

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C30B 9/00

C30B 7/00 C30B 29/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02802023.5

[43] 公开日 2004年9月1日

[11] 公开号 CN 1526037A

[22] 申请日 2002.5.17 [21] 申请号 02802023.5

[30] 优先权

[32] 2001.6.6 [33] PL [31] P-347918

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

[86] 国际申请 PCT/IB2002/004185 2002.5.17

[87] 国际公布 WO2002/101120 英 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.8

[71] 申请人 波兰商艾蒙诺公司

地址 波兰华沙

共同申请人 日亚化学工业株式会社

[72] 发明人 罗伯特·托马什·德威林斯基

罗曼·马雷克·多拉辛斯基

莱哲克·彼得·西芝普陶斯基

哲兹·卡兹尼斯基 神原康雄

[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 11 页 说明书 21 页 附图 10 页

[54] 发明名称 获得整体单晶性含镓氮化物的方法
及装置

[57] 摘要

本发明涉及一种制备含镓氮化物晶体的氮碱方法，其中是使含镓原料于含碱金属成分存在下，在超临界含氮溶剂中，于至少一个结晶化作用晶种上结晶。此方法可提供具有极高品质的单晶性含镓氮化物晶体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种获得含镓氮化物晶体的方法，其包括以下步骤：
- 5 (i) 在至少一个容器中提供含镓原料，含碱金属成份，至少一个结晶化作用晶种，及含氮溶剂；
- (ii) 使该含有碱金属离子的含氮溶剂成为超临界状态；
- (iii) 在第一个温度与第一个压力下，至少部分溶解该含镓原料；
- 及
- 10 (iv) 在第二个温度与第二个压力下，使含镓氮化物结晶于该结晶化作用晶种上，同时该含氮溶剂是呈超临界状态；
- 其中符合至少一个下列标准：
- (a) 第二个温度高于第一个温度；与
- (b) 第二个压力低于第一个压力。
- 15 2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中该至少一个容器为高压釜。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中含镓原料在步骤 (iv) 之前是至少部分溶解的。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中含镓原料在步骤 (iv) 期间是至少部分溶解的。
- 20 5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中此方法是在容器中进行，所述容器具有在第一个温度下的溶解区域，及在第二个温度下的结晶区域，且其中第二个温度高于第一个温度。
6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中在溶解区域与结晶区域间的温差是经选择的，以确保在超临界溶液中的对流输送。
- 25 7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中在第二个温度与第一个温度间的温差至少为 1°C 。
8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中在第二个温度与第一个温度间的温差为约 50 至约 150°C 。
9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中含镓氮化物具有通式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ，且 $0 \leq x+y < 1$ 。
- 30

- 10、根据权利要求 9 所述的方法，其中含镓氮化物具有通式 $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ ，其中 $0 \leq x < 0.5$ 与 $0 \leq y < 0.5$ 。
11. 根据权利要求 9 所述的方法，其中含镓氮化物为氮化镓。
12. 根据权利要求 1 所述的方法，其中含镓氮化物进一步含有至少一种供体掺杂剂、至少一种受体掺杂剂、至少一种磁性掺杂剂或其混合物。
13. 根据权利要求 1 所述的方法，其中含镓原料包含至少一种选自氮化镓、镓叠氮化物、镓亚氮化物、镓氨基-亚氮化物、镓氢化物、含镓合金、金属镓及其混合物的化合物。
14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中含镓原料包含金属镓与氮化镓。
15. 根据权利要求 13 所述的方法，其中原料进一步包含铝原料、镉原料或其混合物，其中原料选自氮化物、叠氮化物、亚氮化物、氨基-亚氮化物、氢化物、合金、金属铝及金属镉。
16. 根据权利要求 1 所述的方法，其中含碱金属成份为至少一种金属碱金属或至少一种碱金属盐。
17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中在含碱金属成份中的碱金属为锂、钠、钾或铯。
18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中在含碱金属成份中的碱金属为钠或钾。
19. 根据权利要求 16 所述的方法，其中碱金属盐为氮化物、亚氮化物或叠氮化物。
20. 根据权利要求 1 所述的方法，其中至少一个结晶化作用晶种的表面为含镓氮化物的结晶层。
21. 根据权利要求 20 所述的方法，其中结晶层的含镓氮化物具有通式 $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ，及 $0 \leq x+y < 1$ 。
22. 根据权利要求 20 所述的方法，其中结晶层具有低于 10^6 / 平方厘米的位错密度。
23. 根据权利要求 1 所述的方法，其中含氮溶剂为氨、其衍生物或其混合物。

