[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 02821236.3

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1316070C

[22] 申请日 2002.10.25 [21] 申请号 02821236.3

[30] 优先权

[32] 2001.10.26 [33] PL [31] P-350375

[32] 2002.6.26 [33] PL [31] P-354740

[86] 国际申请 PCT/PL2002/000077 2002.10.25

[87] 国际公布 WO2003/035945 英 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.26

[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 罗伯特·德维林斯基

罗曼·多兰特金斯基

耶日·加尔金斯基

莱择克·P·西尔兹普托夫斯基

神原康雄

[56] 参考文献

US6177057B1 2001.1.23

FR2796657A 2001.1.26

WO9855671A 1998.12.10

CN1177655A 1998.4.1

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 柳春琦

权利要求书 6 页 说明书 23 页 附图 14 页

[54] 发明名称

取向生长用基底

[57] 摘要

本发明涉及专门用于制备氮化物半导体层的取向生长用基底。发明包括一种氮化物大块单晶，特征在于该单晶是氮化镓单晶，其在垂直于氮化镓六方晶格 c-轴平面的横截面表面积大于 100mm^2，单晶厚度超过 1.0μm，C-平面位错密度小于 10^6/cm^2，而其体积大到足以制造至少一个表面积至少为 100mm^{2}的、可进一步加工的非极性 A-平面或 M-平面片。更一般而言，本发明包括一种氮化物大块单晶，特征在于该单晶是含镓氮化物单晶，其在垂直于氮化镓六方晶格 c-轴平面的横截面表面积大于 100mm^2，单晶厚度超过 1.0μm，其表面位错密度小于 10^6/cm^2。本发明的单晶适合用于氮化物半导体层的外延生长。由于晶体质量好，这些单晶适合在用于制造基于氮化物的光电子半导体器件的光电子元件中，特别是用于制造半导体激光器二极管和激光器装置的光电子元件中使用。含镓氮化物 a.m 大块单晶是在晶种上结晶的。可以使用多种晶种。含镓氮化物大块单晶的结晶方法如下：将含镓原料溶解在超临界溶剂中，在高于溶解过程的温度和/或低于溶解过程的压力下，在晶种的一个表面上结晶出氮化镓。

1、一种氮化物大块单晶，特征在于该单晶是氮化镓单晶，其在垂直于氮化镓六方晶格c-轴平面的横截面表面积大于100 mm^2，单晶厚度超过1.0μm，c-平面位错密度小于$10^6/cm^2$，而其体积大到足以制造至少一个表面积至少为100 mm^2的、可进一步加工的非极性A-平面或M-平面片。

2、权利要求1的氮化物大块单晶，特征在于其质量不随厚度的增加而变差。

3、权利要求1或2的氮化物大块单晶，特征在于该单晶还包含I族元素（IUPAC 1989）。

4、权利要求1或2的氮化物大块单晶，特征在于该单晶还包含诸如Ti、Fe、Co、Cr和Ni的元素。

5、权利要求1或2的氮化物大块单晶，特征在于该单晶另外还包含浓度为$10^{17}/cm^3$～$10^{21}/cm^3$的给体和/或受体和/或磁性掺杂物。

6、权利要求1或2的氮化物大块单晶，特征在于该单晶是在晶种的一个表面上结晶的。

7、权利要求6的氮化物大块单晶，特征在于晶种是氮化镓晶种。

8、权利要求7的氮化物大块单晶，特征在于晶种是扁平片状的，有两个垂直于氮化镓六方晶格c-轴的平行面，而氮化镓大块单晶只在晶种的氮端（000-1）面上结晶，晶种的镓端（0001）面被封闭住，以防止氮化镓单晶在上面生长。

9、权利要求6的氮化物大块单晶，特征在于晶种是由蓝宝石、碳化硅制成的异质晶种，至少在其C-平面上有一层顶部氮化物缓冲层，该缓冲层主要由氮化镓组成，氮化物大块单晶在缓冲层上结晶，异质晶种的其余表面中至少一个被保护性掩模所覆盖。

10．权利要求9的氮化物大块单晶，特征在于所述异质晶种的其余表面全部被保护性掩膜所覆盖。

11、权利要求6的氮化物大块单晶，特征在于该单晶结晶于容易进行氮化物侧向生长的多个表面上，这些表面彼此相互隔开，而晶种的其余

表面被保护性掩模所覆盖。

12、权利要求1或2的氮化物大块单晶，特征在于氮端面上的表面位错密度接近$10^4/cm^2$，同时X-射线摇摆曲线的半宽度接近60弧秒。

13、一种氮化物大块单晶，特征在于该单晶是含镓氮化物单晶，其在垂直于含镓氮化物六方晶格c-轴的平面的横截面表面积大于100 mm^2，单晶厚度超过1.0μm，并且其表面位错密度小于$10^6/cm^2$。

14、权利要求13的氮化物大块单晶，特征在于该单晶基本上是平的，其弯曲小于20微米。

15、权利要求13的氮化物大块单晶，特征在于该单晶具有超过10E5 Ω/cm^2的高薄层电阻值。

16、权利要求15的氮化物大块单晶，特征在于该单晶具有大于10E7 Ω/cm^2的高薄层电阻值。

17、上述权利要求13～16任何一项中的氮化物大块单晶，特征在于该单晶至少有100μm厚。

18、权利要求17的氮化物大块单晶，特征在于该单晶的体积大到足以制造至少一个表面积至少为100 mm^2的、可进一步加工的非极性A-平面或M-平面片。

19、上述权利要求13～15任何一项中的氮化物大块单晶，特征在于该单晶垂直于其六方晶格c-轴的平面的表面积大于2 cm^2。

20．权利要求19的氮化物大块单晶，特征在于该单晶垂直于其六方晶格c-轴的平面的表面积大于5 cm^2。

21、上述权利要求13～16任何一项中的氮化物大块单晶，特征在于该单晶的质量不随厚度的增加而变差。

22、上述权利要求13～16任何一项中的氮化物大块单晶，特征在于该单晶还包含I族元素（IUPAC 1989）。

23、上述权利要求13～16任何一项中的氮化物大块单晶，特征在于该单晶还包含诸如Ti、Fe、Co、Cr和Ni的元素。

24、上述权利要求13～16任何一项中的氮化物大块单晶，特征在于该单晶另外还包含浓度为$10^{17}/cm^3$～$10^{21}/cm^3$的给体和/或受体和/或磁性掺杂物。

25、上述权利要求13～16任何一项中的氮化物大块单晶，特征在于该单晶是在晶种的一个表面上结晶的。

26、权利要求25的氮化物大块单晶，特征在于晶种是含镓氮化物晶种。

27、权利要求26的氮化物大块单晶，特征在于晶种具有和氮化物大块单晶相同的组成。

28、权利要求27的氮化物大块单晶，特征在于晶种和氮化物大块单晶是由氮化镓组成的。

29、权利要求25的氮化物大块单晶，特征在于晶种是由蓝宝石、碳化硅制成的异质晶种，至少在晶种的一侧上有一层顶部氮化物缓冲层，氮化物大块单晶在缓冲层上结晶，而异质晶种的其余表面中至少一个被保护性掩模所覆盖。

30．权利要求29的氮化物大块单晶，特征在于所述异质晶种的其余表面全部被保护性掩模所覆盖。

31、权利要求29的氮化物大块单晶，特征在于顶部氮化物缓冲层和缓冲层上结晶的氮化物大块单晶是由氮化镓组成的。

32、权利要求25的氮化物大块单晶，特征在于该单晶结晶于容易进行氮化物侧向生长的多个表面上，这些表面彼此相互隔开，而晶种的其余表面被保护性掩模所覆盖。

33、权利要求25的氮化物大块单晶，特征在于该单晶以有两个基本垂直于其六方晶格c-轴的平行面的片状形式结晶于均质晶种上，而大块单晶结晶于晶种的所有表面上。

34、权利要求33的氮化物大块单晶，特征在于晶种和氮化物大块单晶主要由氮化镓组成，晶种是有两个垂直于含镓氮化物六方晶格c-轴的平行面（0001）和（000-1）的扁平片形式，而在晶种的这两个面上结晶出两个氮化镓大块单晶。

35、权利要求34的氮化物大块单晶，特征在于该单晶结晶于这样的晶种上，该晶种的垂直于含镓氮化物六方晶格c-轴的一个平面，（0001）或（000-1），被金属片所覆盖。

36．权利要求35的氮化物大块单晶，其中所述金属片由银制成。

37、权利要求34的氮化物大块单晶，特征在于该单晶所结晶的晶种的一个垂直于含镓氮化物六方晶格c-轴的平面，（0001）或（000-1），被金属层所覆盖。

38．权利要求37的氮化物大块单晶，其中所述金属层由银制成。

39、权利要求34的氮化物大块单晶，特征在于该单晶结晶于这样的晶种上，该晶种的垂直于含镓氮化物六方晶格c-轴的一个平面，（0001）或（000-1），和大小相同的第二个晶种的相应平面面对面排列，从而封闭第一个晶种的（0001）或（000-1）面。

40、上述权利要求35～39任何一项中的氮化物大块单晶，特征在于该单晶只在晶种的氮端（000-1）面上结晶。

41、权利要求40的氮化物大块单晶，特征在于该单晶的表面质量好于可以结晶在晶种镓端（0001）面上的大块单晶。

42、权利要求40的氮化物大块单晶，特征在于该单晶的表面位错密度小于可以结晶在晶种镓端（0001）面上的大块单晶。

43、权利要求40的氮化物大块单晶，特征在于该单晶的电阻率好于可以结晶在晶种镓端（0001）面上的大块单晶。

44、权利要求40的氮化物大块单晶，特征在于该单晶的X-射线摇摆曲线半宽度值低于可以结晶在晶种镓端（0001）面上的大块单晶。

45、权利要求40的氮化物大块单晶，特征在于氮端面上的表面位错密度接近$10^4/cm^2$，同时X-射线摇摆曲线的FWHM接近60弧秒。

46、权利要求1或2的氮化物大块单晶，特征在于该单晶是用如下方法获得：将各个XIII族（IUPAC，1989）元素原料溶解在超临界溶剂中，所需的含镓氮化物过饱和超临界溶液是通过改变温度梯度和/或压力而实现的，并在高于溶解过程的温度和/或低于溶解过程的压力下，在晶种的一个表面上结晶出所需的含镓氮化物。

47、权利要求46的氮化物大块单晶，特征在于超临界溶剂包含NH_3和/或其衍生物，并且包含I族元素（IUPAC，1989）离子—至少是钾离子或钠离子，原料主要由含镓氮化物和/或其前体、含镓金属化合物和合金，以及XIII族（IUPAC，1989）金属元素、特别是金属镓组成，含镓氮化物和/或其前体选自叠氮化物、亚氨化物、氨基-亚氨化物、氨化物和氢化

物。

48、权利要求47的氮化物大块单晶，特征在于该单晶是通过在高压釜中进行的含镓氮化物结晶而获得的，结晶条件如下：温度为100^{0}C～800^{0}C，压力为10 MPa～1000 MPa，I族（IUPAC，1989）元素离子和超临界溶剂中其余组分的摩尔比为1:200～1:2。

49、权利要求47的氮化物大块单晶，特征在于使用不含卤素的碱金属或碱金属化合物作为碱金属离子源。

50、权利要求47的氮化物大块单晶，特征在于其结晶是通过调节溶解步骤的温度和压力以及结晶步骤的温度和压力来控制的。

51、权利要求50的氮化物大块单晶，特征在于该单晶是在400^{0}C～600^{0}C温度下结晶的。

52、权利要求50的氮化物大块单晶，特征在于该单晶的结晶是在有两个分隔区域—溶解区和结晶区的高压釜中进行的，结晶过程中这两个区域之间的温差不高于150^{0}C。

53．权利要求52的氮化物大块单晶，特征在于所述温差不大于100^{0}C。

54、权利要求52的氮化物大块单晶，特征在于在结晶的同时控制有两个分隔区域的高压釜结晶区中超临界溶液的过饱和度，并用隔开这两个区域的一个或多个隔板保持两区域之间预定的温差，来控制两区域之间的化学迁移。

55、权利要求52、53或54的氮化物大块单晶，特征在于对有两个分隔区域并在这两个区域之间具有预定温差的高压釜结晶区中超临界溶液的过饱和度的控制，是通过使用含镓原料而实现的，原料中的镓是相应的氮化物晶体形式，晶体的总表面积大于所用晶种的总表面积。

56、权利要求1的氮化物大块单晶，特征在于该单晶是在Ga:NH_3摩尔比大于1:50的含镓配合物的超临界NH_3中、在平行于氮化镓晶种六方晶格c-轴的方向上生长出来的，其目的是有足够高的厚度以获得至少一个可进一步加工的A-平面或M-平面氮化镓基底。

57、权利要求1的氮化物大块单晶，特征在于该单晶是在含镓配合物的超临界NH_3中、在基本没有倾斜晶轴的晶种上生长出来的，这种单晶的表面粗糙度没有大到降低在单晶上形成的氮化物半导体器件使用寿命

的程度。

58、权利要求1或2的氮化物大块单晶，特征在于该单晶适合用来进行氮化物半导体层的外延生长。

59、权利要求1或2的氮化物大块单晶作为取向生长用基底的应用。

60、权利要求59的应用，特征在于取向生长用基底为直径2-英寸的c-取向的GaN大块单晶形式。

61、权利要求59的应用，特征在于取向生长用基底是A-或M-平面含镓氮化物单晶片形式，该单晶片有一个可进一步加工的表面积至少为100 mm^2的表面。

62、权利要求59的应用，特征在于取向生长用基底是A-或M-平面GaN单晶片形式，该单晶片有一个可进一步加工的表面积至少为100 mm^2的表面。

取向生长用基底

本发明涉及一种专门用作取向生长用基底的大块氮化物单晶。在制造各种光电子装置的方法中特别适合采用这种取向生长用基底来制备氮化物半导体层。

已知的基于氮化物的光电子装置是在蓝宝石或碳化硅基底上制造的，这种基底和其后沉积的氮化物层不同（即异质外延）。

在最普遍使用的金属有机化学气相沉积（MOVCD）方法中，GaN的沉积是在氨水中进行的，而金属有机化合物来自气相，这样获得的生长速率是不可能得到大的层的。但是，MOCVD无法制造很厚的大块晶体。为了降低表面位错密度，先在蓝宝石或硅基底上沉积一层缓冲层。然而，该方法达到的表面位错密度减少量不超过约$10^8/cm^2$。

