范围和 100~550 MPa 的压力范围具有负的温度系数和正的压力系数。这表示根据图 1，原料在高压锅中的溶解在 400°C 的温度下保持 8 天后（即溶解步骤后），可以通过将炉内的温度增加到 500°C 而获得氮化镓的重结晶，同时保持 200 MPa 的恒定压力（结晶步骤）。另一方面，如图 2 所示，原料在高压锅内加压下的溶解在 350 MPa 的水平上保持 2 天（即溶解步骤后）可以通过将压力减小到 200 MPa 并保持恒定温度 500°C 而获得氮化镓的重结晶（重结晶步骤）。

过饱和：如果在超临界含氮溶液中可溶解的镓化合物的浓度高于在给定的物理和化学条件下的含镓氮化物的溶解度，那么含镓氮化物的超临界溶液的过饱和可以定义为所述浓度和溶解度之间的差异。如果在冷却系统

中的含镓氮化物的溶解，该过饱和可以通过增加温度和/或降低压力而获得。

在超临界溶液中的含镓氮化物的化学传递表示涉及在超临界溶液中含镓原料的溶解、可溶镓化合物在溶液内的循环以及含镓氮化物从过饱和和超临界溶液中结晶的连续过程。通常，化学传递可以由温差、压力差、浓度差，或者在溶解原料和结晶产品之间的其它化学或物理差异引起。根据本发明，大的单晶含镓化合物可以以高压釜的溶解区域和结晶区域之间的化学传递作用获得，所述化学传递通过两个区域的温度差建立，即结晶区域的温度应该高于溶解区域的温度。

正如已经提到的，对于在本发明方法中获得所需要的大的含镓氮化物单晶，种晶是至关重要的。根据种晶的质量对于本发明方法获得的大的含镓氮化物单晶的结晶质量是至关重要的，因此所选择用于本方法的种晶尽可能具有高的质量。各种结构或具有修饰表面的晶片都可以使用。例如，排列在最初基体上并易于进行结晶氮化物的侧面过度生长的具有彼此充分远离隔开的很多个表面的结构可以用作种晶。而且具有均一取向生长表面并表现出 n 类型电导性的种晶，例如用 Si 掺杂的种晶可以使用。该种晶可以使用含镓氮化物从气相生长晶体的方法如 HVPE 或 MOCVD 或 MBE 方法生产。在生长过程中，掺杂 $10^{16} \sim 10^{21}/\text{cm}^2$ 的含量的硅以确保得到 n 类型的电导性。而且，可以使用复合种晶，而且在这些直接在最初基体上或在例如由 AlN 构成的缓冲层上的种晶中，可以沉积出由掺杂有 Si 的 GaN 构成的层。

过饱和和超临界溶液的自发结晶表示除在种晶表面外还在高压釜内的任意位置发生的含镓氮化物晶体的任意不希望有的成核以及生长过程。如果生长晶体具有不同于种晶的取向，则自发结晶也包括种晶表面的成核以及生长。

在种晶上的选择性结晶表示在种晶表面发生的结晶过程，没有发生自发结晶或发生可以忽略程度的自发结晶。这是一个对于实现本发明目的，即获得大的含镓氮化物单晶必不可少的方法，同时也是本发明的一个基本特征。

反应温度和压力：在本发明的应用实施例中，高压釜在空状态下，即

没有超临界含氮溶液下,进行高压釜内的具体温度的测量。因此,在实施例中所用的温度值都不是在超临界状态中进行的过程的实际温度值。压力直接测量或在所选择的过程温度下的超临界氮的物理和化学数据以及高压釜体积的基础上计算。在本发明过程中,由叠氮化物矿化剂的分解引起的压力增加也要考虑进去。

高压釜表示密闭和加压的反应器,它具有进行本发明的氮基金属过程的反应室。

正如前面所述的,本发明涉及在超临界溶剂中含镓原料的溶解以及所需含镓氮化物在种晶表面上的结晶,所述结晶使用通过温度梯度和/或压力改变所获得的相对于与所需含镓氮化物的过饱和超临界溶液进行。

超临界溶液含有氮和/或其衍生物,并包括 I 族和任选的 II 族元素的离子。具体的离子以叠氮化物如叠氮锂、叠氮钠、叠氮镓、和叠氮铯的形式或它们的混合物形式引入。

原料基本上由含 XIII 族元素的氮化物和/或其前驱物组成,所述氮化物选自包括叠氮化物、酰亚胺,酰氨基-酰亚胺,酰胺、氢化物、含 XIII 族元素的金属化合物和合金,以及 XIII 族的纯金属元素。镓是优选的 XIII 族元素。

通常,可以在含有氮基金属矿化剂的超临界溶液中依次发生化学传递的种晶上的选择结晶过程中,本发明方法的第一变量可以改善晶体生长条件,可以在矿化剂参与下从超临界含氮溶液中获得大的含镓氮化物单晶。

用于获得大单晶含镓氮化物的本方法的特征在于在加压反应器中,使用氮作为溶剂并使用 I 族元素叠氮化物和任选的 II 族元素叠氮化物作为矿化剂,首先获得包括 I 族和任选 II 族元素离子的超临界含氮溶液,接着在溶解温度和/或溶解压力下用所得含氮溶液溶解含镓原料,然后在结晶温度和/或结晶压力下在至少一个种晶的表面上从超临界溶液中结晶所需的含镓氮化物,其中结晶温度和/或结晶压力是根据所要结晶的含镓氮化物的溶解度温度系数和溶解度压力系数而选择的。在本发明方法的这一变量中,优选从超临界溶液的过饱和到避免所需含镓氮化物自发结晶的程度进行结晶过程,即只在种晶上获得晶体生长。

本发明方法的第二变量涉及一种用于在含 I 族和任选 II 族元素的矿化

剂参与下,从超临界含氮溶液中获得大的含镓氮化物单晶的方法,特征在于在含有I族和任选II族元素的矿化剂参与下当含镓氮化物在超临界含氮溶液中具有负的溶解度温度系数和正的溶解度压力系数时,在加压反应器中,使用I族元素叠氮化物和任选的II族元素叠氮化物作为矿化剂,首先获得包括I族和任选II族元素离子的超临界含氮溶液,接着在溶解温度和/或溶解压力下用于溶解含镓的原料,然后在温度为结晶温度和/或使压力为结晶压力下,使含镓氮化物在至少一个种晶的表面上从超临界溶液中结晶,而且至少在加压反应器的放置种晶的结晶区域使结晶温度高于溶解温度和/或结晶压力低于溶解压力,以便获得相对于种晶的超临界溶液的过饱和,然后超临界溶液的过饱和保持在氮化物的自发结晶可以被忽略的水平上,同时所需的含镓氮化物的结晶就可以在种晶上完成。

如果在本发明方法的第二变量中,在高压釜中形成了两个分离的区域,即溶解区域和结晶区域,相对于种晶的溶液的过饱和可以通过调节溶解和结晶温度进行控制。如果本方法在300~600°C温度内,优选400~550°C内进行而且两个区域的温度差异保持在约150°C,优选约100°C以下,那么温度控制就不存在技术问题。过饱和控制也可以通过在高压釜内放置一个或多个分隔溶解区域和结晶区域的隔板并控制高压釜内的对流的质量流而实现。此外,当在高压釜内建立了两个分离的温度区域时,如果使用置于高压釜的溶解区域的含镓原料(例如Ga₂N₃形式),则相对于种晶的超临界溶液的过饱和可以控制,所述原料与置于高压釜内的结晶区域的种晶的总的表面积相比具有更大的总表面积。