24. 根据权利要求 1 所述的方法，其中第一个温度与第二个温度为约 100°C 至约 800°C，且其中第二个温度高于第一个温度至少 1°C。

25. 根据权利要求 24 所述的方法，其中第一个温度与第二个温度为约 300°C 至约 600°C。

5 26. 根据权利要求 25 所述的方法，其中第一个温度与第二个温度为约 400°C 至约 550°C。

27. 根据权利要求 1 所述的方法，其中第一个压力与第二个压力是相同的，且为约 1000 巴 (10⁵kPa) 至约 10000 巴 (10⁶kPa)。

10 28. 根据权利要求 27 所述的方法，其中第一个压力与第二个压力是相同的，且为约 1000 巴 (10⁵kPa) 至约 5500 巴 (5.5×10⁵ kPa)。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中第一个压力与第二个压力是相同的，且为约 1500 巴 (1.5×10⁵kPa) 至约 3000 巴 (3×10⁵kPa)。

30. 根据权利要求 1 所述的方法，其中进行步骤 (iv) 以使结晶化作用选择性地发生在结晶化作用晶种上。

15 31. 一种制备含镓氮化物晶体的方法，其包括以下步骤：

(i) 在具有溶解区域与结晶区域的容器中提供含镓原料，其包含至少两种不同成份，含碱金属成份，至少一个结晶化作用晶种，及含氮溶剂，其中含镓原料提供于溶解区域中，而该至少一个结晶化作用晶种提供于结晶区域；

20 (ii) 接着使含氮溶剂成为超临界状态；

(iii) 接着在溶解区域中，于溶解温度与溶解压力下，部分溶解该含镓原料，其中含镓原料的第一种成份是基本上完全溶解的，而含镓原料的第二种成份以及结晶化作用晶种仍然保持基本上不溶解，以便获得关于含镓氮化物的饱和或欠饱和溶液；

25 (iv) 接着设定结晶区域中的条件在第二个温度与第二个压力下，以便获得关于含镓氮化物的过度饱和，且含镓氮化物的结晶化作用是发生在该至少一个结晶化作用晶种上，并设定溶解区域中的条件在第一个温度与第一个压力下，以致使含镓原料的第二种成份溶解；

其中第二个温度高于第一个温度。

30 32. 根据权利要求 31 所述的方法，其中含镓原料的第一种成份为金

属镓，而含镓原料的第二种成份为氮化镓。

33. 根据权利要求 31 所述的方法，其中进行结晶化作用以致使其选择性地发生在结晶化作用晶种上。

34. 根据权利要求 31 所述的方法，其中在溶解区域中的第一个温度与第一个压力，及在结晶区域中的第二个温度与第二个压力是经选择的，以使镓在过度饱和溶液中的浓度于结晶化作用期间仍然保持基本上相同。

35. 根据权利要求 31 所述的方法，其中容器在溶解区域与结晶区域之间包含至少一个挡板。

36. 根据权利要求 35 所述的方法，其中该至少一个挡板具有中央开孔、周围开孔或其组合。

37. 一种含镓氮化物结晶体，其可由根据权利要求第 1 至 36 项中任一项的方法获得。

38. 一种含镓氮化物结晶体，其具有大于 2 平方厘米的表面积，并具有低于 10^6 / 平方厘米的位错密度。

39. 一种含镓氮化物结晶体，其具有至少 200 微米的厚度，来自 (0002) 平面的 X-射线摆动曲线的半宽度 (FWHM) 为 50 反正割或较低。

40. 根据权利要求 39 所述的含镓氮化物结晶体，其中厚度为至少 500 微米。

41. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，其中含镓氮化物结晶体具有通式 $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ，及 $0 \leq x+y < 1$ 。

42. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，其中含镓氮化物结晶体含有超过约 0.1ppm 量的碱金属元素。

43. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，其中含镓氮化物结晶体具有约 0.1ppm 或更低的卤素含量。

44. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，其中含镓氮化物结晶体具有大于 0.05 立方厘米的体积。

45. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，

其中含镓氮化物结晶体含有至少一种选自 Ti、Fe、Co、Cr 及 Ni 的元素。

46. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，其中含镓氮化物结晶体另外含有至少一种供体掺杂剂和 / 或至少一种受体掺杂剂和 / 或至少一种磁性掺杂剂，其浓度为 10^{17} 至 10^{21} / 立方厘米。

5 47. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，其中含镓氮化物结晶体层进一步含有 Al 和 / 或 In，且 Ga 对 Al 和 / 或 In 的摩尔比大于 0.5。

48. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，其中含镓氮化物结晶体含有晶种。

10 49. 根据权利要求 37 至 40 项中任一项所述的含镓氮化物结晶体，其中含镓氮化物结晶体是单晶。

50. 一种获得含镓氮化物结晶体的装置，其包含具有内部空间的高压釜 (1)，并包含至少一种元件 (4, 5)，其用于加热该高压釜至具有不同温度的至少两个区域，其中高压釜包含一种元件，其将该内部空间分
15 隔成溶解区域 (13) 与结晶区域 (14)。

51. 根据权利要求 50 所述的装置，其中该至少一种元件用于加热该高压釜至具有不同温度的两个区域，且该两个区域与溶解区域 (13) 及结晶区域 (14) 一致。

52. 根据权利要求 50 所述的装置，其中分隔内部空间的元件为至少
20 一个挡板 (12)，其具有至少一个开孔。

53. 根据权利要求 52 所述的装置，其中该至少一个挡板 (12) 具有中央开孔、周围开孔或其组合。

54. 根据权利要求 50 所述的装置，其中该结晶区域 (14) 装有加热元件 (5)，其用于将结晶区域 (14) 加热至高于溶解区域 (13) 的温度。

25 55. 根据权利要求 50 所述的装置，其中晶种支架 (18) 安置于结晶区域 (14) 中，而原料支架 (19) 安置于溶解区域 13 中。

56. 根据权利要求 52 所述的装置，其中的一个或多个挡板是水平状态的，并且其中溶解区域 (13) 位于所述的一个或多个水平的挡板 (12) 上，而所述的结晶区域 (14) 位于所述的一个或多个水平的挡板 (12)
30 的下面。

57. 一种获得整体单晶性含镓氮化物晶体的方法，其中该方法是在高压釜中于含有碱金属离子的超临界溶剂的环境中进行的，其中用于制造所述含镓氮化物晶体的含镓原料在该超临界溶剂中变为溶解的，以形成超临界溶液，且在温度高于和 / 或压力低于原料溶解在超临界溶剂中的温度和 / 或压力下，含镓氮化物变为结晶的，其自超临界溶液结晶到晶种的表面上。

58. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该方法包括溶解含镓原料的步骤，及使超临界溶液转移至较高温度和 / 或至较低压力的分离步骤。

59. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该方法包括同时产生不同温度的至少两个区域的步骤，该含镓原料置于较低温度的溶解区域中，而该晶种置于较高温度的结晶区域中。

60. 根据权利要求 59 所述的方法，其中在该溶解区域与该结晶区域间的温差是经控制的，以确保超临界溶液中的化学输送。

61. 根据权利要求 60 所述的方法，其中超临界溶液中的化学输送是经由高压釜中的对流进行的。

62. 根据权利要求 60 所述的方法，其中在溶解区域与结晶区域间的温差大于 1°C 。

63. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该含镓氮化物晶体具有化学式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 \leq x+y < 1$ 。

64. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该含镓氮化物晶体含有供体和 / 或受体和 / 或磁性类型的掺杂剂。

65. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该超临界溶剂含有 NH_3 和 / 或其衍生物。

66. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该超临界溶剂含有钠和 / 或钾离子。

67. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该含镓原料基本上由含镓氮化物和 / 或其前体所组成。

68. 根据权利要求 67 所述的方法，其中该前体选自镓叠氮化物、镓亚氮化物、镓氨基-亚氮化物、镓氮化物、镓氢化物、含镓合金，及金属镓和任选的第 XIII 族其它元素的相应化合物（根据 IUPAC, 1989）。

69. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该晶种具有含镓氮化物的至少一个结晶层。

70. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该晶种具有至少一个含镓氮化物的结晶层，其具有低于 10^6 / 平方厘米的位错密度。

5 71. 根据权利要求 57 所述的方法，其中含镓氮化物的结晶化作用是在 100 至 800°C，优选 300 至 600°C，更优选 400 至 550°C 的温度下进行的。

72. 根据权利要求 57 所述的方法，其中含镓氮化物的结晶化作用是在 100 至 10000 巴，优选 1000 至 5500 巴，更优选 1500 至 3000 巴的压力下进行的。

73. 根据权利要求 57 所述的方法，其中碱金属离子在超临界溶剂中的含量是经控制的，以提供该原料以及该含镓氮化物原料的适当溶解程度。

74. 根据权利要求 57 所述的方法，其中该碱金属离子与超临界溶剂的摩尔比被控制在 1: 200 至 1: 2，优选为 1: 100 至 1: 5，更优选 1: 20 至 1: 8 的范围内。

75. 一种获得单晶性含镓氮化物晶体的装置，其包含用于产生超临界溶剂的高压釜 (1)，装有用于建立对流流动的设备 (2)，高压釜装载在炉子或炉子组 (4) 的内部，此炉子装有加热元件 (5) 和 / 或冷却元件 (6)。

76. 根据权利要求 75 所述的装置，其中该炉子或炉子组 (4) 具有高温区域，该高温区域与所述装有加热元件 (5) 的高压釜 (1) 的结晶区域 (14) 一致，及与装有加热元件 (5) 和 / 或冷却元件 (6) 的高压釜 (1) 的溶解区域 (13) 一致的低温区域。

25 77. 根据权利要求 76 所述的装置，其中该炉子或炉子组 (4) 具有高温区域，该高温区域与该装有加热元件 (5) 和 / 或冷却元件 (6) 的高压釜 (1) 的结晶区域 (14) 一致，以及与装有加热元件 (5) 和 / 或冷却元件 (6) 的高压釜 (1) 的溶解区域 (13) 一致的低温区域。

78. 根据权利要求 76 所述的装置，其中该设备 (2) 是以一个水平挡板或多个水平挡板 (12) 的形式制成，具有中央和 / 或周围开孔，使

结晶区域（14）与溶解区域（13）分隔。

79. 根据权利要求 76 所述的装置，其中该原料（16）置于高压釜（1）的溶解区域（13）中，而该晶种（17）置于结晶区域（14）中，且在区域（13）与（14）间的对流流动是通过该设备（2）建立的。

5 80. 根据权利要求 79 所述的装置，其中该溶解区域（13）位于该一个水平挡板或多个水平挡板（12）上方，而该结晶区域（14）位于该一个水平挡板或多个水平挡板（12）下方。

81. 一种在高压釜中制备整体单晶性含镓氮化物晶体的方法，其包括以下步骤：（i）提供含有碱金属离子与呈可溶形式镓的超临界氨溶液，其方式是将含镓原料引进含有碱金属离子的超临界氨溶剂中，其中含镓氮化物的溶解度在该超临界氨溶液中显示负温度系数，和（ii）自该超临界氨溶液，利用溶解度的负温度系数，使该含镓氮化物选择性地结晶于晶种上。

15 82. 一种在高压釜中制备整体单晶性含镓氮化物的方法，其包括以下步骤：（i）提供含有碱金属离子与呈可溶形式镓的超临界氨溶液，其方式是将含镓原料引进含有碱金属离子的超临界氨溶剂中，其中含镓氮化物的溶解度在该超临界氨溶液中显示正压力系数，和（ii）自该超临界氨溶液，利用溶解度的正压力系数，使该含镓氮化物选择性地结晶于晶种上。