有人提出了另一种制造大块氮化镓单晶的方法，这种方法包括使用气相的卤素进行外延沉积，因而称作气相卤化物取向生长（HVPE）["Optical patterning of GaN films", M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Left. 69(12) (1996) 和"Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes", W.S.Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Left. 75 (10) (1999)]。采用这种方法可以制造出直径2英寸的GaN基底，但是其质量还不足以用来制造激光器二极管，因为这种基底表面的缺陷密度仍然保持在$10^7 \sim 10^9/cm^2$范围。此外，由于在异质基底上，例如在蓝宝石上外延生长造成的变形，HVPE GaN基底的晶轴是倾斜的。

最近，有一种外延侧向过生长（ELOG）方法能够降低缺陷密度。该方法中，首先在蓝宝石基底上生长出GaN层，然后将SiO_2以条带或栅格形式沉积在GaN层上。接着，可以使用这种基底来进行侧向GaN生长，将缺陷密度降低至约$10^7/cm^2$。

由于基底，例如蓝宝石或碳化硅，和通过异质外延沉积在基底上的半导体氮化物层在化学、物理、结晶性和电性能方面存在明显的差异，需要

在技术上有重大突破才能促进其在光电子领域中的应用。

另一方面，氮化镓和其他XIII族元素氮化物的大块晶体的生长也是非常困难的（本申请书中所有元素族的编号都是根据1989年IUPAC大会确定的）。标准的合金结晶方法和升华方法都无法采用，因为氮化物会分解成金属和N_2。在高氮气压（HNP）方法中["Prospects for high-pressure crystal growth of Ill-V nitrides", S.Porowski等, Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)]，通过在高压下施加氮气来抑制氮化物分解。晶体生长是在熔化的镓中，即在液态镓中进行的，得到的是大小约10 mm的GaN片晶。为了保证氮气在镓中有足够的溶解度，需要温度约为1500^{0}C、氮气压力约为1500 MPa。

在另外一种已知的方法中，推荐使用超临界氨来降低生长过程中的温度和压力。据证实采用这种方法可以获得由镓和氨合成而得的结晶氮化镓，前提条件是后者包含碱金属氨化物（KNH_2或$LiNH_2$）。该工序是在不超过550^{0}C的温度和500 MPa压力下进行的，得到的晶体大小约5 μm ["AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth" R. Dwiliński等, Proc. EGW-3, Warsaw, 1998年6月22-24, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, http://nsr.mij .mrs.org/3/25]。

使用超临界氨还可以使氮化镓在含GaN细晶的原料中重结晶["Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia" J.W.Kolis等, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]。通过向超临界氨中引入氨化物（KNH_2）以及少量的卤素（KI）可以进行重结晶。该工序在400^{0}C和340 MPa条件下进行，得到的GaN晶体大小约0.5 mm。但是，在超临界溶液中没有观察到化学迁移过程，特别是在晶种上没有晶体生长。

这样获得的氮化物单晶在工业上是无法用作取向生长用基底的，主要原因在于单晶的大小不足以及形状不规则。

光学半导体器件的使用寿命主要根据光学活性层的晶体质量，特别是表面位错密度而定。在GaN-基的激光器二极管中，将GaN基底层的位错密度降低至小于$10^6/cm^2$是有利的，而这对于现有的方法而言是非常困难的。另一方面，只有满足严格质量标准的可重现的基底才能在工业生产中用于制造这种光学半导体器件。

本发明的目的在于提供一种专门用作取向生长用基底的大块氮化物单晶，这种氮化物单晶具有能够在光电子或电子工业中使用所需的质量。本发明的目标是通过开发出一种专门用作取向生长用基底的大块氮化物单晶而实现的，这种大块氮化物单晶的定义见后附权利要求。

本发明的大块氮化物单晶的参数为：其在垂直于氮化镓六方晶格c-轴平面的横截面表面积大于100 mm^2，单晶厚度超过1.0μm，c-平面位错密度小于$10^6/cm^2$，而其体积大到足以制造至少一个表面积至少优选为100 mm^2的、可进一步加工的非极性A-平面或M-平面片。本发明还涉及使用这种大块氮化物单晶作为取向生长的基底。

本发明涉及一种大块氮化物单晶，其特征在于该氮化物单晶是一种氮化镓单晶，其在垂直于氮化镓六方晶格c-轴的平面的横截面表面积大于100 mm^2，晶体厚度超过0.1 μm，其C-平面位错密度小于$10^6/cm^2$，其体积大到足以制造至少一个可进一步加工的、表面积优选至少为100 mm^2的非极性A-平面或M-平面。

本发明还涉及一种大块氮化物单晶，该氮化物单晶的特征在于它是一种含镓的氮化物单晶，其在垂直于氮化镓六方晶格c-轴的平面的横截面表面积大于100 mm^2，晶体厚度超过1.0 μm，并且其C-平面位错密度小于$10^6/cm^2$。

本发明的含镓氮化物大块单晶结晶于晶种表面，该晶种至少具有一层含镓氮化物的结晶层，所得单晶的位错密度小于$10^6/cm^2$。

本发明的含镓氮化物大单晶根据其预期用途所需的性质，例如用作取向生长的基底，还可以另外掺杂浓度为10^{17} / cm^3～10^{21} / cm^3的给体和/或受体和/或磁性掺杂物。

在特别优选的实施方案中，本发明含镓氮化物大单晶的位错密度接近$10^4/cm^2$，同时(0002)平面的X-射线摇摆曲线的FWHM接近60弧秒。

本发明的大块氮化物单晶—适合用作取向生长用基底的氮化物单晶—是通过如下方法获得的：将各自的XIII族元素原料溶解在超临界溶剂中，在晶种的一个表面上结晶所需的含镓氮化物，其中所需含镓氮化物的过饱和超临界溶液是采用改变温度梯度和/或压力而获得的。

大块氮化物单晶的制备方法如下：将含XIII族元素的原料溶解在超临界溶剂中，在高于溶解过程的温度和/或低于溶解过程的压力条件下，在晶种的一个表面上结晶含镓的氮化物。

超临界溶剂包含NH_3和/或其衍生物，并且包含I族元素的离子—至少是钾离子或钠离子，原料主要由含镓氮化物和/或其前体、以及XIII族金属元素组成，含镓氮化物前体选自叠氮化物、亚氨化物、氨基-亚氨化物、氨化物、氢化物、含镓金属化合物和合金，而XIII族金属元素优选金属镓。

依照本发明，含镓氮化物大单晶的结晶是在高压釜中进行的，结晶条件如下：温度为100°C～800°C，压力为10 MPa～1000 MPa，碱金属离子和超临界溶剂中其余组分的摩尔比为1:200～1:2。

含镓氮化物大块单晶的沉积可以包括含镓氮化物在晶种上彼此间隔的、容易进行侧向生长的多个表面上的侧向生长。

本发明的取向生长用基底不经任何附加预处理也至少有一个适合于半导体氮化物层外延生长的表面。

在优选实施方案中，本发明涉及在平行于氮化镓六方晶格c-轴的方向上生长出的一种大块氮化物单晶，其中氮化镓接种于含镓配合物的、$Ga:NH_3$摩尔比大于1:50的超临界NH_3中，目的是使生长出的单晶有足够大的厚度，以获得至少一个可进一步加工的A-平面或M-平面氮化镓基底。

在另一个优选实施方案中，本发明涉及一种依靠含镓配合物的超临界NH_3在基本上没有倾斜晶轴的晶种上生长出的大块氮化物单晶，这种单晶的表面粗糙度小，因而不会降低在这种单晶上形成的氮化物半导体器件的使用寿命。

结合相应的附图说明本发明，图1显示的是GaN在含氨化钾的超临界氨（摩尔比$KNH_2:NH_3$ = 0.07）中的溶解度在T=400°C和T=500°C下随压力的变化情况，图2为本发明取向生长用基底断面的荧光（florescence）显微图，图3a是I族金属高含量的本发明专门用作取向生长用基底的大块氮化物单晶样品的SIMS（次级离子质谱）曲线图，而图3b显示的是作为比较的通过HVPE法获得的、I族金属含量非常低的氮化镓样品的SIMS曲线图，图4为本发明大块GaN单晶(0002)平面的X-射线摇摆曲线，图5显示了实施例1中压力恒定时高压釜中的温度随时间的变化情况，图6为实施例2中在温度恒定时高压釜中的压力随时间的变化情况，图7为实施例3高压釜中的温度在体积恒定时随时间的变化情况，图8为实施例4中温度随时间的变化情况，图9为实施例5中温度随时间的变化情况，图10为实施例6中温度随

时间的变化情况，图11～15为实施例7～11的温度随时间的变化情况，图16～18说明了采用侧向生长法制造本发明三个代表性大块氮化物单晶的相继阶段。此外，图19和20为光电子装置的截面图一分别为基于本发明大块氮化物单晶形式的取向生长用基底的脊型激光器二极管和此处描述的氮化物半导体激光装置。本发明采用了如下定义。

含镓氮化物是指镓和其他任选的XIII族元素的氮化物，其包括但不局限于：二元化合物GaN，三元化合物，例如AlGaN、InGaN，还有AlInGaN，其中其它XIII族元素和Ga的比例可以大范围地变化。

含镓氮化物大块单晶指的是由含镓氮化物制成的专门用作取向生长用基底的单晶，使用这种单晶可以采用诸如MOCVD和HVPE的外延方法制造光电子装置，例如LED或LD。

可进一步加工的非极性**A**-或**M**-平板指的是拥有适合氮化物层外延沉积的A-或M-平面的板，用于在该板上制造至少一个氮化物光电子装置，优选该光电子装置为氮化物半导体激光器结构。这种板的大小应当大到能够在上面采用MOCVD、MBE或其他氮化物层外延沉积的方法进行进一步的加工，优选其表面积大于10 mm^2，最优选大于100 mm^2。

超临界溶剂是指超临界态流体。基本上，超临界溶剂包含含氮溶剂和碱金属离子。除了溶剂本身外，还可以包含其他组分，只要这些组分基本上不影响或扰乱超临界溶剂的功能即可。

本发明使用的超临界溶液是指超临界溶剂中包含溶解形式的XIII族元素，特别是镓，超临界溶液是通过含XIII族元素，特别是含镓的原料溶解而获得的。

原料的溶解是指将所述的原料作为XIII族元素，特别是可溶形式的镓，或者XIII族元素配合物，特别是镓配合物，容纳到超临界溶剂中的过程（包括可逆或不可逆过程）。

XIII族元素配合物，特别是镓配合物是这样的配合物，其中XIII族元素，特别是镓原子为被配体围绕的配位中心，配体为例如NH_3分子或其衍生物，如NH_2^-、NH^{2-}等。

含镓氮化物的过饱和超临界溶液指的是在所述溶液中可溶形式的镓的浓度高于其平衡浓度（即镓浓度高于其溶解度）。当含镓氮化物在一个

封闭体系中溶解时，可以通过升高温度和/或降低压力来达到这种过饱和状态。

高压釜指的是一个密闭容器，该容器有一个用于进行本发明氨基金属处理的反应室。

对本发明大块氮化物单晶的性质进行评估时，可以测量各种参数，并可以采用多种评估方法，这些参数和方法都是本领域所熟知的。

一个重要的参数是（表面）位错密度。在某些出版物中，讨论氮化物单晶质量时使用的术语是“腐蚀坑密度”（或者EPD）。显微镜观察已经证实了位于接近位错区域的晶体可以被更有效地侵蚀。因此，如果位错数量不过于巨大，清点腐蚀坑的数量是确定位错密度的最容易方法。但是，使用的侵蚀过程必须经TEM测量确认。当对本发明大块氮化物单晶的表面位错密度进行评估时，参数值是从阴极场致发光图上用显微镜观测电子束激发晶体表面上的暗点数而获得的。这种暗点可能位于近-位错区，这是因为产生发光重组中心。这是确定位错密度的另一种技术，所得的结果已经被TEM测量结果证实。本说明书中所有的位错密度和EPD都是作为等价术语使用的。

在对所得样品的质量评估过程中，采用的方法是测量本发明大块氮化物单晶样品的X-射线摇摆曲线的FWHM和SIMS（次级离子质谱）曲线图。

依照本发明，含镓氮化物大块单晶不仅尺寸大而且质量高。这样的含镓氮化物大块单晶的表面积可以超过2 cm^2，而表面位错密度小于10^6 / cm^2，其晶体厚度至少为200 μm（优选至少为500 μm），(0002)平面的X-射线摇摆曲线的FWHM为50弧秒或更小。

这种单晶可以生长在含镓氮化物晶种上，反过来，它们随后还可以作为下一次单晶生长过程的晶种。

如上面所解释的，含镓氮化物大块单晶是氮化镓和其他任选XIII族元素的晶体。这些化合物可以用通式$Al_xGa_{1-x-y}In_yN$表示，其中$0\leq x<1$，$0\leq y<1$，$0\leq x+y<1$。尽管在优选实施方案中含镓氮化物是氮化镓，在进一步优选的实施方案中，镓原子部分（例如最高达50 摩尔%）可以被一种或多种其它XIII族元素（特别是Al和/或In）取代。

本发明的含镓氮化物大块单晶还可以另外包含至少一种给体和/或至

少一种受体和/或至少一种磁性掺杂物，以改变基底的光学、电和磁性质。给体掺杂物、受体掺杂物和磁性掺杂物是本领域所熟知的，可以根据基底所需的性质来选择掺杂物。优选给体掺杂物选自Si和O。优选使用Mg和Zn作为受体掺杂物。本发明基底中可以包含任何已知的磁性掺杂物。优选的磁性掺杂物是Mn，还可以是Ni和Cr。给体和受体掺杂物的浓度是本领域众所周知的，根据所需要的氮化物的最终用途而定。一般而言，这些掺杂物的浓度为10^{7} ～ 10^{21} / cm^{3}。