通常,为改变原料的溶解度,超临界溶剂应该含有矿化剂,而且溶解度可以通过加入I族和优选II族元素离子而有效改善。作为I族元素,优选锂、钠和钾,而最优选钠和钾。

已有证实在本发明的方法中,当I族元素的叠氮化物与氮的摩尔比值为1:200~1:2时,I族和任选II族元素叠氮化物的使用在各个方面都有利。

以固体形式的很高质量的I族和II族元素的叠氮化物都可以商业购买。而且,它们容易纯化。叠氮化物一旦纯化,就可以在相当长时间内保持高纯度,因为它们不会起反应而且几乎不吸潮,因此它们不会从空气中

吸收杂质。在没有在处理如金属锂、钠或钾时必不可少的专门的防范措施或装置（如手套箱）下，叠氮化物可以储存、使用和（尤其地）投入高压釜中。

I 族和 II 族元素叠氮化物溶解在超临界的含氮溶液中。涉及在本发明方法中的叠氮化物矿化剂的使用的研究表明，在本发明方法的条件下，叠氮化物氮溶液在不超过叠氮化物开始分解（如果是 NaN_3 ，则该温度约为 250°C ）的某一温度下都是化学稳定的。在该温度以下，与原料相比叠氮化物氮溶液是难于反应的，因此叠氮化物不能作为氨基金属的矿化剂。然而，当超临界含氮溶液的温度到达非常高时（如果是 NaN_3 ，则超过 300°C ），叠氮离子 N_3^- 发生强烈分解并释放除氮气 N_2 。只有在此时，叠氮化物才开始作为矿化剂，开始提高原料的溶解度以及在种晶上的含钾氮化物的结晶。因此，如果使用作为原料的金属镓实现本发明方法的第二变量，则叠氮化物的使用使得更加容易控制过饱和以及没有溶解的镓的含量。

使用叠氮化物的主要缺点是来自叠氮化物分解过程中释放的气态氮的额外增加的压力。压力增加非常显著而且是通常不希望出现的，因为这需要更加耐用的高压釜。然而，有办法可以克服该效应。有几个方式可以去除该作用。下面出现的方式是作为实施例，而不应该理解为限制。叠氮化物连同其它起始材料（原料、种晶等）可以首先密封在空的高压釜（或填充有惰性气体的高压釜），并通过将温度加热到高于所使用的叠氮化物的分解温度进行分解。然后，高压釜含有包括（不需要的）气态氮的混合物。再将温度降回到混合物的临界温度以下，高压釜应该至少部分抽空并装入溶剂（氮）。注意，叠氮化物分解后残留在高压釜内的 I 族和任选 II 族元素具有非常高的纯度，否则难于得到。

虽然本方法可以用于为获得多种 XIII 族元素的氮化物，但是它可以详细解释含镓氮化物。

根据本发明，含镓氮化物的大单晶的结晶在高压釜内发生，温度为 $100\sim 800^\circ\text{C}$ ，优选 $300\sim 600^\circ\text{C}$ ，最优选 $400\sim 550^\circ\text{C}$ ，而压力为 $10\sim 1000\text{MPa}$ ，优选 $100\sim 550\text{MPa}$ ，上述确定的叠氮化物矿化剂与氮的摩尔比为 $1:200\sim 1:2$ ，优选为 $1:100\sim 1:5$ ，最优选为 $1:20\sim 1:8$ 。

在优选实施方案中，本发明涉及一种用于获得生长在平行于超临界含

氮溶液中的镓氮化物种晶的六边形晶格的 c-轴的方向上的大的含镓氮化物单晶的方法，所述含氮溶液具有 Ga:NH₃ 的摩尔比大于 1: 50 的镓络合物。

根据本发明，含镓氮化物的大单晶在种晶的表面上结晶。

用于含镓氮化物通过本发明方法结晶的种晶优选与所需的要进行结晶的氮化物具有相同的组成，而且该种晶可以通过许多公知的方法（在文献中有详细描述）获得。各种各样的种晶都可以使用，既可以是同质种晶，也可以是异质种晶。通常，种晶由含镓氮化物（同质种晶）组成或至少含有该氮化物层（异质种晶）。例如，镓氮化物晶体可以在超临界含氮溶液的自发结晶作用下获得。合适的种子晶种晶可以通过以涉及气相卤素的异质取向生长沉积为基础的合成GaN的方法（HVPE）获得。该方法适用于大尺寸的平均约5cm直径的种晶的可再现（reproducible）制造。该晶体可以从多种来源获得，在这些来源中可以有NICHIA, ATMI, TDI, SUMITOMO以及其它的生产商提供的晶体。种晶也可以在高压氮气气氛的在熔融镓中自发出现GaN晶体的生长下，由HNP方法获得。最近在J. Cryst. Growth (229, 35-40 (2001))中发表了由T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada 和 T. Taguchi撰写的论文“Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method”。作者们描述了一种用于生产GaN的方法，它类似于HNP方法。在他们的方法中，晶体生长由在保持均匀温度的同时氮气压力在缓慢增长引发的，而不是通过具有熔融镓的坩埚内的温度差异引起的。据报道该方法可以生长出具有不超过10mm直径的GaN单晶。适用于获得种晶的其它方法涉及熔化叠氮钠、金属镓和金属钠的混合物。随着温度的增加，叠氮钠分解并释放出原子氮，原子氮在依次与镓反应以形成所需的镓氮化物。

单晶GaN的种晶优选使用。GaN种晶通过HVPE、助熔方法和HNP获得。也可以用作切割自在超临界含氮溶液中获得的大单晶的具有A平面（11 $\bar{2}$ 0）、M平面（11 $\bar{1}$ 00）或R平面（11 $\bar{1}$ 02）的种子单晶GaN薄片。C平面（0001）板的N-侧也可以用作在本发明方法中的有益的种晶。

如上述所示，沉积含镓氮化物的大单晶可以包括所需氮化物在易于生长的位于种晶上并彼此分离的多个表面上的侧向生长。下面所述的最初基

体应该认为是特殊的种晶，而各种材料可以用于形成包括以平直晶片形式的同质种晶或在种晶上需要有含镓氮化物缓冲层的异质种晶的基体。

根据本发明方法的具体实施方案，溶解步骤和结晶步骤可以彼此分离，既可以通过在单一区域的反应器中连续形成相对于溶解步骤和结晶步骤的温度和压力实现，也可以通过在高压釜中形成至少两个区域（其中两个区域的温度不同的情况占优势），并且在低温的溶解区域放置含镓的原料，而在高温的结晶区域放置种晶而实现。在这两个区域之间的温度差异应该控制在确保在两个区域间的超临界溶液的化学传递的程度。

如前面提到的，含镓氮化物具有通式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ，它可以包括供体、受体或磁性的掺杂剂。氮可以用作超临界溶剂，而且在该溶液中应含有I族和任选的II族元素离子。原料主要由含镓氮化物或前体组成，所述前体选自由含镓的叠氮化物、酰亚氮、酰氨基-酰亚氮、酰氮、氢化物以及金属化合物和合金，也可以是金属镓组成的组。种晶优选包括含镓氮化物的晶体层，该晶体层可以被 $10^{16} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ 用量的Si进一步掺杂。

含镓氮化物在 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 以及在 $10 \sim 1000 \text{ MPa}$ 的压力下进行结晶，而控制在超临界溶液中的I族和任选II族元素离子含量以确保原料和含镓氮化物产品的合适溶解度。I族元素离子与氮的摩尔比控制在 $1:200 \sim 1:2$ 。