20 83. 根据权利要求 81 或 82 在高压釜中制备整体单晶性含镓氮化物的方法，其中该含镓氮化物为 GaN。

84. 根据权利要求 81 或 82 在高压釜中制备整体单晶性含镓氮化物的方法，其中该碱金属离子选自 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 。

25 85. 根据权利要求 81 或 82 在高压釜中制备整体单晶性含镓氮化物的方法，其中该碱金属离子是以矿化剂形式引进的，该矿化剂选自碱金属及其化合物，例如叠氮化物、氮化物、氨化物、氨基-亚氨化物、亚氨化物和 / 或氢化物，用于形成氨碱超临界氨溶液，其不含卤素离子。

30 86. 根据权利要求 81 或 82 在高压釜中制备整体单晶性含镓氮化物的方法，其中该含镓氮化物溶于该超临界氨溶剂中，呈镓-复合化合物形式，含有碱金属和 NH_3 和 / 或其衍生物。

87. 根据权利要求 81 或 82 在高压釜中制备整体单晶性含镓氮化物的方法，其中在该超临界氨溶液中的镓-复合化合物是由 GaN 的溶解和 / 或金属 Ga 与超临界氨溶剂的溶解形成的。

88. 一种制备含有含镓氮化物的超临界氨溶液的方法，其包括以下
5 步骤：(i) 通过调整高压釜中的温度和 / 或压力，提供超临界氨溶剂，
和 (ii) 使含镓氮化物的前体在该超临界氨溶剂中溶解，以在低于含镓氮
化物的溶解有效进行的温度下，形成可溶性镓-复合化合物。

89. 根据权利要求 88 所述的制备含有含镓氮化物的超临界氨溶液的
10 方法，其中将该前体溶于该超临界氨溶剂中的步骤，是在 150 至 300°C
的温度下进行。

90. 一种控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结晶作用的方法，其
包括以下步骤：(i) 制备含有可溶性镓-复合化合物的超临界氨溶液，其
通过使含镓氮化物原料在高压釜中溶解而形成，和 (ii) 降低该含镓氮化
物在超临界氨溶液中的溶解度，其方式是增加温度使其高于含镓氮化物
15 原料进行溶解的温度。

91. 一种控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结晶作用的方法，其
包括以下步骤：(i) 制备含有可溶性镓-复合化合物的超临界氨溶液，其
通过使含镓氮化物原料在溶解区域中溶解而形成，和 (ii) 控制该超临界
氨溶液关于晶种的过度饱和，同时保持结晶区域中的温度低于溶解区域
20 的温度。

92. 根据权利要求 91 所述的控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结
晶作用的方法，其中该超临界溶液关于晶种的过度饱和，被保持在低于
其中出现含镓氮化物的自发成核现象的程度。

93. 根据权利要求 91 所述的控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结
25 晶作用的方法，其中该超临界氨溶液关于晶种的过度饱和，是通过调整
超临界氨溶剂的压力与组成而加以控制的。

94. 根据权利要求 91 所述的控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结
晶作用的方法，其中该超临界氨溶液的过度饱和，是通过调整结晶化作
用的温度而加以控制的。

30 95. 根据权利要求 91 所述的控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结

晶作用的方法，其中该超临界氨溶液的过度饱和，是通过调整溶解区域与结晶区域间的温差而加以控制的。

96. 根据权利要求 91 所述的控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结晶作用的方法，其中该超临界氨溶液的过度饱和，是通过调整化学输送的速率而加以控制的。

97. 根据权利要求 90 所述的控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结晶作用的方法，其中控制该含镓氮化物在超临界氨溶液中的溶解度，是通过调整溶解区域与结晶区域间的对流流动而进行的。

98. 根据权利要求 90 所述的控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结晶作用的方法，其中控制该含镓氮化物在超临界氨溶液中的溶解度，是通过调整溶解区域与结晶作用区域间的一个挡板或多个挡板的开孔比例而进行的。