由于这种制造方法，含镓氮化物的大块单晶还可以包含碱金属元素，通常碱金属元素的数量超过约0.1 ppm。尽管难以确定含镓氮化物大块单晶中碱金属浓度为多少是对其性质有利的，但是一般要求将碱金属元素的含量控制在10 ppm以下。

另外，含镓氮化物大块单晶还可以包含痕量的Ti、Fe、Co、Cr和Ni，这些元素是由于高压釜在处理条件下的腐蚀作用而引入制造过程的。这些痕量杂质对于使用本发明单晶作为取向生长用基底没有不利影响。

一般而言，本发明含镓氮化物大块单晶中不倾向包含卤素组分。但是，单晶中还是有可能存在卤素。一般要求将含镓氮化物大块单晶中的卤素含量控制在约0.1 ppm或以下。

依照本发明，含镓氮化物大块单晶是在晶种表面结晶的。

用于本发明取向生长用基底结晶的晶种可以通过许多已知的方法获得，这些方法在文献中有详细描述。可以使用各种晶种，包括均质晶种和异质晶种。一般晶种是由含镓氮化物组成的（均质晶种），或者至少包含一层这种氮化物层（异质晶种）。

适合用作晶种的含镓氮化物晶体是通过上述的已知方法获得的。例如可以从超临界氨溶液中自发结晶获得氮化镓晶体。合适的晶种可以通过基于异质外延沉积的GaN合成方法获得，包括气相卤素方法（HVPE）。该方法适合重复制造甚至直径约5cm的大尺寸晶种。这种晶体的来源有多种，其制造商包括NICHIA、ATMI、TDI、SUMITOMO等。还可以用HNP方法获得晶种，该方法中GaN晶体是在高压氮气环境中在熔化的镓中自发生长的。最近在J. Cryst Growth 229, 35-40 (2001)上发表了T. Inoue, Y. Seki, 0. Oda, S. Kurai, Y.Yamada和T. Taguchi的一篇论文“Growth of bulk GaN

single crystals by the pressure-controlled solution growth method”。作者描述了一种制造GaN的方法，该方法类似于HNP法，但是晶体生长开始于缓慢增加氮气压力同时维持均匀一致的温度，而不是在含熔化镓的坩埚内产生温度差。据报道采用该方法可以生长出直径最大为10 mm的GaN单晶。另外一种适合获得晶种的方法包括熔化叠氮化钠、金属镓和金属钠混合物。随着温度的升高，叠氮化钠分解释放出原子氮，其再和镓反应，形成所需的氮化镓。

在优选实施方案中，含镓氮化物大块单晶可以是在主基底上通过侧向过生长方式形成的。如下面将要描述的，应当考虑到主基底是一种特殊的晶种，可以使用多种材料来形成这种基底，包括扁晶片形状的均质晶种，或者需要在其上形成一层含镓氮化物缓冲层的异质晶种。

如图16所图示说明的，可以用掩模层4部分覆盖主基底3形成容易进行侧向过生长的表面6。在这种掩模层4上通过侧向过生长形成含镓氮化物大块单晶7的方法如下：将含XIII族元素的原料溶解在含氨的超临界溶剂中，在高于溶解过程的温度和/或小于溶解过程的压力下，使含镓氮化物在表面6上结晶。因此，掩模层4不溶于或几乎不溶于含氨超临界溶液是极其重要的。例如这种掩模层4可以由金属银—Ag组成。同样，主基底的全部表面或者某些残留表面也可以用这种掩模层覆盖。

如图17所示，通过侧向过生长获得的含镓氮化物大块单晶7还可以形成于具有长条5表面形状的主基底3上。在这种情况下，氮化物层7形成于条纹5的侧壁6上。含镓氮化物大块单晶的侧向过生长还可以仅在所选的侧壁6上进行。

如图18所示，含镓氮化物大块单晶7可以只形成于部分主基底3上。实际上，氮化物层7的表面位错密度基本上小于主基底3的位错密度。在这种情况下，主基底3仅仅被掩模层4部分覆盖，而氮化物层5从掩模层4开口处向上或侧向生长。采用这种方式获得由氮化物半导体组成的长条，其横截面为T形。然后，除去掩模层4，获得被具有T形横截面的长条所覆盖的主基底3。含镓氮化物大块单晶7通过侧向过生长形成于长条的侧壁上。

使用和含镓氮化物大块单晶组成相同的含镓氮化物晶种作为均质晶种。优选氮化物主要由氮化镓组成。还可以使用异质晶种，如上所述，异

质晶种由蓝宝石或碳化硅制成，该晶种的至少一个表面上有含镓氮化物缓冲层，其余表面被掩模所覆盖。在这种情况下，含镓氮化物大块单晶沉积在缓冲层上。优选缓冲层和沉积在缓冲层上的含镓氮化物大块单晶主要由氮化镓组成。

在本发明取向生长用基底的另一个实施方案中，含镓氮化物大块单晶生长于均质晶种或者异质晶种缓冲层上形成的容易侧向生长含镓氮化物的多个表面上，这些表面彼此之间是相互隔开的。当含镓氮化物大块单晶在这样处理的晶种上结晶时，可以进一步降低本发明大块氮化物单晶的位错密度。

从进一步的工业应用角度考虑，本发明中结晶于晶种上的含镓氮化物大块单晶为片状，其两个平行平面基本垂直于含镓氮化物六方晶格的c-轴，这点特别有价值。在该实施方案中，含镓氮化物大块单晶既可以生长在晶种的所有平面上，也可以生长于选定的平面上。

当主要由氮化镓组成的大块单晶在扁平片状的、两个平行平面垂直于氮化镓六方晶格c-轴的均质晶种上结晶时，晶种的两面都生长有GaN大块单晶，所得的单晶有不同的生长面——一个是氮端面，另一个是镓端面。已经有人指出氮端面的结晶质量比镓端面好。一般而言，具有氮端生长面的单晶层的总体性质好于具有镓端生长面的层。特别是具有氮端生长面的单晶层的表面位错密度小于具有镓端生长面的单晶层。在X-射线摇摆曲线的FWHM值上，具有氮端生长面的层也比具有镓端生长面的层低。氮端生长面上的表面位错密度接近$10^4/cm^2$，同时X-射线摇摆曲线的FWHM值接近60弧秒。

在本发明取向生长用基底的一个优选实施方案中，GaN大块单晶在均质晶种的氮端面上生长，而GaN大块单晶在镓端面上的生长则被阻止。可以用如下方法阻止GaN单晶在镓端面上的生长：用优选由银制成的金属片覆盖晶种的镓端面，或者在晶种的该面上涂上金属层，金属层优选由银制成，或者将大小相同的两个晶种的镓端面面对面排列。

本发明的取向生长用基底可以通过如下方法获得：将XIII族元素原料溶解在超临界溶剂中，含镓氮化物结晶于晶种的一个表面上，其中含镓氮化物的过饱和超临界溶液是通过改变温度和/或压力方式获得的。在优选

的实施方案中，取向生长用基底是这样获得的：将镓原料溶解在超临界溶剂中，在高于溶解过程的温度和/或低于溶解过程的压力条件下，氮化镓结晶于晶种的一个表面上。

一般而言，超临界溶剂包含NH_3和/或其衍生物，并且包含I族元素离子—至少是钾离子或钠离子，原料主要由含镓氮化物和/或其前体、以及XIII族金属元素（特别是镓）组成，含镓氮化物和/或其前体选自叠氮化物、亚氨化物、氨基-亚氨化物、氨化物、氢化物、含镓金属化合物和合金。

在本发明氮化物大单晶的制造过程中，含镓氮化物的结晶是在高压釜中进行的，结晶条件如下：温度为100^{0}C～800^{0}C，压力为10 MPa～1000 MPa，I族元素离子和超临界溶剂中其余组分的摩尔比为1:200～1:2。作为碱金属离子的来源物，使用的是不含卤素的碱金属或碱金属化合物。含镓氮化物大块单晶的生长是通过调节溶解步骤的温度和压力以及结晶步骤的温度和压力来控制的。结晶步骤需要的温度为400～600^{0}C。

依照本发明，含镓氮化物大块单晶是在具有两个分隔区域的高压釜中结晶的，两个分隔区域为溶解区和结晶区，在结晶过程中这两个区域的温差不超过150^{0}C，优选不大于100^{0}C。对在两个区域之间有两个a.m.分隔区域和预定温差的高压釜结晶区中含镓氮化物过饱和超临界溶液的控制是通过控制这两个区域间的化学（物质）迁移来实现的，采用的方法有用一个或多个挡板将两个区域分隔开，和/或使用这样的含镓原材料，其含镓氮化物晶体的总表面积大于所用晶种的总表面积。

优选含镓氮化物主要由氮化镓组成。

将上述特征仔细组合在一起可以获得含镓氮化物的大块厚单晶。根据所用高压釜的大小，单晶的厚度可以达到250微米或更大。在特别优选的实施方案中具有垂直于氮化镓六方晶格c-轴的横截面的氮化镓大块单晶表面积大于100 mm^2，其体积也大到足以制造至少一个表面积至少为100 mm^{2}的、可进一步加工的非极性A-平面或M-平面片。

含镓氮化物大块单晶可以包括晶种。在这种产品中，不需要进行任何进一步的预处理，含镓氮化物大块单晶也至少有一个表面适合进行氮化物半导体层的外延生长。

如上所述，本发明的氮化物大块单晶是通过超临界结晶法获得的，该

方法至少包括两个步骤：在第一种温度和第一种压力下的溶解步骤和在第二种温度和第二种压力下的结晶步骤。由于一般要涉及高压和/或高温，优选该工序在高压釜中进行。这两个步骤（即溶解步骤和结晶步骤）既可以在同一反应器中分别进行，也可以至少部分同时进行。

为了分别进行这两个步骤，可以在一个反应器中进行该工序，但是溶解步骤是在结晶步骤之前进行的。在该实施方案中，反应器可以是一个单室的常规结构。在这两步实施方案中，本发明的工序可以在恒压和两种不同的温度下进行，或者在恒温和两个不同压力下进行。还可以使用两种不同的压力和两种不同的温度。压力和温度的精确数值应当根据原料、需要制备的具体氮化物和溶剂而定。一般而言，压力为10～1000 MPa，优选为100～550，更优选为150～300 MPa。温度为100～800^{0}C，优选300～600^{0}C，更优选400～550^{0}C。如果采用两种不同的压力，压力差应该为10 MPa～900 MPa，优选为20 MPa～300 MPa。但是，如果溶解和结晶是通过温度控制的，温差应该至少在1^{0}C以上，优选为5～150^{0}C。

优选溶解步骤和结晶步骤在同一高压釜中至少部分同时进行。对于这种实施方案，压力在反应器内几乎是均匀的，而溶解区和结晶区的温差应当至少为1^{0}C，优选5～150^{0}C。此外，应当控制溶解区和结晶区之间的温差，以确保超临界溶液中的化学迁移，这种迁移是通过在高压釜中对流而进行的。

本发明中，可以使用许多材料作为原料，这些材料含XIII族元素，特别是镓，在本发明条件下能够溶解在超临界溶剂中。一般而言，含镓原料是至少含镓的物质或这些物质的混合物，这些物质还任选包含碱金属、其他XIII族元素、氮和/或氢，例如XIII族金属元素，特别是Ga，合金和金属间化合物，氢化物，氨化物，亚氨化物，氨基-亚氨化物，叠氮化物。合适的含镓原料可以选自如下材料：氮化镓——GaN；叠氮化物，例如$Ga(N_3)_3$；亚氨化物，例如$Ga_2(NH)_3$；氨基-亚氨化物，例如$Ga(NH)NH_2$；氨化物，例如$Ga(NH_2)_3$；氢化物，例如GaH_3；含镓合金；金属镓及其混合物。优选的原料是金属镓和氮化镓及其混合物。最优选的原料是金属镓或氮化镓。如果想在含镓氮化物晶体中结合其他的XIII族元素，可以使用包含Ga和其他XIII族元素的相应化合物或混合物。如果想使基底包含掺杂物

或其他添加剂，可以在原料中加入其前体。

原料的形式不是特别重要，可以是一片或多片形式或者是粉末形式。如果原料为粉末，应当小心防止各粉末颗粒从溶解区进入结晶区而造成不可控制的结晶。优选原料是一片或多片形式，且原料的表面积大于晶种的表面积。

本发明采用的含氮溶剂必须能够形成超临界流体，而镓能够在碱金属离子存在下溶解在这种溶剂中。优选的溶剂是氨、其衍生物或其混合物。合适的氨衍生物实例是肼。最优选的溶剂是氨。为了降低对反应器的腐蚀并避免副反应，优选不特意向反应器中加入卤素，例如卤化物形式的卤素。尽管痕量卤素可能会以原材料中不可避免的杂质形式被引入体系中，应当尽可能将卤素数量保持在低水平。由于使用了含氮溶剂，例如氨，原料也就没有必要包含氮化物。

氮化镓在超临界NH_3中具有良好的溶解性，前提条件是溶剂中含碱金属或它们的化合物，例如KNH_2。图1中的曲线图显示的是GaN在超临界溶剂中的溶解度在400和500^{0}C下随压力的变化情况，溶解度是用摩尔百分比定义的：$S_m \equiv [GaN^{溶液} : (KNH_2 + NH_3)] \times 100\%$。在这个实例中，$KNH_2$在超临界氨中被用作溶剂，摩尔比 $x \equiv KNH_2 : NH_3$等于0.07。此时，S_m应当是只含三个参数的光滑函数：温度、压力和矿化剂的摩尔比(即$S_m = S_m(T, p, x)$)。S_m的微小改变可以这样表示：