因为该原料可以在超临界含氮溶液中可逆溶解，因此作为原料，优选使用含镓氮化物。然而，它也可以将作为原料的氮化物与在超临界含氮溶液中进行不可逆溶解的金属镓结合使用，因此有助于提高可溶镓化合物在溶液中的总浓度。当GaN的大单晶通过本发明方法生产时，作为特殊类型的原料的镓氮化物与金属镓结合使用可以精确控制结晶过程。

如上所述，在本发明方法中，优选在高压釜内所形成并空间分隔的分离区域中同时进行溶解步骤和结晶步骤（本方法的第二变量）。换句话说，在高压釜内，溶剂进入超临界状态。在高压釜的一个区域中，含镓原料溶解，而在另一个区域中，即在温度高于溶解区域和/或压力低于溶解区域的区域中，由于主要由对流引起的两个区域之间的化学传递，因此在种晶上开始结晶。在该过程中，原料是主要在低温（或高压）区域，而种晶则保持在高温（或低压）区域。两个区域之间的温度差异大于 1°C ，优选为 $5 \sim 150^\circ\text{C}$ ，最优选为在 100°C 以下。

含镓原料在超临界含氮溶液中溶解后，当溶解和结晶步骤连续进行时，存在使溶液进入更高温或更低压条件的过渡阶段。在该情形下，超临界含氮溶液的过饱和要通过温度控制而精确控制以避免自发结晶。

为进行本发明方法，优选使用下面进一步详细表述的仪器，该仪器在图3和图4中示意性表示。

研究表明，本发明方法获得的最好的大单晶含镓氮化物产品具有低于 $10^4/\text{cm}^2$ 的表面位错密度，而同时它的(0002)面(对于 Cu K α_1)的 FWHM 摇摆曲线值低于 60 弧秒(arcsec)。该参数可以确保由作为用于取向生长层的基体的该晶体制成的半导体装置的质量和耐久性。因为所得产品表现出电导性，因此 n-类型电极可以放置在基体上。

如果超临界氮中含有 I 族和任选 II 族元素或它们的化合物如 KNH_2 ，则镓氮化物在超临界氮中具有良好的溶解度。图5中的图表示在 400°C 和 500°C 时，GaN 在超临界含氮溶液中的溶解度与压力的关系。此处的溶解度定义为摩尔百分比： $S_m \equiv [\text{GaN}^{\text{***}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$ 。在该实施例中 KNH_2 以 $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0.07$ 的摩尔比使用。这种情形下 S_m 为只有三个参数：温度、压力和矿化剂的摩尔比的光滑函数(即 $S_m = S_m(T, P, x)$)。 S_m 的微小变化可以表示如下：

$$\Delta S_m \approx (\partial S_m / \partial T) \big|_{p,x} \Delta T + (\partial S_m / \partial p) \big|_{T,x} \Delta P + (\partial S_m / \partial x) \big|_{T,p} \Delta x$$

其中偏导数(如 $(\partial S_m / \partial T) \big|_{p,x}$)决定了 S_m 随它的参数(如 T)变化的行为。在本说明书中，偏导数称作“系数”(如 $(\partial S_m / \partial T) \big|_{p,x}$ 是“溶解度的温度系数”)。

如从图5所示的线图的结果，溶解度随温度降低，而随压力增加。基于这些关系曲线，通过在更高溶解度条件下溶解以及在更低溶解度条件下结晶可以获得大单晶含镓氮化物。负的溶解度温度系数表示在温度梯度存在下，含镓氮化物的化学传递从低温溶解区域到高温结晶区域进行。

这说明各种化合物，甚至是金属镓都可以成为可溶镓络合物的来源。可溶镓络合物一旦在溶解步骤中引入到上述组分的超临界溶液中，溶液就通过物理条件的简单变化(通过升高温度或降低压力)而成为超临界状态。现在就可以在种晶上从可溶镓络合物的过饱和溶液中结晶出所需的大单晶含镓氮化物。当溶液中没有其它 XIII 族元素时，可以在单晶 GaN 种晶

上获得化学计量的 GaN。沉积的氮化物单晶可以含有浓度大于 0.1ppm 的 I 族元素，因为在超临界含氮溶液中出现 I 族元素离子。考虑到保持超临界含氮溶液的氮基金属的所需性质以及为了避免反应容器的腐蚀，尽管有些卤化物可能随起始原料进入溶液中，尤其是使用 HVPE 含镓氮化物晶片形式的原料以及使用由相同方法获得的种晶（因为所述种晶在方法早期可能有轻微溶解）时，但是并不特意地将卤素引入超临界含氮溶液中。

根据本发明，特意由 Al 代替 0.05~0.50 的镓也可以通过超临界溶液组分的对应的修饰而实现，这是由于 GaN 和 AlN 的晶格常数存在巨大相似性。

本发明方法获得的大的氮化物单晶也可以特意以 $10^{17} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ 的含量掺入供体掺杂剂（如 Si）和/或受体掺杂剂（如 Mg、Zn）或其它的磁性掺杂剂（如 Mn 和 Cr）。这些掺杂剂改变所得的含镓氮化物晶体的光、电和磁性。

所得大单晶通常具有低于 $10^6/\text{cm}^2$ 的表面位错密度，优选低于 $10^5/\text{cm}^2$ ，最优选低于 $10^4/\text{cm}^2$ 。本发明方法的典型特征是即使使用相对较差表面质量（位错密度高于 $10^7/\text{cm}^2$ ）的单晶种晶，所得大的含镓氮化物层也可以具有重大改进的表面质量，即表面位错密度值降低到 $10^4/\text{cm}^2$ 。如上所述，本发明方法所得大单晶的好的结晶质量是通过如下的事实而另外确定的：X-射线摇摆曲线离平面（002）的 FWHM 值通常为低于 300 弧秒，最好的所得结果是低于 60 弧秒（对于 Cu K α_1 反射）。

下面是本发明方法所使用仪器的简短描述。仪器在图 3 和图 4 中示意表示，但是应提醒的是本发明方法可以在不同结构的加压反应器中实现，只要其原理没有超出本说明书和所附的权利要求的范围。

仪器的主要部件是用于使溶剂进入超临界状态的高压釜 1。该高压釜装备有能提高在高压釜 1 内的超临界溶液的化学传递的设备 2。高压釜 1 位于装备有加热部件 5 和冷却装置 6 的炉 4 的室 3 内。高压釜 1 在室 3 中的位置通过千斤顶装置 7 紧固。炉 4 嵌入在机床 8 中，并使用紧紧包裹炉 4 和机床 8 的钢带固定。机床 8 与炉 4 中主轴安装在支撑体 10 上，并通过销钉紧固装置 11 固定在所需位置。通过在结晶过程中倾斜高压釜，可以影响对流以及影响化学传递。在位于炉 4 内的高压釜 1 中的对流是通过安

装尺寸大小相当于 70% 的高压釜 1 的水平横截面面积的水平隔板 12 形式的装置 2 而形成的。隔板 12 区分溶解区域 13 和结晶区域 14。水平隔板 12 大致位于高压釜 1 的纵向方向的中间位置。在高压釜 1 的各个区域在 100~800°C 内的温度值是通过设立用于炉 4 的单独温度由控制部件 15 控制的。在高压釜 1 中，相对于炉 4 的低温区域的溶解区域 13 位于水平隔板 12 的上方。原料 16 位于溶解区域 13 中，原料 16 的用量是：其体积不超过溶解区域 13 的体积的 50%。同时，金属镓引入坩锅中作为原料 16，坩锅的总体积不应超过溶解区域 13 体积的 80%，金属镓原料 16 的量应该与前面的需要相匹配（溶解区域体积的 50%）。结晶区域 14 相应于炉 4 的高温区域，并位于分隔隔板 12 的下方。种晶 17 位于在结晶区域 14 内，种晶 17 放置的具体位置是：在逆流对流与顺流对流交叉处的下面，但仍在结晶区域 14 的底部上方。分隔隔板 12 位于冷却装置 6 的区域内。作为隔板 12 区域的冷却结果，溶解区域 13 和结晶区域 14 之间的温度差可以控制。在结晶区域 14 的底部，为在该过程结束后冷却该区域使用其它冷却装置 18，以使在该过程后在冷却阶段已生长晶体的溶解显著减小。