99. 一种用于在晶种表面上结晶的外延生长使用的基材，尤其是用于氮化物半导体层的基材，其中基材具有整体单晶性含镓氮化物层，其具有大于 2 平方厘米的表面积，且具有低于 10^6 / 平方厘米的位错密度。

100. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中整体单晶性含镓氮化物层具有通式 $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ，并且 $0 \leq x+y < 1$ 。

101. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中基材含有大于约 0.1ppm 量的碱金属元素。

102. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中整体单晶性含镓氮化物层具有不超过约 0.1ppm 的卤素含量。

103. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中整体单晶性含镓氮化物层具有大于 0.05 立方厘米的体积。

104. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中在整体单晶性含镓氮化物层中，具有低于 600 反正割的得自 (0002) 平面的 X-射线摆动曲线的半宽度(FWHM)。

105. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中整体单晶性含镓氮化物层，另外含有至少一种供体掺杂剂和 / 或至少一种受体掺杂剂和 / 或至少一种磁性掺杂剂，其浓度为 10^{17} 至 10^{21} / 立方厘米。

106. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中整体单晶性含镓氮化物层含有 Al 和 / 或 In，且 Ga 对 Al 和 / 或 In 的摩尔比大于 0.5。

5 107. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中整体单晶性含镓氮化物层结晶于位错密度低于 10^6 / 平方厘米的含镓氮化物晶种的表面上。

108. 根据权利要求 99 所述的用于外延生长的基材，其中整体单晶性含镓氮化物层，具有低于 10^4 / 平方厘米的位错密度，且得自 (0002) 平面的 X-射线摆动曲线的半宽度(FWHM)低于 60 反正割。

10

获得整体单晶性含镓氮化物的方法及装置

5

本发明涉及通过氨碱法获得含镓氮化物晶体的方法，以及该含镓氮化物晶体本身。再者，公开了一种进行各种方法的装置。

以氮化物为基础的光电元件经常在蓝宝石或碳化硅基材上制成，其与经沉积的氮化物层（所谓异质外延）不同。于最常用的金属有机化学蒸气沉积（MOCVD）方法中，GaN 的沉积是由氨与有机金属化合物于气相中进行的，而所达成的生长速率是使其不可能提供一个整体层。缓冲层的应用会降低位错密度，但不会超过约 10^8 / 平方厘米。亦已提出另一种方法，以获得整体单晶性氮化镓。此方法包括采用卤化物在蒸气相中的外延沉积，且被称为卤化物蒸气相外延生长（HVPE）[“GaN 薄膜的光学构图” M. K. Kelly, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) 与“薄膜 InGaN 发光二极管膜的制造” W. S. Wong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)]。此方法允许制备具有 2-英寸（5 厘米）直径的 GaN 基材。

但是，其品质不足以供激光二极管使用，因为位错密度持续为约 10^7 至约 10^9 / 平方厘米。最近，外延侧向过度生长（ELOG）方法已被用于降低位错密度。于此方法中，是首先使 GaN 层生长于蓝宝石基材上，然后使具有 SiO_2 的层沉积于其上，呈片条或格网形式。接着于如此制成的基材上进行 GaN 的侧向生长，导致约 10^7 / 平方厘米的位错密度。

氮化镓及其他第 XIII 族金属（IUPAC, 1989）的整体晶体的生长，是极端困难的。由于氮化物分解成金属与 N_2 ，故自熔融体结晶化的标准方法及升华方法不适用。在高氮压力（HNP）方法 [“III-V 氮化物的高压晶体生长的前景” S. Porowski 等人, Inst. Phys. Conf Series, 137,369 (1998)] 中，此分解作用是利用高压下的氮而被抑制的。晶体的生长是在熔融态镓中，即在液相中进行的，而造成产生约 10 毫米大小的 GaN 小片状体。氮在镓中的充分溶解，需要约 1500°C 的温度，且氮压力是在