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

其中偏微分（例如$(\partial S_m / \partial T)\big|_{p,x}$）决定了$S_m$随着其参数（例如T）的变化情况。在本说明书中，将这些偏微分称作“系数”（例如$(\partial S_m / \partial T)\big|_{p,x}$为“溶解度的温度系数”）。该曲线图表明溶解度随着压力的增加而增加，并随着温度的升高而下降。基于这种相关性，可以通过在更高溶解度条件下溶解和在更低溶解度条件下结晶来获得含镓氮化物大块单晶的最佳参数。

已经证明其他镓化合物，甚至金属镓，也可以成为镓氨配合物的来源物。例如，可以将镓配合物以初始最简单的物质形式，即金属镓形式，加入到具有上述组成的溶剂中。通过适当改变条件（例如升高温度）形成氮化镓的过饱和溶液，并在晶种上进行结晶。采用上述方法可以在晶种上生

长出氮化镓大块结晶，特别是能够在氮化镓晶种上形成氮化镓大块单晶形式的化学计量的氮化镓。图 2 显示的是含两个本发明氮化物大块单晶的晶种实例的横截面显微图。该样品中使用的是通过 HVPE 法获得的、厚度约 100 μm 的晶种。结晶于晶种两面的 GaN 层总共厚 250μm。内部晶种层的亮度是由所谓的黄色发光作用造成，这种黄色发光是 GaN 的典型现象，最可能的起因是涉及晶体天然缺陷的发光过程，晶体的天然缺陷例如氮空穴。在结晶出的 GaN 大块单晶中没有黄色发光效应，因此很容易在荧光显微镜下和晶种区分开来。缺乏黄色发光效应的原因可以在于本发明基底中天然缺陷数量少，或者是由于所得 GaN 大块单晶中的非发散中心数量大。考虑单晶中存在来自反应环境的杂质，例如诸如 Ni、Co、Cr 和 Ti 的过渡元素，后一种解释是很有可能的。

原料的溶解度，即镓和相应的XIII族元素和/或它们的化合物的溶解度，可以通过加入至少一种含碱金属的组分作为增溶助剂（“矿化剂”）而得到显著改善。优选使用锂、钠和钾作为碱金属，其中更优选钠和钾。可以向超临界溶剂中加入元素形式或者优选的碱金属化合物形式的矿化剂。一般是根据工序中采用的溶剂来选择矿化剂。根据我们的研究，离子半径较小的碱金属与离子半径较大的碱金属相比，能够使含镓氮化物在超临界氨溶剂中的溶解度降低得更多。例如，如果矿化剂是化合物形式的，优选使用碱金属氢化物，例如MH；碱金属氮化物，例如M_3N；碱金属氨化物，例如MNH_2；碱金属亚氨化物，例如M_2NH；或者碱金属叠氮化物，例如MN_3（其中M是碱金属）。对矿化剂浓度没有特别的限制，选择其浓度是为了保证原料（原材料）、结晶晶种和含镓氮化物（所得产物）有足够的溶解度。金属离子摩尔数和溶剂摩尔数的比值（摩尔比）通常为1:200～1:2。在特别优选的实施方案中，金属离子和溶剂的摩尔比为1:100～1:5，更优选为1:20～1:8。

该工序中存在的碱金属可能导致制备出的氮化物单晶中含碱金属元素。碱金属元素的含量可能超过约0.1 ppm，甚至超过10 ppm。但是，这些数量的碱金属对单晶的性质不会有不利影响。已经发现即使碱金属含量为500 ppm，使用在本发明操作参数下制造出的氮化物大块单晶作为取向生长用基底时仍然是令人满意的。

在低溶解度条件下，溶解的原料在结晶步骤中于高压釜中的晶种上结晶。

由于有良好的晶体质量，本发明获得的含镓氮化物大块单晶可以用作基于氮化物的光电子半导体器件的基底，特别是用于激光器二极管。

如下实施例是为了说明本发明，而不应当理解为对本发明有限制作用。

实施例1

将两个坩锅放入基于已知的设计方案[H. Jacobs, D. Schmidt, *Gurrent Topics in Materials Science,* 第8卷, E. Kaldis编辑 (North-Holland, Amsterdam, 1981), 381]制造的10.9 cm^3高压釜中，一个装有0.4 g含氮化镓的原料，氮化镓为厚0.1 mm的长条，是用HVPE方法获得的，第二个装有0.1 g两倍厚度的晶种，也是用HVPE方法制备的。将0.72 g 4N纯度的金属钾加到高压釜中。向高压釜中装入4.82 g氨，并封闭高压釜。把高压釜装到烘箱内，加热到400^{0}C。高压釜内的压力为200 MPa。8天后温度升高到500^{0}C，而压力维持在200 MPa。高压釜在这样的条件下再保持8天（图5中的图形）。该工序使原料全部溶解，并在部分溶解的晶种上再结晶形成氮化镓层。

实施例2

将两个坩锅放入10.9 cm^3高压釜中，一个装有0.44g通过HVPE方法获得的0.1mm厚长条状氮化镓原料，第二个装有0.1 g两倍厚度的晶种，也是用HVPE方法制备的。将0.82 g 4N纯度的金属钾加到高压釜中。向高压釜中装入5.43 g氨，并封闭高压釜。把高压釜装到烘箱内，加热到500^{0}C。高压釜内的压力为350 MPa。2天后将压力降低到200 MPa，温度则维持在500^{0}C，高压釜在这样的条件下再保持4天（图6中的图形）。该工序导致原料的全部溶解，以及在部分溶解的晶种上的氮化镓层再结晶。

实施例3

将两个坩锅放入10.9 cm^3的高压釜中，一个装有0.3 g 6N纯度金属镓形

式的原料，第二个装有0.1 g用HVPE方法制备的晶种。将0.6 g 4N纯度的金属钾加到高压釜中。向高压釜中装入4g氨，并封闭高压釜。把高压釜装到烘箱内，加热到200^{0}C。2天后将温度升高到500^{0}C，压力维持在200 MPa。高压釜在这样的条件下再保持4天（图7中的图形）。该工序导致原料的全部溶解和在晶种上的氮化镓层再结晶。

实施例4

将1.0g通过HVPE法获得的氮化镓作为原料放置在35.6cm^{3}高压釜的溶解区，而在高压釜的结晶区放上通过HVPE法获得的、厚100μm、表面积为2.5 cm^{2}的氮化镓晶种。接着，在高压釜中装上1.2g 6N纯度的金属镓和2.2g 4N纯度的金属钾。随后向高压釜中装入15.9g氨(5N)，并封闭高压釜，把高压釜装到烘箱内，加热到200^{0}C。3天后—这期间金属镓在超临界溶液中溶解形成镓配合物—将温度升高到450^{0}C。高压釜内的压力在此温度下约230MPa。再过一天后，将高温结晶区的温度升高到500^{0}C，而将低温溶解区的温度降低到约370^{0}C，将高压釜在这样的条件下再保持20天（图8中的图形）。该工序的结果是：在低温区出现氮化镓原料的部分溶解现象，而在高温区，在氮化镓晶种上生长出厚350μm单晶层形式的氮化镓。

实施例5

将3.0g烧结的氮化镓小片放置在35.6cm^{3}高压釜的低温溶解区，在同一高压釜的高温结晶区放上通过HVPE法获得的、厚120μm、表面积为2.2cm^{2}的氮化镓晶种，并加入2.3g 4N纯度的金属钾。接着，向高压釜中装入15.9g (5N) 氨，并封闭高压釜。然后把高压釜装到烘箱内，加热到约250^{0}C，以使烧结的GaN小片部分溶解并使镓配合物超临界溶液达到饱和。2天后，将高温结晶区的温度升高到500^{0}C，低温溶解区的温度则降低到420^{0}C，将高压釜在这样的条件下再保持20天（图9中的图形）。该工序的结果是：低温溶解区的氮化镓原料基本上溶解，而在高温结晶区，在氮化镓晶种上生长出总厚度约500μm的氮化镓层。

实施例6

将1.6g通过HVPE法获得的氮化镓放置在35.6cm^{3}高压釜的低温区，在高温区放上0.8g同样通过HVPE法获得的氮化镓晶种，并加入3.56g 4N纯度的金属钾。接着，向高压釜中装入14.5g (5N) 氨，并封闭高压釜。然后把高压釜装到烘箱内，加热到约425^{0}C。高压釜内的压力约150 MPa。1天后，将高温区的温度升高到450^{0}C，并将低温区的温度降低到400^{0}C，将高压釜在这样的条件下再保持8天（图10中的图形）。该工序的结果是：低温区的氮化镓原料部分溶解，而在高温区的HVPE氮化镓晶种上生长出氮化镓。

实施例7

将2g通过HVPE法获得的氮化镓放置在35.6cm^{3}高压釜的低温区，加入0.47g 4N纯度的金属钾，而在高温区放上0.7g同样通过HVPE法获得的氮化镓晶种。接着，向高压釜中装入16.5g (5N) 氨，并封闭高压釜。然后把高压釜装到烘箱内，加热到500^{0}C。高压釜内的压力约300 MPa。1天后，将高温区的温度升高到550^{0}C，并将低温区的温度降低到450^{0}C，将高压釜在这样的条件下再保持8天（图11中的图形）。该工序的结果是：低温区的氮化镓原料部分溶解，而在高温区的氮化镓晶种上生长出氮化镓。

实施例8

（用Mg掺杂GaN）

将0.5g用HVPE法制造的、平均厚度约120微米的氮化镓晶体放置在35.6cm^{3}容积的高压釜的低温溶解区。在高压釜的高温结晶区放上3个通过HVPE法获得的氮化镓晶种。晶种的厚度为120微米，总表面积为1.0cm^2。然后向高压釜中加入0.07g金属镓、13.6g 3N纯度的金属钠，以及0.01g作为受体掺杂物的金属镁。接着，向高压釜中装入15.4g (5N) 氨，封闭高压釜，把高压釜装到烘箱内，加热到200^{0}C。1天后—这期间金属镓反应形成可溶于超临界溶液的镓形式—加热高压釜，使结晶区的温度升高到500^{0}C，而溶解区的温度升高到400^{0}C。所产生的压力约230 MPa。将高压釜在这样的条件下再保持8天（图12中的图形）。该工序的结果是：溶解区的材料部分溶解，而在结晶区的氮化镓晶种上生长出氮化镓。所得的氮化镓晶体是总厚度为450微米的两面单晶层形式。掺杂对生长在GaN晶种N-端面上

的层有效。该层的厚度约270微米。其室温下的阴极发光光谱有一宽峰，最大峰值约2.9eV（蓝色）。镁的存在经过SIMS测量也得到证实，含量在10^{18} / cm^3数量级。

实施例9

将2.0g用HVPE法制造的、平均厚度约150微米的氮化镓晶体放在90cm^3容积的高压釜的低温溶解区。在高压釜的高温结晶区放置3个通过HVPE法获得的氮化镓晶种。晶种的最初厚度为600微米，但是两面都经过仔细的抛光。抛光后晶种的厚度为250微米，总表面积为1.7cm^2。然后向高压釜中加入0.27g金属镓、3.43g 3N纯度的金属钠。接着，向高压釜中装入38.8g氨(5N)，封闭高压釜，把高压釜装到烘箱内，加热到200^{0}C。1天后—这期间金属镓反应形成可溶于超临界溶液形式的镓—加热高压釜，使结晶区的温度升高到550^{0}C，而溶解区的温度升高到450^{0}C。所产生的压力为约260MPa。将高压釜在这样的条件下再保持8天（图13中的图形）。该工序的结果是：溶解区的材料部分溶解，而在结晶区的氮化镓晶种上生长出氮化镓。所得的氮化镓晶体是总厚度为500微米的两面单晶层形式。生长在N-端侧的层结晶质量好：(0002)平面的X-射线摇摆曲线的FWHM为66弧秒，根据阴极发光光谱计算出的位错密度为6×10^4 / cm^2。

实施例10

（制备AlGaN）

将0.2g烧结成小片的氮化铝微晶放在36.2cm^3容积的高压釜的低温溶解区。在高压釜的高温结晶区放置2个通过HVPE法获得的氮化镓晶种。晶种的厚度为120微米，总表面积为1.1cm^2。然后向高压釜中加入0.12g金属镓、1.39g 3N纯度的金属钠。接着，向高压釜中装入15.7g氨(5N)，封闭高压釜，把高压釜装到炉内，加热到200^{0}C。1天后—这期间金属镓反应形成可溶于超临界溶液形式的镓—加热高压釜，使结晶区的温度升高到500^{0}C，而溶解区的温度升高到400^{0}C。所产生的压力约230 MPa。将高压釜在这样的条件下保持1天，然后将溶解区和结晶区的温度在一天的时间升高50^{0}C，将高压釜在这样的条件下再保持2天（图14中的图形）。该工序的结果是：

溶解区的AlN部分溶解，而在结晶区的氮化镓晶种上生长出$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$。所得的$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$晶体是总厚度为10微米的两面单晶层形式。铝含量是通过X-射线衍射和EDX测量确定的。这两种技术都得出一致的Al含量，在20原子%数量级（在阳离子亚晶格中）。

实施例11

将20g低晶体质量的氮化镓放在直径4cm、长48cm、总容积为600cm^3的高压釜的低温溶解区，该氮化镓晶体是采用本发明的方法在HVPE 100微米片上生长的，平均厚度约250微米。在高压釜的高温结晶区放置20个通过HVPE法获得的氮化镓晶种。晶种的最初厚度为600微米，但是两面都经过仔细的抛光。抛光后，晶种的厚度为250微米，总表面积为25cm^2。然后向高压釜中加入1.9g金属镓和22.6g 3N纯度的金属钠。接着，向高压釜中装入256g氨(5N)，封闭高压釜，把高压釜装到炉内，加热到200^{0}C。3天后—这期间金属镓反应形成可溶于超临界溶液形式的镓—加热高压釜，使结晶区的温度升高到550^{0}C，而溶解区的温度升高到450^{0}C。所产生的压力约260 MPa。将高压釜在这样的条件下再保持16天（图15中的图形）。该工序的结果是：溶解区的材料部分溶解，而在结晶区的氮化镓晶种上生长出氮化镓。所得的氮化镓晶体是总厚度为1000微米的两面单晶层形式。