由于好的结晶质量，由本发明方法获得的含镓氮化物的大单晶可以用作以氮化物为基础的光电子学的半导体装置、尤其是激光二极管的基体。

下面实施例是用于解释本发明，而不应该解释为限制本发明。

实施例 1

在 84cm³ 的高压釜（图 4）的溶解区域装入 6.0g 的由 HVPE 方法获得的氮化镓晶片形式的原料（每个晶片的厚度为 200μm）以及 0.27 克 6N 的金属镓，0.5 克的也是由 HVPE 方法获得的 GaN 种晶放置于同一高压釜的结晶区域。然后在高压釜内放入 9.8g 的 5N 叠氮化钠和 39g 的 5N 的氨。密闭高压釜并放入炉室内，加热到 300°C。高压釜内的温度保持连续两天。在此期间，叠氮化物分解，并产生可以使金属镓完全溶解的氨基金属溶剂。两天后，高压釜溶解区域的温度降低到 400°C，而结晶区域的温度升高到 500°C。高压釜内的温度分布保持另外 14 天（图 6）。在该条件下，高压釜内的预期压力约为 230MPa。实际压力测定约为 330MPa，所观察到增量是在叠氮化物分解过程中产生的气态氮的作用。作为本方法的结果，原料在

溶解区域的部分溶解以及在结晶区域的每个种晶两面上的单晶镓氮化物层的生长都可以观察到。重结晶层的总厚度约为 $800\mu\text{m}$ 。

实施例 2

在 84cm^3 的高压釜（图 4）的溶解区域装入 6.0g 的由 HVPE 方法获得的氮化镓晶片形式的原料（每个晶片的厚度为 $200\mu\text{m}$ ）以及 1.05 克 6N 的金属镓，0.7 克的也是由 HVPE 方法获得的 GaN 种晶放置于同一高压釜的结晶区域。然后在高压釜内放入 4.9g 的 5N 叠氮化钠、2.9g 的 4N 的金属钾和 39g 的 5N 的氨。密闭高压釜并放入炉室内，加热到 300°C 。高压釜内的温度保持连续两天。在此期间，叠氮化物分解，并产生可以使金属镓完全溶解的氨基金属溶剂。两天后，高压釜内的温度增加到 500°C 并保持一天。然后溶解区域的温度降为 450°C ，而结晶区域的温度升高到 550°C 。高压釜内的温度分布保持另外 7 天（图 7）。在该条件下，高压釜内的预期压力约为 260MPa。实际压力测定约为 310MPa，所观察到增量是在叠氮化物分解过程中产生的气态氮的作用。作为本方法的结果，原料在溶解区域的部分溶解以及在结晶区域的每个种晶两面上的单晶镓氮化物层的生长都可以观察到。重结晶层的总厚度约为 $700\mu\text{m}$ 。

实施例 3

在 84cm^3 的高压釜（图 4）的溶解区域装入 8.0g 的 6N 金属镓形式的原料，以及 0.5 克的也是由 HVPE 方法获得的 GaN 种晶（每个晶片的厚度约为 $250\mu\text{m}$ ）放置于同一高压釜的结晶区域。然后在高压釜内放入 4.9g 的 5N 叠氮化钠和 38g 的 5N 的氨。密闭高压釜并放入炉室内。高压釜内的溶解区域的温度通过缓慢加热（ $0.35^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ）升高到 500°C ，而结晶区域内的温度保持在 300°C 。溶解区域的 500°C 的目标温度在约 1 天内达到（图 8）。然后，高压釜内的温度分布保持连续 2 天。在此期间叠氮化物分解并产生氨基金属溶剂，这使金属镓部分溶解并使所有非溶解的镓反应得到多晶 GaN。三天后，结晶区域的温度迅速（ $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ）升高到 550°C 。高压釜内的温度分布保持另外 14 天（图 8）。在该条件下，高压釜内的预期压力约为 270MPa。实际压力测定约为 330MPa，所观察到增量是在叠氮

化物分解过程中产生的气态氮的作用。作为本方法的结果,原料(即多晶 GaN)在溶解区域的部分溶解以及在结晶区域的每个种晶两面上的单晶镓氮化物层的生长都可以观察到。重结晶层的总厚度约为 1.6mm。

实施例 4

除使用拥有容易进行侧面过度生长(ELOG 结构)的表面的种晶外,重复进行如实施例 1~3 的步骤。在我们的案例中,ELOG 结构具有约 10 μ m 高度和 7 μ m 宽度的脊形式。

可以观察到在结晶区域中单晶氮化镓层在种晶上的生长,而且沉积的 GaN 层具有良好的结晶质量。

实施例 5

除使用摩尔比为 $\text{NaN}_3:\text{Mg}(\text{N}_3)_2=20:1$ 的叠氮钠和叠氮镁的混合物外,重复进行如实施例 1~3 所述的步骤。

可以获得相似的结果,而且在种晶上沉积的大的 GaN 单晶具有良好质量。

实施例 6

在 84cm³ 的高压釜(图 4)的溶解区域装入 0.5g 的氮化铝片状形式的原料,0.28g 的 6N 金属镓。并将 1.6 克的也是由 HVPE 方法获得的 GaN 种晶放置于同一高压釜的结晶区域中。然后在高压釜内放入 9.2g 的 4N 叠氮化钠和 36.6g 的 5N 的氨。密闭高压釜并放入炉室内,高压釜内的温度增加到 325°C(在结晶区域)和 275°C(在溶解区域),并保持一天。叠氮化物分解并产生能使金属镓全部溶解的氨基金属溶剂。然后溶解区域的温度升高到 400°C,而结晶区域温度也升高到 500°C(图 9)。在另外一天后,在溶解和结晶区域温度分别非常缓慢(约 2°C/分钟)增加到 450°C 和 550°C。在该条件下,高压釜内的预期压力约为 260MPa。实际压力测定约为 360MPa,所观察到的增量是在叠氮化物分解过程中产生的气态氮的作用。高压釜在该条件下保持了另外 2 天(图 9)。作为本方法的结果,原料(即 AlN 片)在溶解区域的部分溶解以及在结晶区域的每个种晶两面上的

单晶 AlGa_{0.2}N 层的生长都可以观察到。重结晶层的总厚度约为 10 μ m。混合氮化物的沉积层具有好的质量，而且两个独立的测量技术（SEM-EDX 和 X-射线衍射）都表明层的组成为 Al_{0.2}Ga_{0.8}N。

实施例 7

半导体 UV 激光二极管/GaN 基体

在附图 10 示出了具有 Al_xGa_{1-x}N (0 $\leq$ x<0.7) 多量子阱 (multi-quantum well, 简称 MQW) 结构的活性层的脊状 UV 激光二极管的剖面图，这是在具有 10⁶/cm² 的缺陷密度的 GaN 基体 **101**，该基体由波兰专利申请号 P-347918 所公开的从超临界溶液中结晶的方法制备。