15 千巴的数量级。

已提出利用超临界氨，以在氮化物生长过程期间降低温度与降低压力。Peter 已描述氮化铝氨热合成 [J. Cryst. Growth 104, 411-418 (1990)]。R. Dwilinski 等人已证实，特别是，经由从镓与氨合成获得微细结晶性氮化镓是可能的，其条件是后者含有碱金属氮化物 (KNH_2 或 LiNH_2)。此方法是在温度高达 550°C ，及在压力 5 千巴下进行的，产生约 5 微米大小的结晶体[“BN, AlN 及 GaN 合成的 AMMONO 方法及晶体生长”，Proc. EGW-3, Warsaw, 1998 年 6 月 22-24 日，氮化物半导体研究的 MRS 网际网路期刊，<http://nsr.mij.mrs.org/3/25>]。另一种超临界氨方法，其中是使用微细结晶性 GaN 与包括氮化物 (KNH_2) 的矿化剂一起作为原料，且亦提供卤化物 (KI)，以供氮化镓的再结晶作用 [“氮化镓在超临界氨中的结晶体生长” J. W. Kolis 等人, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]。此再结晶过程是在 400°C 与 3.4 千巴下进行的，造成约 0.5 毫米大小的 GaN 结晶体。一种类似方法亦已由 J. W. Kolis 等人描述于 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 第 495 卷, 367-372 (1998) 中。但是，使用此等超临界氨方法，未达成整体单结晶体的产生，因为在超临界溶液中未发现化学输送程序，特别是未在晶种上进行生长。

因此，本发明的一项目的是为提供一种制备含镓氮化物结晶体的改良方法。

20 光学半导体元件的寿命，主要是依光学活性层的结晶品质而定，且尤其是依表面位错密度而定。在以 GaN 为基础的激光二极管的情况中，可有利地降低 GaN 基材层中的位错密度至低于 10^6 / 平方厘米，而这极端难以使用目前已知的方法达成。因此，本发明的进一步目的是为提供含镓氮化物结晶体，其具有适合作为光电子装置的基材使用的品质。

25 本发明的主题通过后附权利要求所叙述。具体而言，在一个实施方案中，本发明涉及一种获得含镓氮化物结晶体的方法，其包括以下步骤：

(i) 在至少一个容器中提供含镓原料、含碱金属成份、至少一个结晶化作用晶种及含氮溶剂；

(ii) 使含氮溶剂 (含有碱金属的离子) 成为超临界状态；

30 (iii) 在第一个温度与第一个压力下，至少部分地溶解该含镓原料；

及

(iv) 在第二个温度与第二个压力下，使该含镓氮化物于结晶化作用晶种上结晶，同时含氮溶剂为超临界状态；

其中符合至少一个下列标准：

- 5 (a) 第二个温度高于第一个温度；与
(b) 第二个压力低于第一个压力。

在第二个具体实施方案中，描述了一种制备含镓氮化物结晶体的方法，其包括以下步骤：

10 (i) 在具有溶解区域与结晶区域的容器中提供含镓原料，其包含至少两种不同成份、一种含碱金属成份、至少一个结晶化作用晶种及一种含氮溶剂，其中含镓原料提供于溶解区域中，而该至少一个结晶化作用晶种提供于结晶区域中；

(ii) 接着使含氮溶剂成为超临界状态；

15 (iii) 接着在溶解温度与溶解压力下，于溶解区域中部分溶解含镓原料，其中含镓原料的第一种成份基本上完全溶解，而含镓原料的第二种成份以及结晶化作用晶种保持基本上不溶解，以便获得关于含镓氮化物的饱和欠饱和溶液；

20 (iv) 接着设定结晶区域中的条件在第二个温度与第二个压力下，以便获得关于含镓氮化物的过度饱和，且含镓氮化物的结晶化作用发生在该至少一个结晶化作用晶种上，且同时设定溶解区域中的条件在第一个温度与第一个压力下，以便使含镓原料的第二种成份溶解；

其中第二个温度高于第一个温度。

25 亦描述可通过此等方法之一所获得的含镓氮化物结晶体。本发明的其他主题是具有大于 2 平方厘米的表面积且具有低于 10^6 / 平方厘米的位错密度的含镓氮化物结晶体，及具有厚度为至少 200 微米，且来自 (0002) 平面的 X-射线摆动曲线的半宽度 (FWHM) 为 50 反正割或更低的含镓氮化物结晶体。