实施例12～19

重复实施例1～7和实施例9中描述的过程，只是在把晶种放入高压釜高温区之前，用银制的金属片覆盖晶种的镓端面。获得的结果类似，但是已经证实在所有实验中，由于金属片的存在，晶种镓端面上的GaN生长都被阻止了，而在按照实施例9详细描述的程序实施的实施例19中，在晶种氮端面沉积形成的GaN大块单晶质量最好。

实施例20

重复实施例19中（上一段中提到的在晶种氮端面沉积形成的GaN大块单晶质量最好的实施例）描述的过程，只是在把晶种放入高压釜高温区之前，用银制的金属层覆盖在晶种的镓端面上。获得的结果类似，由于晶种

镓端面上的GaN生长被存在的金属层所阻止，因而在晶种氮端面沉积形成的GaN大块单晶具有良好的质量。

实施例21

重复实施例20中描述的过程，只是在把晶种放入高压釜高温区之前，将大小相同的第二个晶种和第一个晶种以镓端面相对的形式排列在一起。获得的结果类似，由于每个晶种镓端面上的GaN生长被存在的第二个晶种所阻止，因而在晶种氮端面沉积形成的GaN大块单晶具有良好的质量。实际上，所用每对晶种两侧的氮端面上都形成了单个的GaN平片。

实施例22

在该实施例中，如图17中所得取向生长用基底横截面图所显示的，在主基底上已经形成了GaN大块单晶。

所用的主基底是用如下方法形成的：

在平面垂直于c-轴的蓝宝石片1上沉积缓冲层2，沉积条件为：温度500^{0}C，使用氢气作为气相载体，氨和TGM（三甲基镓）作为气相反应物。然后，在标准生长温度下，通过MOCVD法沉积形成氮化物半导体层3。氮化物半导体层3一般是n-型半导体（图17-A）。缓冲层2的厚度应当为50～500 Å。除了使用MOCVD法沉积氮化物半导体层时有所消弱外，对氮化物半导体层3的厚度没有限制。

接着，对氮化物半导体层3进行蚀刻，以获得具有平行条纹5条纹结构的表面（图17-B）。为了避免蓝宝石片1和含氨超临界溶液反应，并且保持超临界溶液不被污染，从而不对GaN大块单晶的质量有不利影响，用掩模层4将蓝宝石片的裸露表面覆盖上。这种掩模层4由不溶于超临界溶液的材料或者溶解在超临界溶液中时不带入任何污染物种的材料组成。银—Ag是制造掩模层4的合适材料。

将用上述方法制造的主基底放入实施例1～10、12～21中使用的相同高压釜的高温区，在和实施例9相同的条件下沉积GaN大块单晶。已经证实侧向过生长是主要的，在如图17-B所示的组成晶种的主基底3上，在70小时的加工过程中，氮化物层7以GaN大块单晶的形式沉积出来（图17-D）。

沉积的GaN层7厚度超过1μm，接近300μm。

实施例23

重复实施例22所述的过程，只是使用不同的主基底作为晶种。

在蓝宝石片1—在沉积缓冲层2后—通过HVPE法形成氮化物半导体层3。该层厚度超过30μm。接着，在氮化物层3表面上形成条纹5，并除去蓝宝石片1。

将这样制造的主基底放入高压釜的高温区，通过侧向过生长形成氮化物单晶层7。

在相同的流程中，将部分氮化物层3表面沉积了掩模层的另一个主基底也放入高压釜的高温区，获得类似的结果。

实施例24

半导体UV激光器二极管/GaN基底

附图19显示了脊型UV激光器二极管100的横截面图，该UV激光器二极管100具有$Al_xGa_{1-x}N$（$0\leq x<0.7$）活性层多量子井（MQW）结构，是在采用波兰专利申请No.P-347918公开的超临界溶液结晶方法制造的、缺陷密度为$10^6/cm^2$的GaN基底101上形成的。

如图19所示，在基底101上用MOCVD法依次形成如下各层：由4μm $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$制成的缓冲层，掺杂了Si的5μm $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$的n-型接触层103，在800^0C下形成的掺杂了Si的0.15μm $In_{0.06}Ga_{0.94}N$的防裂层104，含100层掺杂了$5\times10^{18}/cm^3$ Si的2.5nm (25Å) $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$层和100层未掺杂的$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$层的超晶格n-型包层105，以及0.15μm未掺杂的$Al_{0.15}Ga_{0.85}N$的n-型光导层106。根据装置的特性，可以省略除n-型覆盖层105以外的任何其他层。

在n-型氮化物半导体层103～106上形成的是活性层107，该层包括由4.5nm未掺杂的GaN井层和10nm $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$屏蔽层组合而成的多量子井结构，其中井层可以是不掺杂的，而屏蔽层可以掺杂n-型掺杂物，例如10^{17}～$10^{19}/cm^3$的Si。在优选方案中，最上层屏蔽层可以是不掺杂的，以防止来自下一层、含诸如Mg的p-型掺杂物的p-型载体限制层108的Mg-扩散。

在最后屏蔽层上形成的是p-型氮化物半导体，该半导体包含如下各层：掺杂了$1\times10^{19}/cm^3$ Mg的10nm p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$的p-型电子限制层108，掺杂了Mg的0.15μm $Al_{0.04}Ga_{0.96}N$的p-型光导层109，由90层(0.45μm) 2.5nm p-$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$/2.5nm $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$(至少一个掺杂了Mg)组成的p-型超晶格包层110，以及由15层掺杂了$10^{21}/cm^3$ Mg的15nm p-GaN组成的p-型接触层111。根据器件的特性，可以省略除p-型包层110以外的任何其他层。

用经过蚀刻的脊条来制造激光器二极管，脊条两面蚀刻后的光导层109的厚度不超过0.1μm。上述装置还可以拥有Ni/Au条状p-电极120、Ti/Al条状n-电极121、ZrO_2保护层162、SiO_2和TiO_2介电复层164、以及Ni-Ti-Au垫片电极122和123。

实施例25

半导体蓝光激光器二极管/GaN基底

对于用$In_yGa_{1-y}N$（0<y<0.7）MQW结构取代AlGaN MQW结构的活性层形成的蓝光激光器二极管，除了使用缺陷密度为$10^4/cm^2$的GaN基底取代上述实施例24中缺陷密度为$10^6/cm^2$的GaN基底外，重复和实施例24相同的过程，制造具有如下结构的蓝光激光器二极管（LD）：

掺杂了$10^{20}/cm^3$ Mg的p-GaN接触层111，

掺杂了Mg的p-$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$/未掺杂的$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$组成的p-型超晶格包层110，

GaN的p-型光导层109，

掺杂Mg的p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$的p-型电子限制层108，

由未掺杂的$In_{0.1}Ga_{0.9}N$井层/掺杂了$10^{17}\sim10^{19}/cm^3$ Si的$In_{0.1}Ga_{0.9}N$屏蔽层组成的MQW活性层107，

未掺杂的GaN的n-型光导层106，

由掺杂Si的$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$/未掺杂的$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$组成的n-型超晶格包层105，

掺杂Si的$In_{0.05}Ga_{0.95}N$的防裂层104，

掺杂Si的$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$的n-型接触层103，

$Al_{0.05}Ga_{0.95}N$的缓冲层102，以及

缺陷密度为$10^4/cm^2$的GaN基底101。

实施例26

氮化物半导体激光器

如图20所示，在氮化物半导体激光器中使用实施例22～23获得的取向生长用基底，在上述取向生长用基底上通过侧向过生长形成的氮化物单晶层7，连续外延沉积氮化物层而得到氮化物半导体激光器：

n-型GaN接触层8，

由未掺杂的InGaN制成的防裂层9，

n-型AlGaN超晶格包层10（发射体），

n-型GaN光导层11，

单-或多量子井层形式的InGaN活性层12，

p-型AlGaN屏蔽层13，

p-型GaN光导层14，

p-型AlGaN超晶格包层15，以及

p-型GaN接触层16。

在沉积完上述各层后，将整个装置在MOCVD反应器中于700^0C氮气保护下进行退火，目的是降低p-型氮化物半导体层的电阻率。

退火后，将p-型接触层的外表面用SiO_2层保护。接着，对该结构进行蚀刻，形成条纹，并使谐振器的反射镜和n-型下-接触（sub-contact）层表面暴露出来。用湿蚀刻法除去p-型接触层外表面上形成的SiO_2保护层。

一般在脊形成后，用ZrO_2保护层17覆盖脊。在脊的上部形成p-型电极18，使其和p-型接触层16形成欧姆触点。随后，在n-型接触层8的表面形成n-型电极19，并和p-型电极平行排列。此外还用SiO_2/TiO_2制成介电多层。由于在介电多层中SiO_2层和TiO_2层是交替排列的，而且该层覆盖了除p-型和n-型电极外的整个结构，因此，激发时介电多层起到了辐射反射层20的作用。接着制造p-型垫片电极21和n-型垫片电极22。这样就获得了如图20所示的氮化物半导体激光器。

这样制造的氮化物半导体激光器还装备了散热片，用于快速散热。由于本发明取向生长用基底中氮化物大块单晶的质量得到改善，一导致对

COD（严重光学损伤）抵抗力的提高—可以预期100mW激光器在阈电流密度为2.0 kA/cm^2、光波长405nm的连续操作方式下的使用寿命将得到明显延长。本发明的取向生长用基底采用的是含镓和任选的上述其它元素的氮化物大块单晶层，由于其结晶质量好，因而适合在用于制造基于氮化物的光电子半导体器件的光电子元件中，特别是用于制造半导体激光器二极管的光电子元件中使用这种基底。