正如图 10 所示，下面的层通过 MOCVD 方法在基体 **101** 上形成：由 4 μ m 的 Al_{0.05}Ga_{0.95}N 形成的缓冲层 **102**，掺杂有 Si 的 5 μ m 的 Al_{0.05}Ga_{0.95}N 形成的 n-类型接触层 **103**，掺杂有 Si 的 0.15 μ m 的 In_{0.06}Ga_{0.94}N 在 800 $^{\circ}$ C 形成的防裂纹层 **104**，包括 100 个掺杂有 5 $\times$ 10¹⁸/cm³ 的 Si 的 2.5nm (25 $\text{\AA}$) 的 Al_{0.05}Ga_{0.95}N 层和 100 个 2.5nm 未掺杂的 Al_{0.1}Ga_{0.9}N 层的超点阵 n-类型镀层 **105**，以及 0.15 μ m 的未掺杂 Al_{0.15}Ga_{0.85}N 形成的 n-类型光导层 **106**。除 n-类型镀层 **105** 外的其它层可以取决于装置性质而被省略。

在 n-类型氮化物半导体层 **103**~**106** 上形成活性层 **107**，它包括由 4.5nm 未掺杂的 GaN 阱层和 10nm 的 Al_{0.15}Ga_{0.85}N 阻挡层结合而形成的多量子阱结构，其中阱层可以是未掺杂的，而阻挡层可以掺杂有 n-类型掺杂剂如 10¹⁷~10¹⁹/cm³ 的硅。在优选情况下，最上面的阻挡层可以是未掺杂的以防止 Mg 扩散到下一层，即含有 p-类型掺杂剂如 Mg 的 p-类型载体限制层 **108**。

在最后的阻挡层上形成 p-类型氮化物半导体，它包括掺杂有 1 $\times$ 10¹⁹/cm³ 的 Mg 的 10nm p-Al_{0.3}Ga_{0.7}N 的 p-类型电子限制层 **108**，掺杂有 Mg 的 0.15 μ m 的 Al_{0.04}Ga_{0.96}N 的 p-类型光导层 **109**，90 层 (0.45 μ m) 的 2.5nm 的 p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N/2.5nm 的 Al_{0.05}Ga_{0.95}N (它们的至少一个层掺杂有 Mg) 的 p-类型超点阵镀层 **110**，以及掺杂有 10²¹/cm³ 的 Mg 的 15nm 的 P-GaN 的 p-类型接触层 **111**。除 p-类型镀层 **110** 以外的其它层都可以取决于装置性质而省略。

激光二极管提供有通过以蚀刻光导层 109 的双侧达到 $0.1\mu\text{m}$ 厚度的方式蚀刻而形成的脊条。所述装置也提供有条状的 Ni/Au 的 p-电极 120, 条状的 Ti/Al 的 n-电极 121, ZrO_2 保护层 162, SiO_2 和 TiO_2 的电介质多层 164, 以及 Ni-Ti-Au 平头电极 122 和 123。

实施例 8

高压釜 1 (图 3 和图 4) 具有 40mm 的内部直径、480mm 的长度、 600cm^3 的体积, 在其溶解区域 13 中装入 53.0g 的 6N 的金属镓, 并在同一高压釜的结晶区域 14 中, 装入 8 个每个直径为 1 英寸、质量为 2.0g 的种晶, 所述的每个种晶都是通过 HVPE 方法获得的 GaN 形式。然后在高压釜 1 中, 放置 46.2g 的 5N 叠氮钠, 23.5g 的 5N 叠氮钾和 255g 的 5N 氨。高压釜的溶解区域的温度以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升高到 450°C , 而结晶区域的温度保持在 $250\sim 300^\circ\text{C}$ (图 11)。高压釜内的温度分布保持连续三天。在此期间, 叠氮化物分解, 并产生以摩尔比为 $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0.02$ 和 $\text{NaNH}_2:\text{NH}_3=0.05$ 表示的氨基金属溶剂。这使金属钾部分溶解以及使所有未溶解的镓反应生成多晶 GaN。三天后, 结晶区域的温度升高到 500°C 。该高压釜内的温度分布再保持另外的 60 天 (图 11)。在该条件下, 高压釜内的预期压力约为 230MPa。而实际压力被证实为约 320MPa, 所观察到的增加是由于在叠氮化物分解过程中产生的气体氮所致。作为方法结果, 可以观察到在溶解区域 13 中原料 (即多晶 GaN) 部分溶解, 在结晶区域 14 的每个种晶的两侧上的单晶氮化镓层的生长。重结晶层的总厚度约为 5mm。

因此, 所得单晶进行下列过程, 以使获得用于取向生长的基体:

1) 在 HVPE-GaN 种晶上沉积的 5mm 厚的单晶投入层到炉中, 在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 的温度和也含有少量氧的氮气气氛下退火处理 1~5 小时。

2) 把单晶层放入由 Takatori 公司制造的线状锯中。进行定位并切割以使获得离晶体主轴斜 $0.05\sim 0.2$ 度的 5 个晶片。

3) 晶片再次放入炉中, 并在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 温度和还含有少量氧的氮气气氛下退火 1~5 小时。(这样制备的样品被称作 GaN 基体。)

4) GaN 基体放置在由 Logitech Ltd. 制造的抛光机器上的工作台上, 并在基体的每个表面上连续抛光。在抛光过程中, 使用金刚石工具以及硅胶

或氧化铝浆状物 (pH 值为 3~6, 或 9~11)。所得表面的粗糙度低于 10Å。

5) 在接着的步骤中, GaN 基体表面通过 HVPE 方法覆盖上几个微米厚的 GaN 或 AlGaIn 的保护层。这样, 可以获得模板基体。HVPE 方法的条件如下: 反应温度: 1050°C, 反应压力: 大气 (0.1MPa), 氨的分压: 0.03MPa, GaCl₃ 的分压: 100Pa, 载气: 氢气。

6) 任选地, 在具有保护层 (如步骤 5 所述) 的 GaN 模板上或在没有保护层的 GaN 模板上, 通过 HVPE 方法产生 3mm 厚的另外的 GaN 层。在根据上述步骤切割或抛光后, 可以得到适用作光电装置基体的厚度为 0.5mm 的基体。

附图标记:

- | | |
|-----------|-----------------|
| 1 高压釜 | 100 脊状 UV 激光二极管 |
| 2 设备 | 101 基体 |
| 3 室 | 102 缓冲层 |
| 4 炉 | 103 n-类型接触层 |
| 5 加热部件 | 104 防裂纹层 |
| 6 冷却装置 | 105 n-类型镀层 |
| 7 千斤顶装置 | 106 n-类型光导层 |
| 8 炉床 | 107 活性层 |
| 9 用钢紧固 | 108 p-类型电子限定层 |
| 10 底基 | 109 光导层 |
| 11 销钉紧固装置 | 110 p-类型镀层 |
| 12 水平隔板 | 121 条状 n-电极 |
| 13 溶解区域 | 122 平头电极 |
| 14 结晶区域 | 123 平头电极 |
| 15 控制部件 | 162 保护层 |
| 16 原料 | 164 电介质多层 |
| 17 种晶 | |
| 18 冷却装置 | |