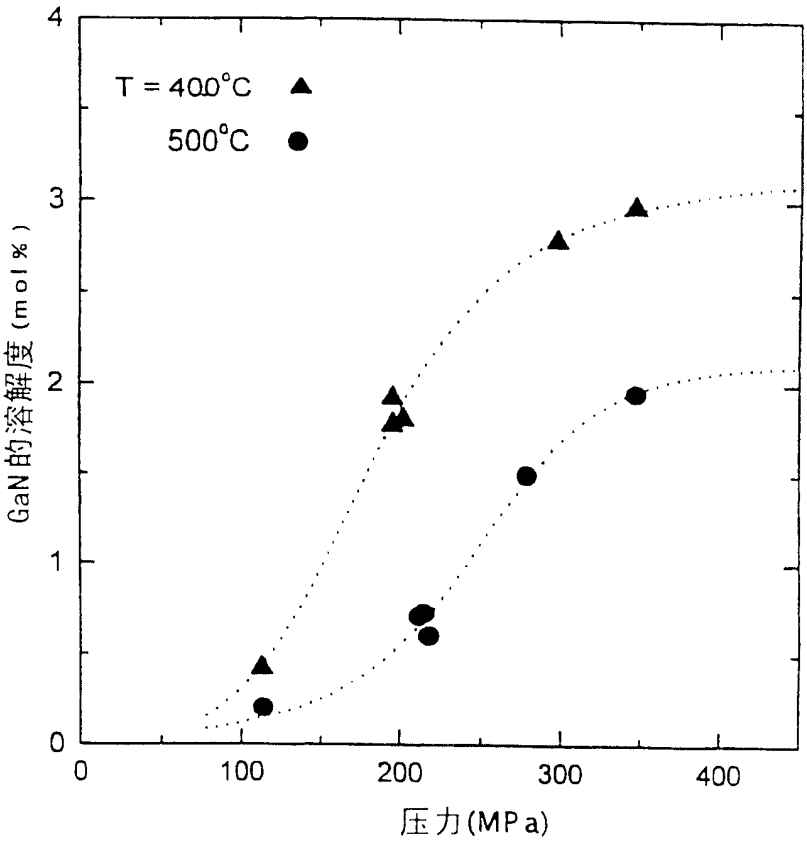


图 1

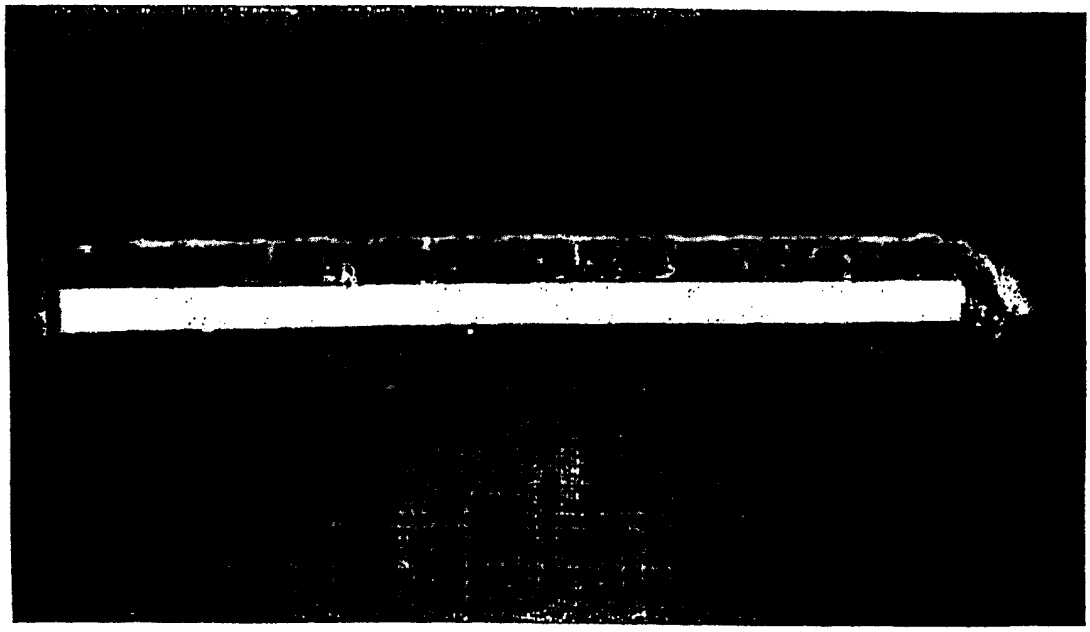


图 2

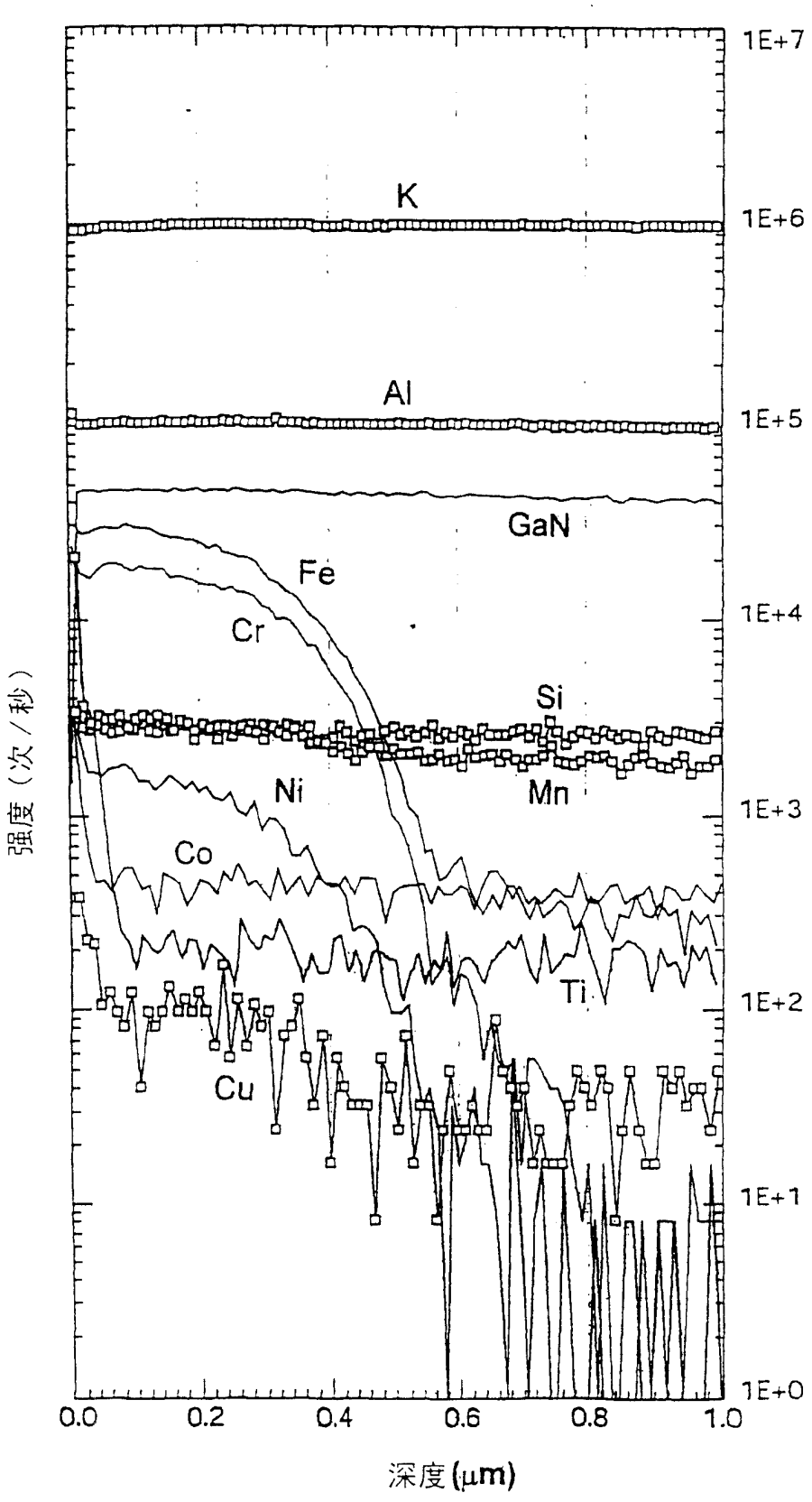

1E+7
1E+6
1E+5
1E+4
1E+3
1E+2
1E+1
1E+0
K
Al
GaN
Fe
Cr
Si
Mn
Ni
Co
Ti
Cu
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
强度（次／秒）
深度(μm)

图 3a

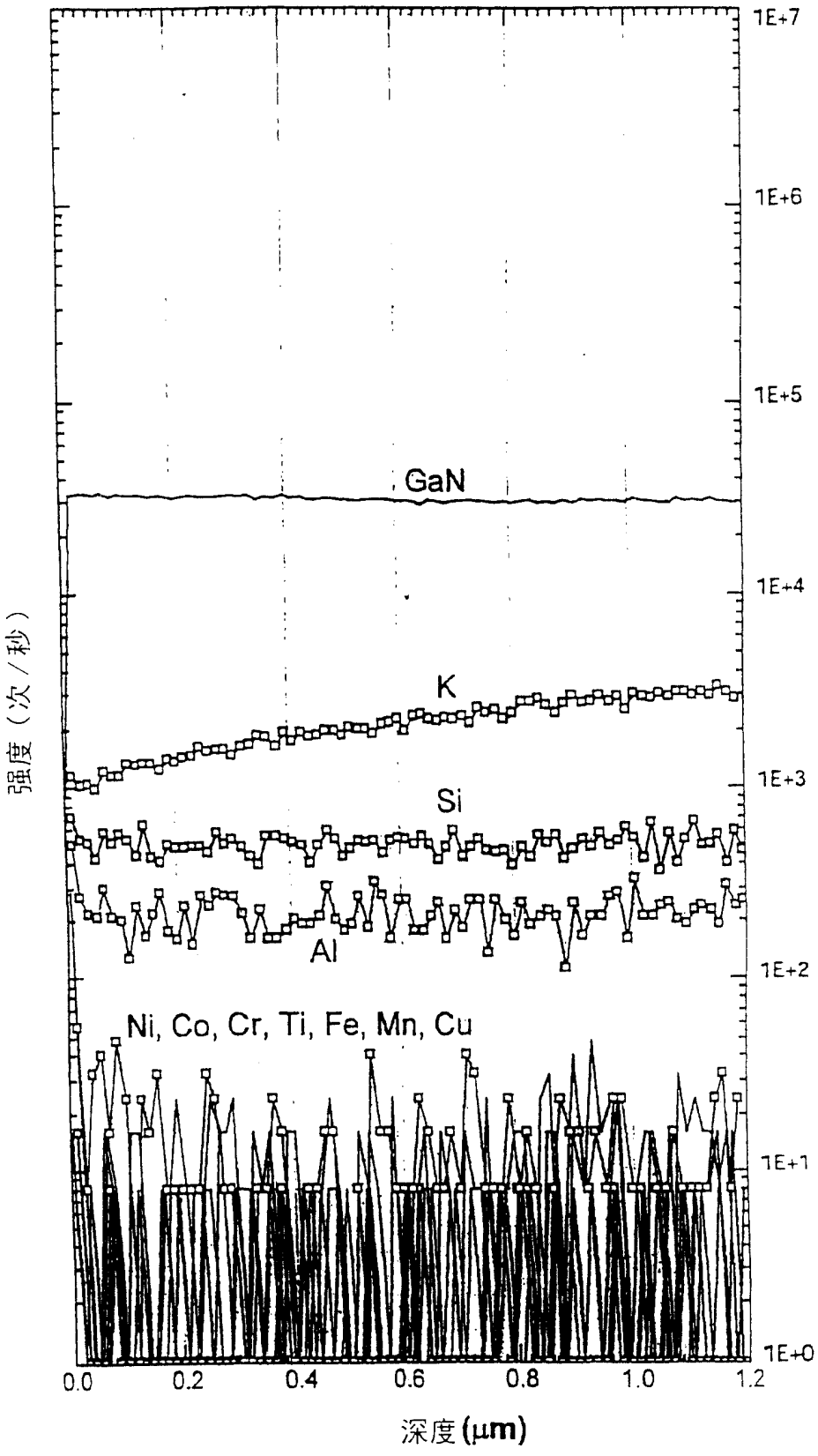

1E+7
1E+6
1E+5
GaN
1E+4
K
1E+3
Si
Al
1E+2
Ni, Co, Cr, Ti, Fe, Mn, Cu
1E+1
1E+0
强度（次/秒）
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
深度(μm)