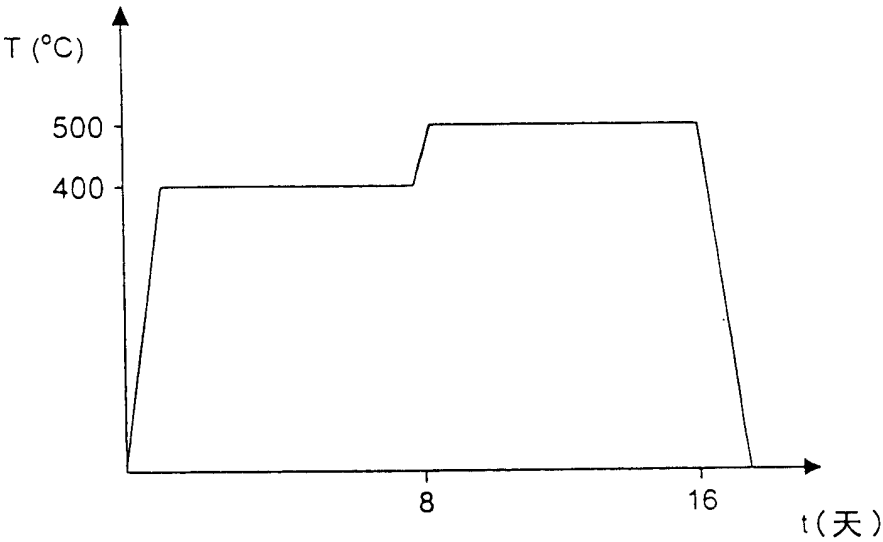


图 1

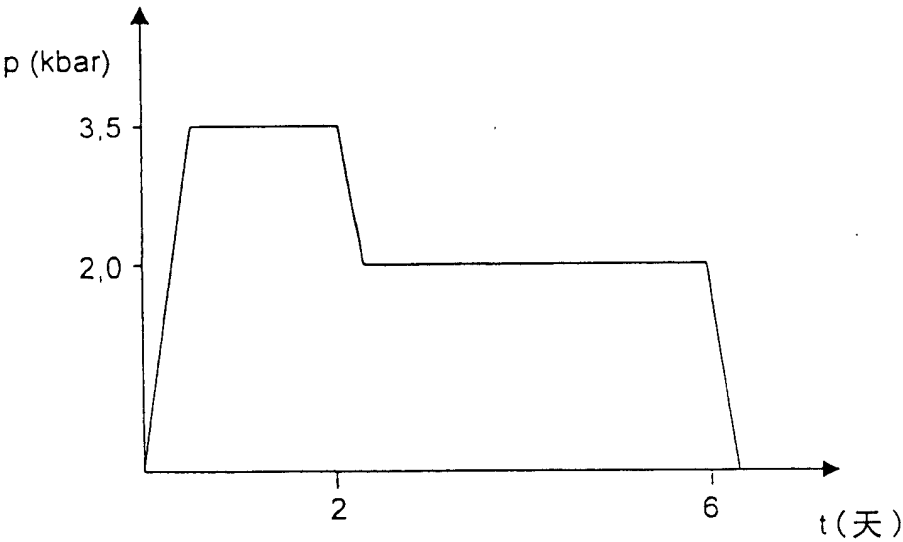


图 2

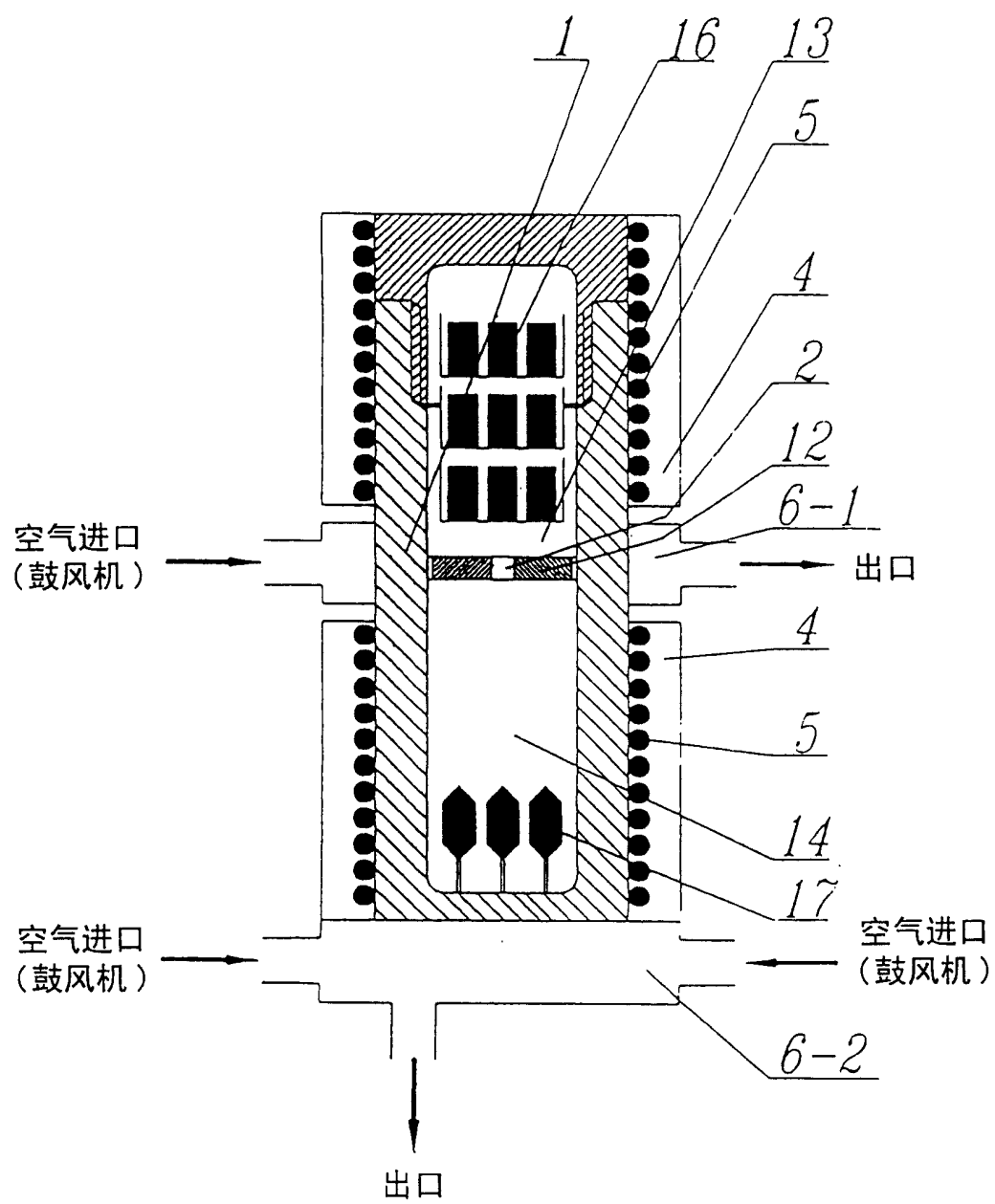


图 3

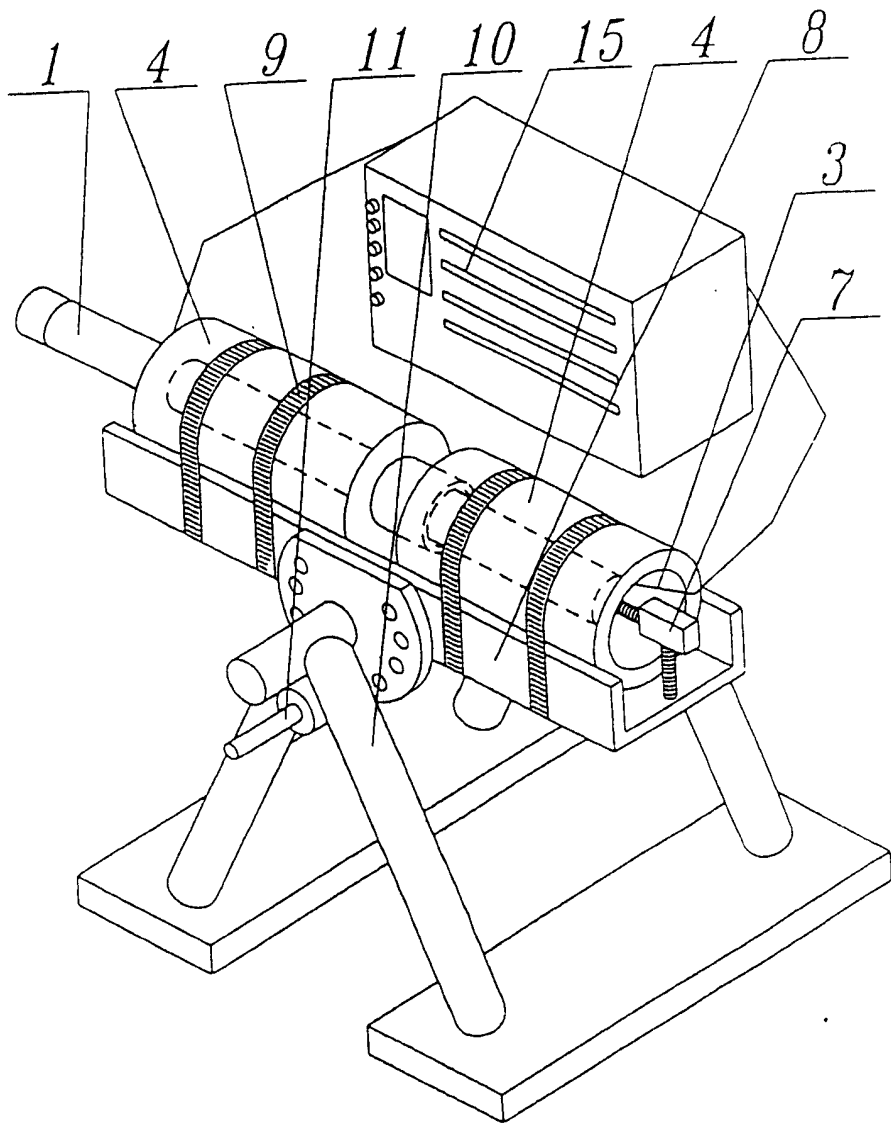


图 4

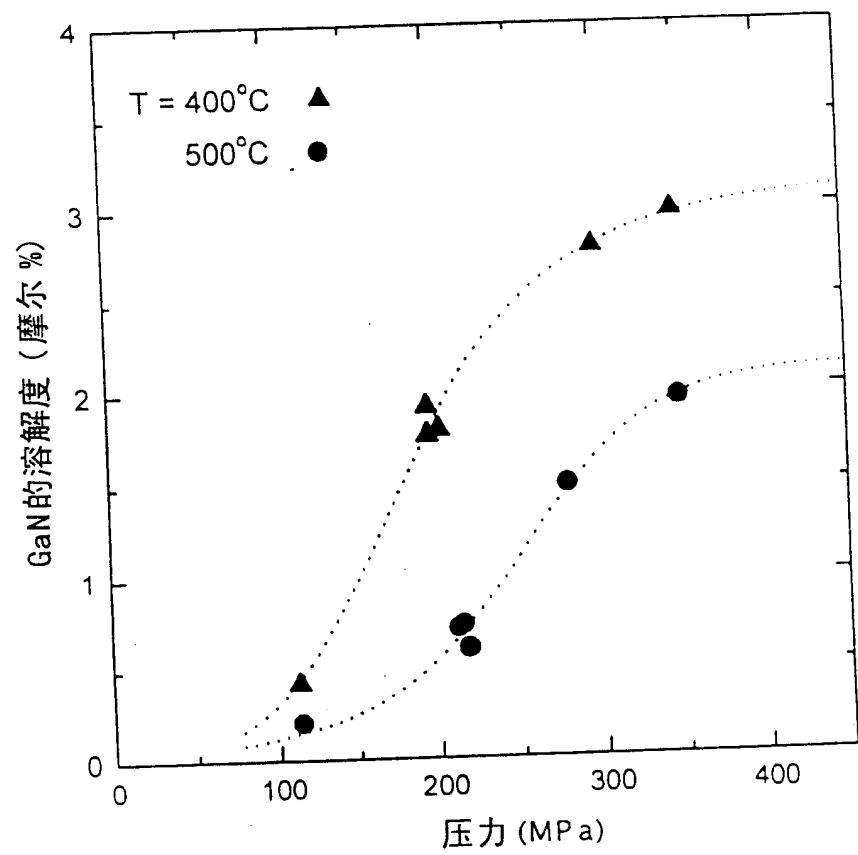


图 5

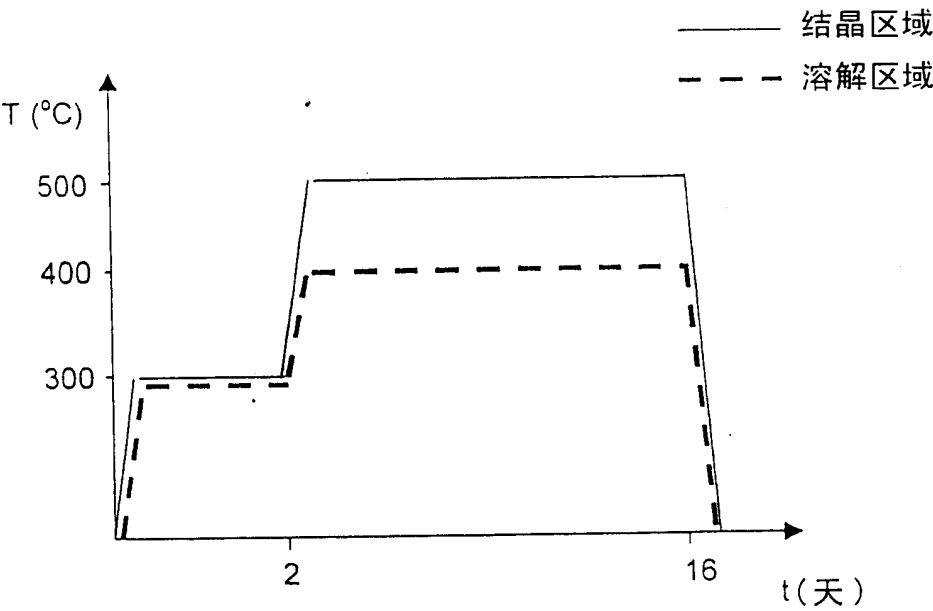


图 6

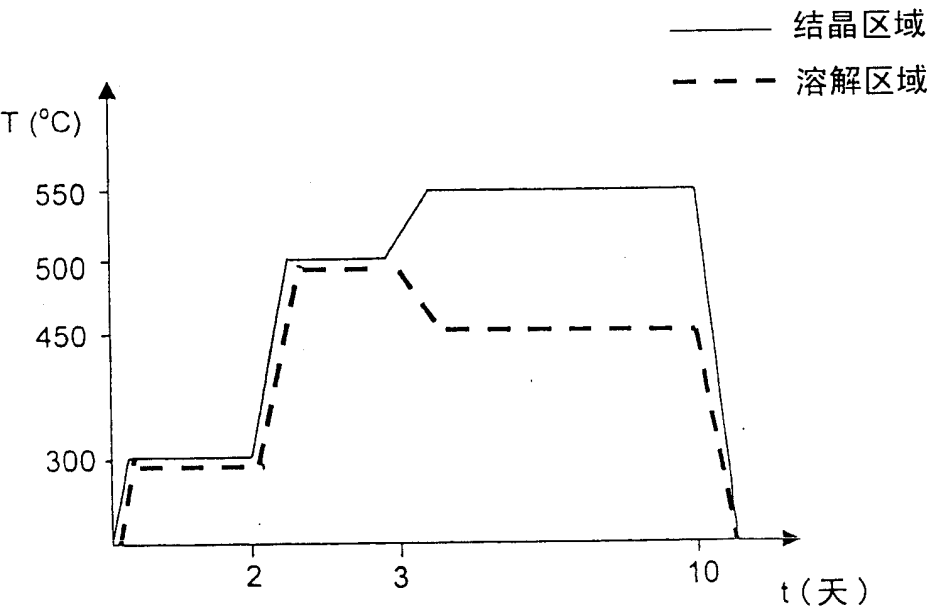


图 7