图3b

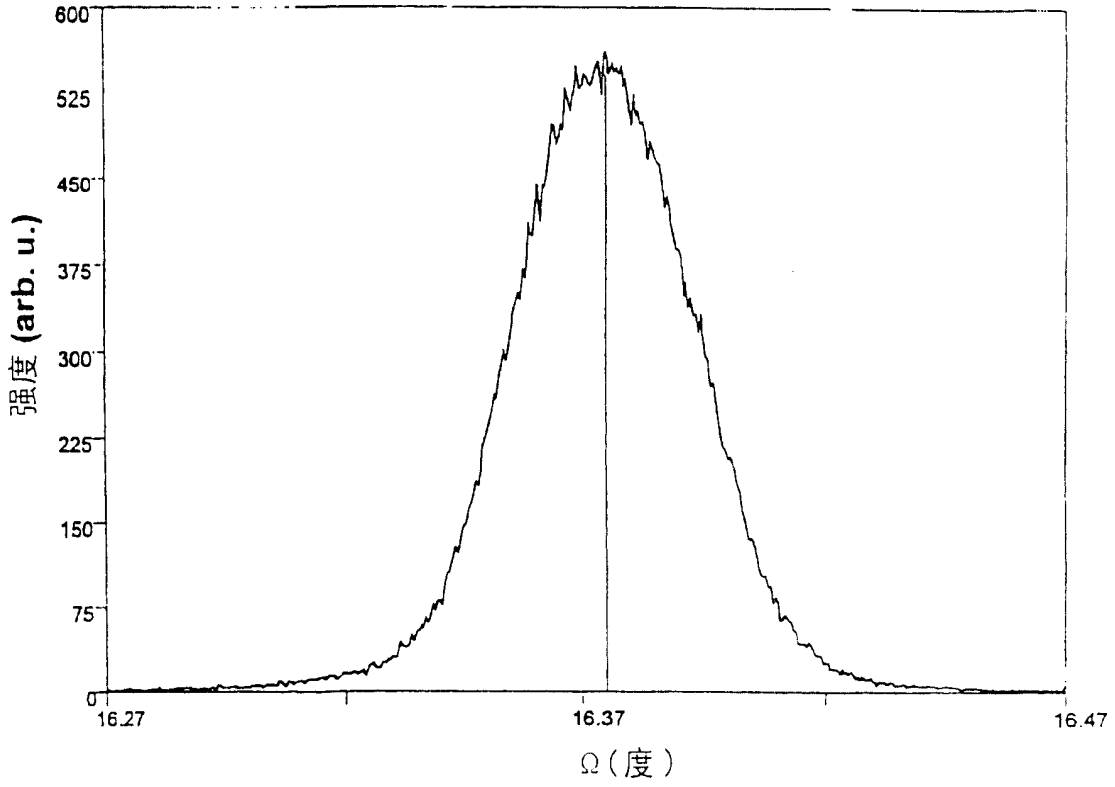

600
525
450
375
300
225
150
75
0
强度 (arb. u.)
16.27
16.37
16.47
Ω（度）

图 4

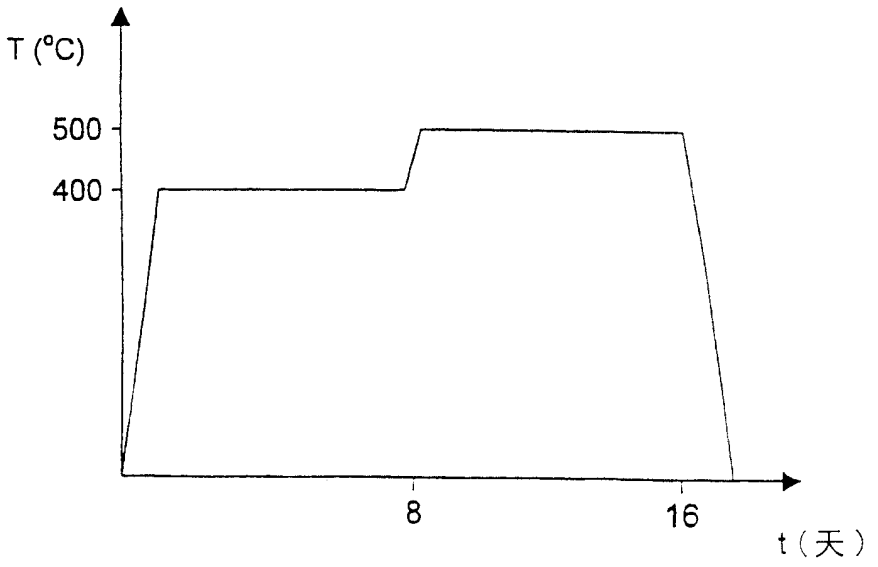

T (°C)
500
400
8
16
t（天）

图 5

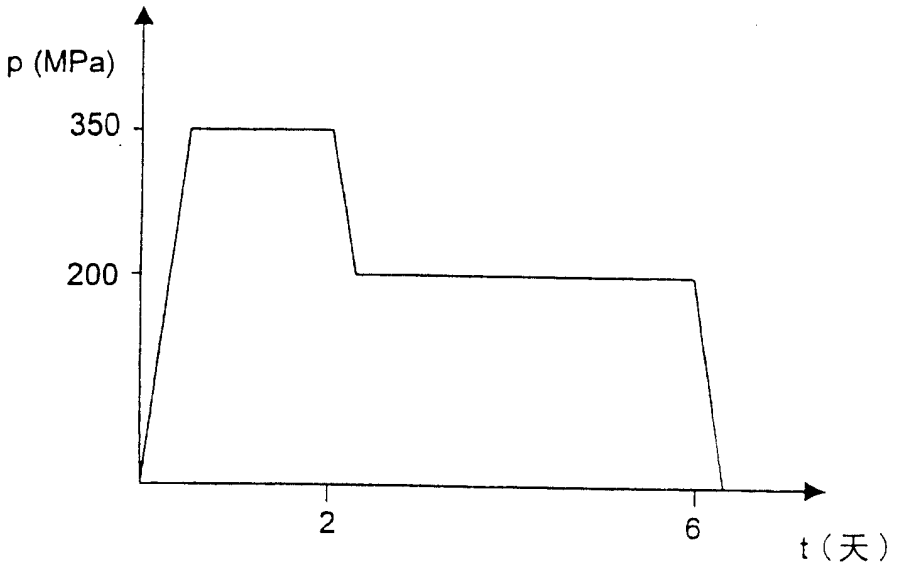


图 6

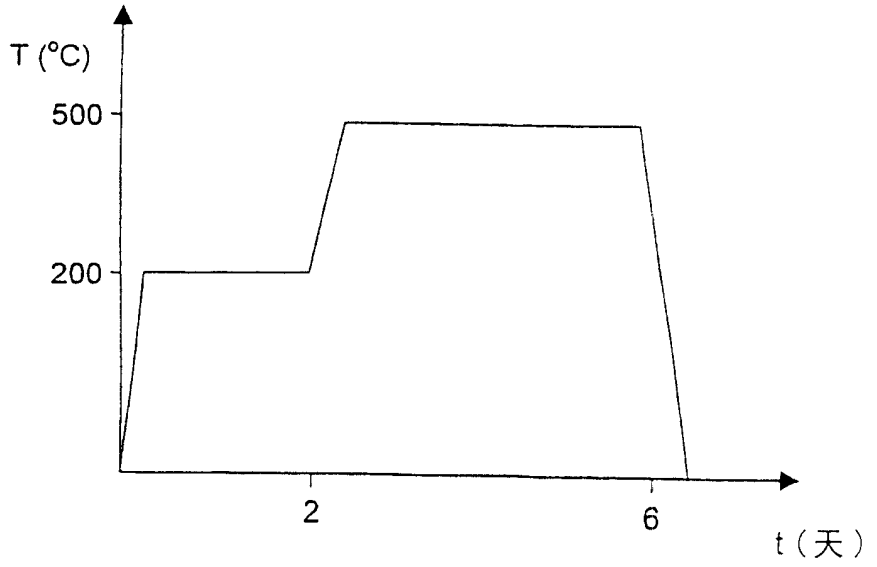


图 7

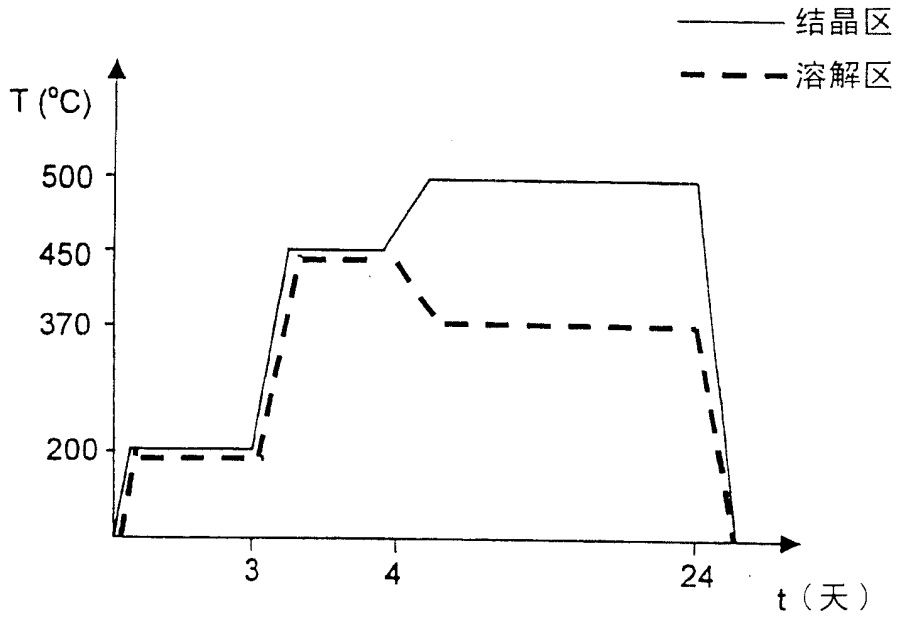


图 8

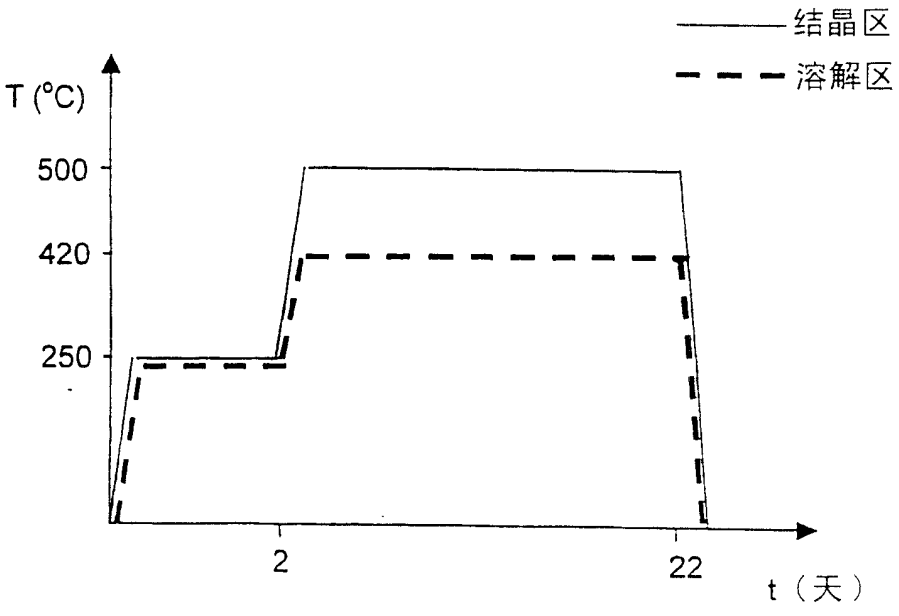


图 9

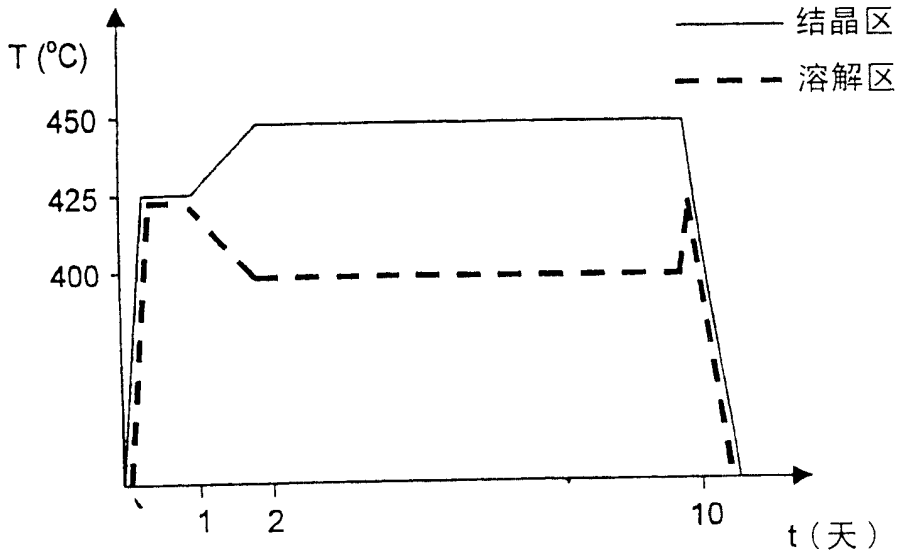


图 10

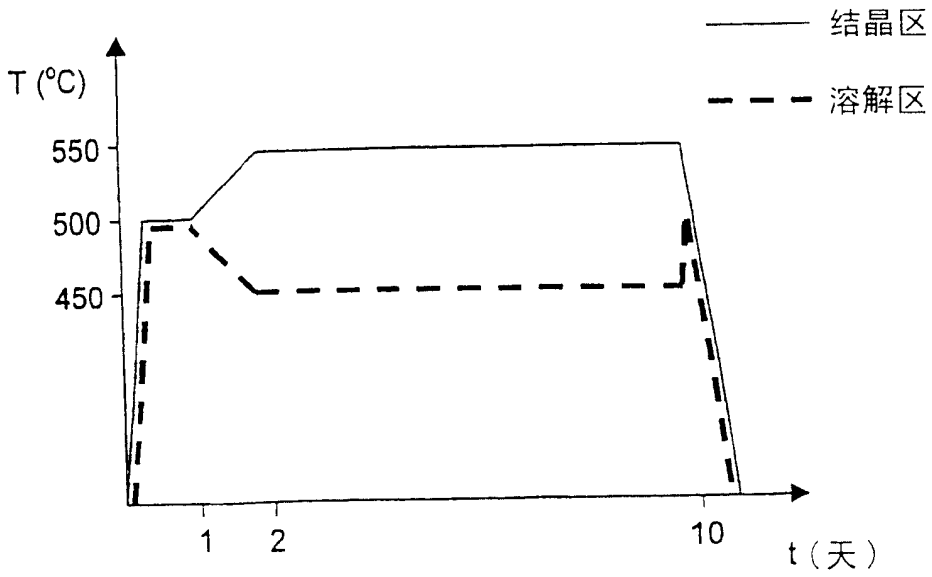


图 11

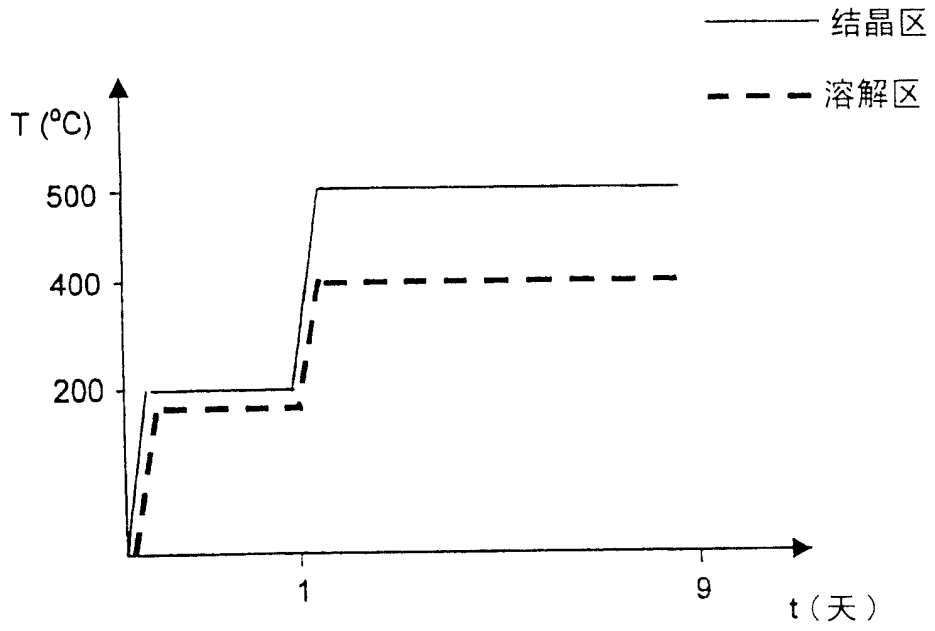


图 12

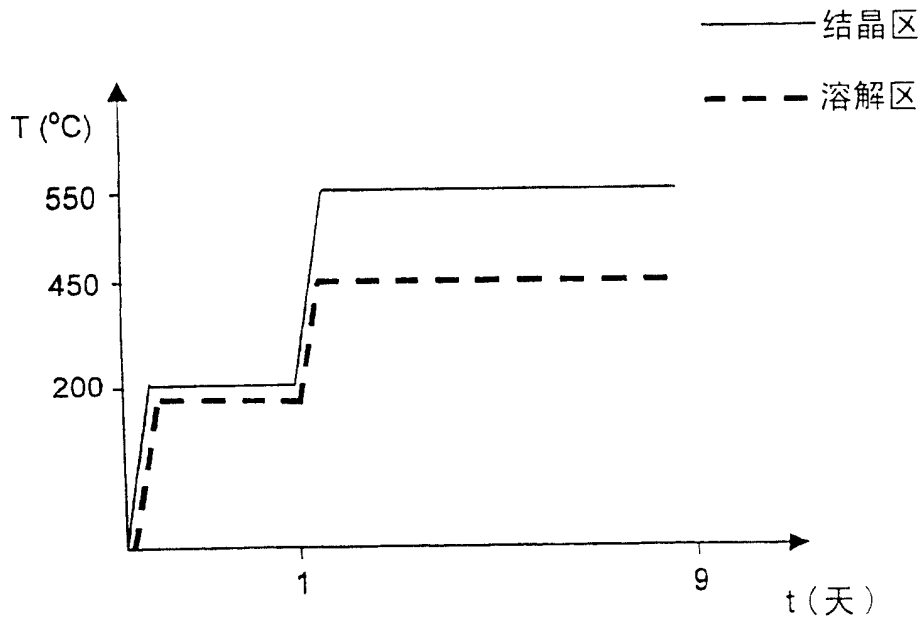


图 13

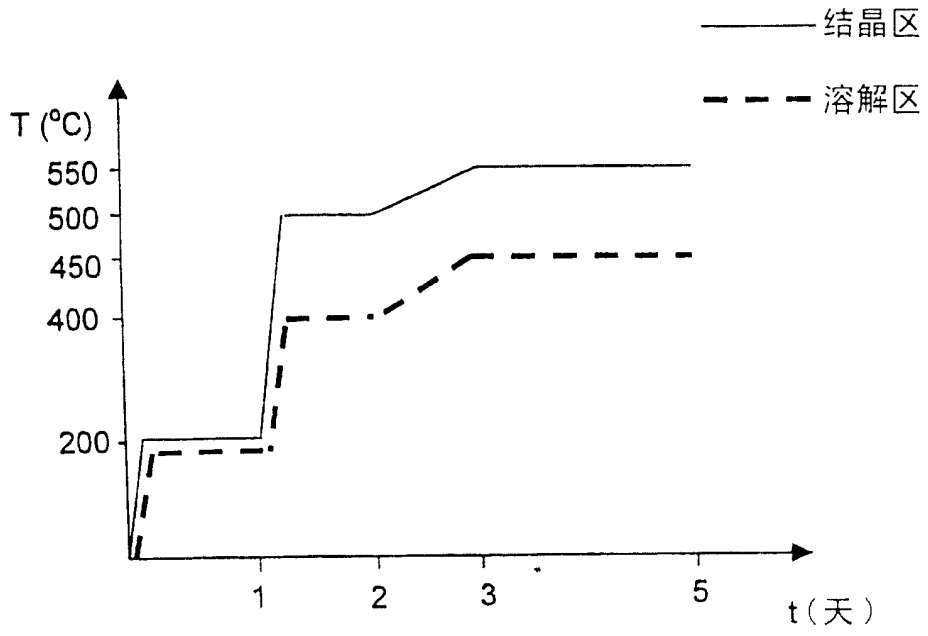

结晶区
溶解区
T (°C)
550
500
450
400
200
1
2
3
5
t（天）

图 14