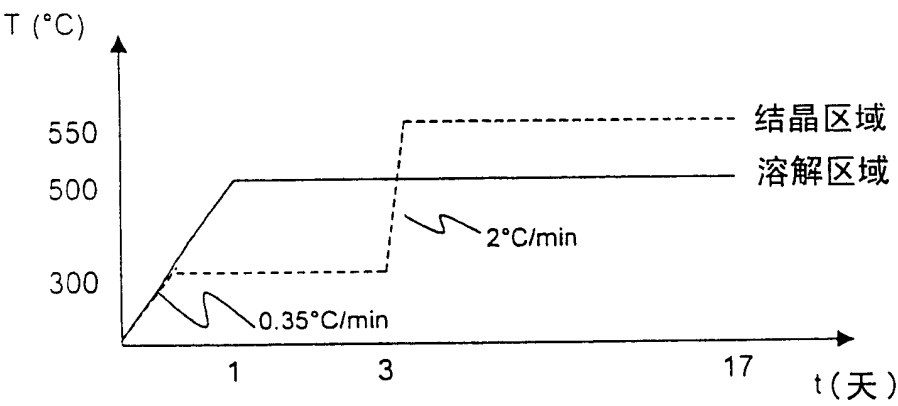


图 8

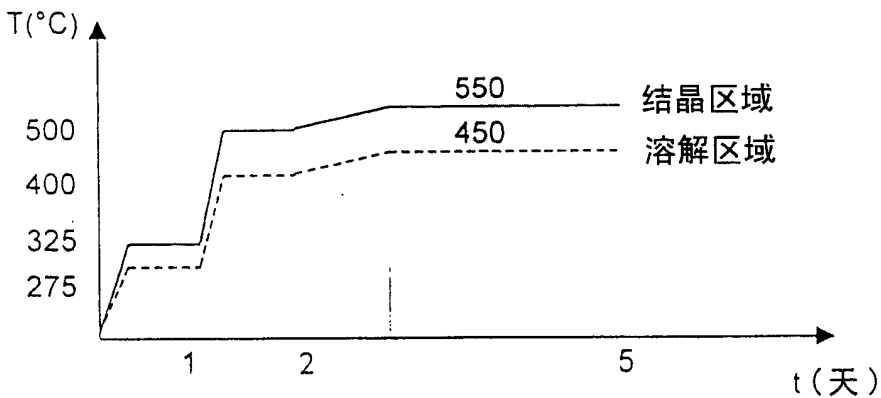


图 9

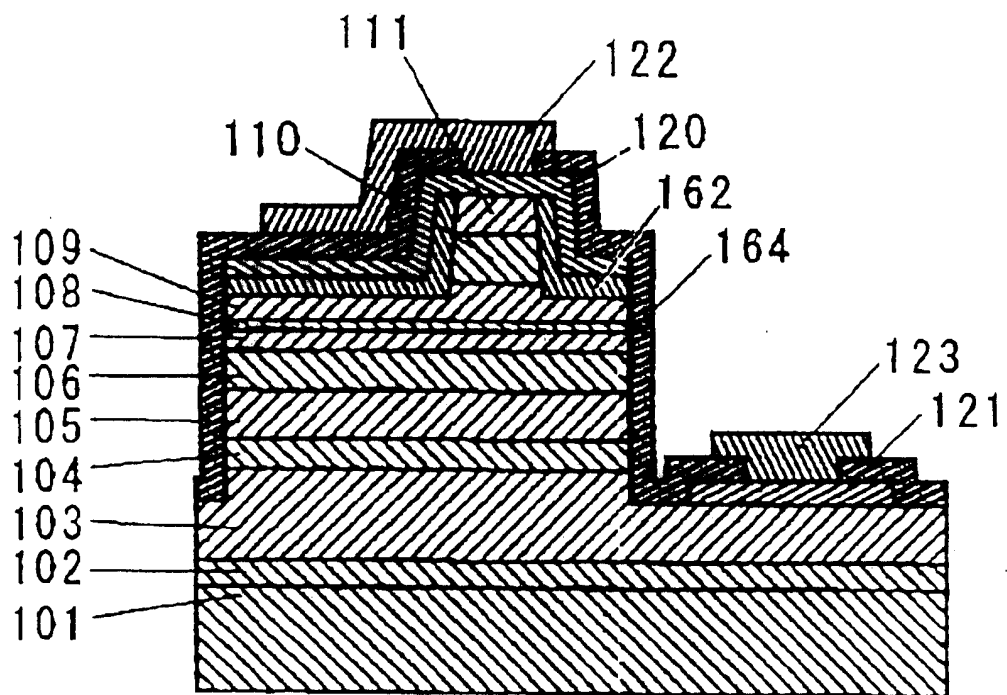


图 10

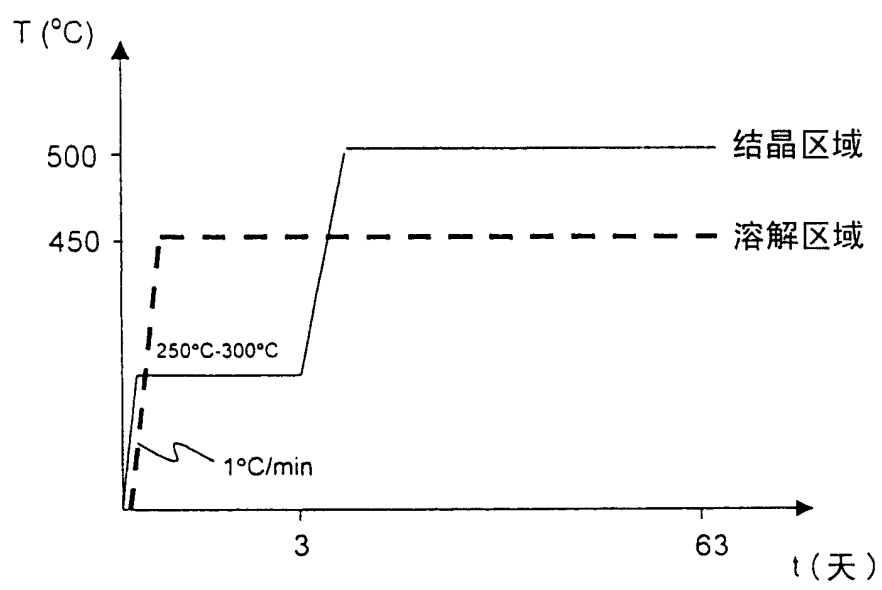


图 11