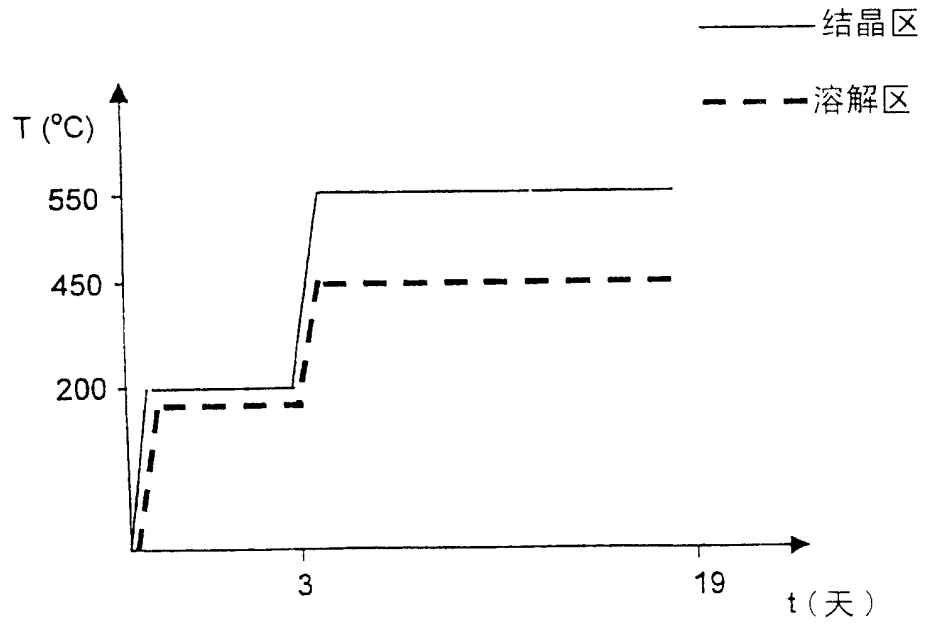

结晶区
溶解区
T (°C)
550
450
200
3
19
t（天）

图 15

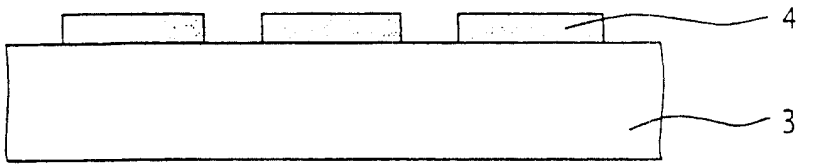


图 16-A

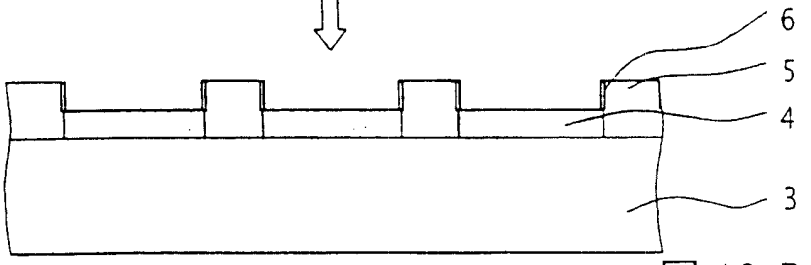


图 16-B

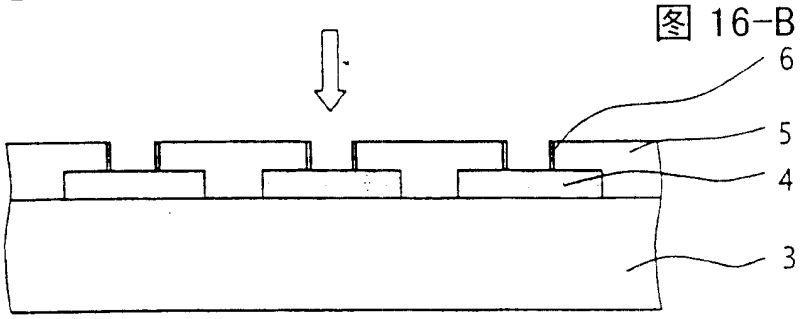


图 16-C

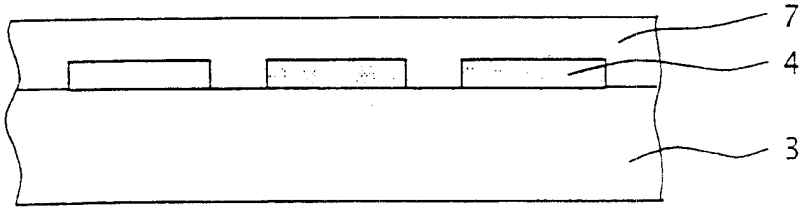


图 16-D

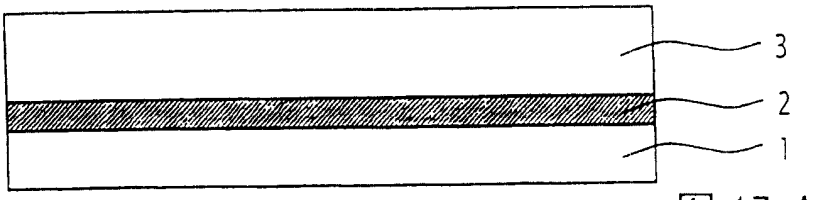


图 17-A

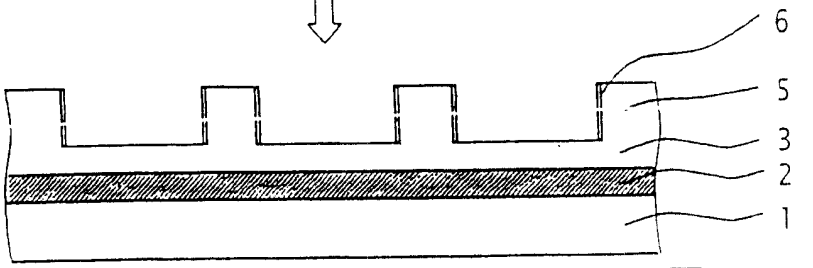


图 17-B

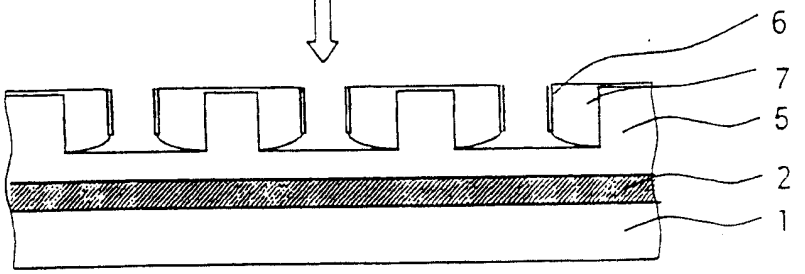
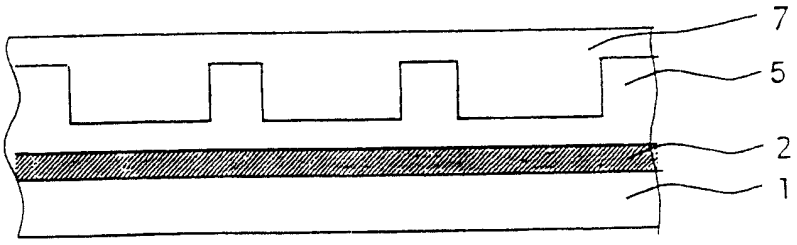


图 17-C



6

图 17-D

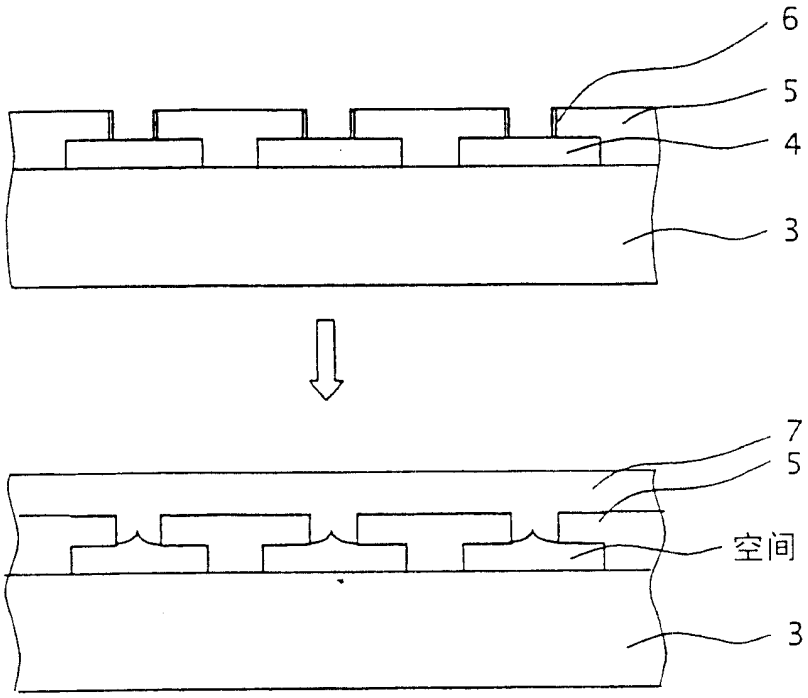


图 18

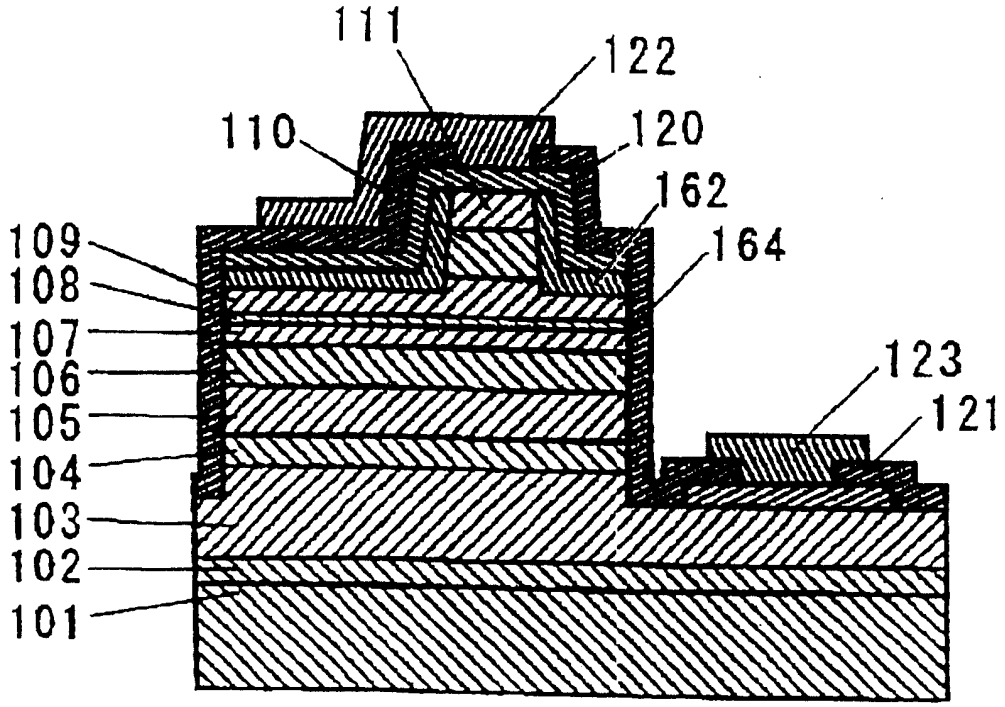

111
122
110
120
162
164
109
108
107
106
105
104
103
102
101
123
121

图 19

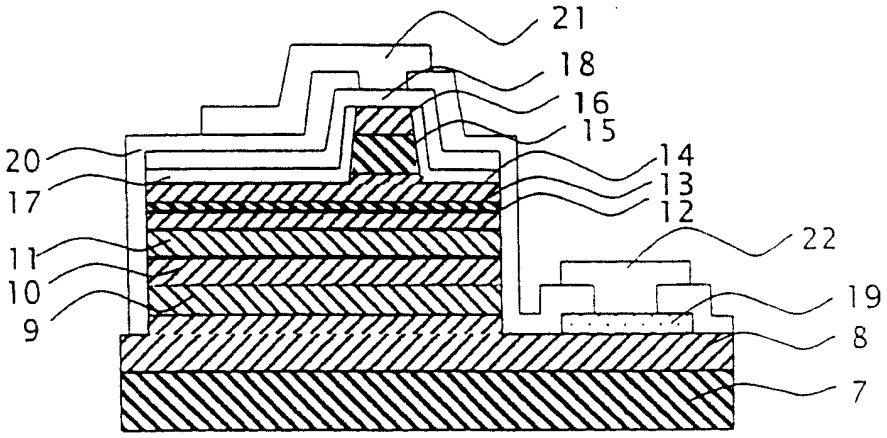


图 20