30 本发明亦提供一种获得含镓氮化物结晶体的装置，其包含具有内部空间的高压釜 (1)，且包含至少一种元件 (4, 5)，用于将高压釜加热至具有不同温度的至少两个区域，其中高压釜包含一种元件，将其内部空

间分隔成溶解区域（13）与结晶区域（14）。

于另一项具体实施方案中，公开了一种在高压釜中制备整体单晶性含镓氮化物的方法，其包括以下步骤，提供一种超临界氨溶液，其含有含镓氮化物与碱金属离子，及利用溶解度的负温度系数和 / 或利用溶解度的正压力系数，使该含镓氮化物选择性地得自该超临界氨溶液的晶种上再结晶。

亦公开了一种控制含镓氮化物在超临界氨溶液中再结晶的方法，其包括以下步骤，在高压釜中提供超临界氨溶液，其含有与碱金属的离子及 NH_3 溶剂形成镓-复合物的含镓氮化物，且在低于使该含镓氮化物晶体溶解的温度下和 / 或在高于使该含镓氮化物晶体溶解的压力下，降低该含镓氮化物在超临界氨溶液中的溶解度。

图 1 显示在 $T=400^\circ\text{C}$ 与 $T=500^\circ\text{C}$ 下，含镓氮化物在含有氨基钾的超临界氨（其中 $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0.07$ ）中的溶解度对于压力的依存性。

图 2 显示关于实施例 1 的在恒压于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 3 显示关于实施例 2 的在恒温于高压釜中压力的时间变异的图表。

图 4 显示关于实施例 3 的在恒定体积于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 5 显示关于实施例 4 的于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 6 显示关于实施例 5 的于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 7 显示关于实施例 6 的于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 8 显示关于实施例 7 的于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 9 显示一种高压釜被采用于许多此等实施例中时，被装载在炉子中的示意轴向横截面。

图 10 为根据本发明的装置的示意透视图。

图 11 显示关于实施例 8 的在恒定体积于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 12 显示关于实施例 9 的在恒定体积于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 13 显示关于实施例 10 的在恒定体积下于高压釜中温度的时间变异的图表。

图 14 显示关于实施例 11 与 12 在恒定体积下于高压釜中温度的时间变异的图表。

5 图 15 显示本发明的假设理论。

于本发明中应用下述定义。

含镓氮化物是指镓及任选的其他第 XIII 族元素（根据 IUPAC, 1989）的氮化物。其包括但不限于二元化合物 GaN，三元化合物例如 AlGaN、InGaN，以及 AlInGaN（应注意这些化学式只是意在给出氮化物的组分，
10 而不意在指出它们的相对含量）。

整体单结晶性含镓氮化物是指由含镓氮化物制成的单结晶性基材，于其上可通过外延生长方法，例如 MOCVD 与 HVPE，形成光电子装置，例如 LED 或 LD。

超临界溶剂是指呈超临界状态的流体。除了溶剂本身以外，其亦可含有其他成份，只要此等成份不会实质上影响或扰乱超临界溶剂的功能即可。特别地，该溶剂可含有碱金属离子。

超临界溶液：当涉及超临界溶剂时，使用超临界溶液是在当其含有源自于含镓原料的溶解而呈可溶性形式的镓时。

含镓原料的溶解是指一种程序（无论是可逆或不可逆），其中该原料
20 是被溶于超临界溶剂中，成为呈可溶性形式的镓，有可能是镓-复合化合物。

镓-复合化合物为复合化合物，其中镓原子为配位中心，被配位体围绕，例如 NH_3 分子或其衍生物，例如 NH_2^- 、 NH_2^+ 等。

溶解度的负温度系数是指若所有其他参数均被保持恒定，则个别化合物的溶解是温度的单调下降函数。同样地，**溶解度的正压力系数**是指若所有其他参数均被保恒定，则此溶解度是压力的单调增加函数。在我们的研究中，已证实含镓氮化物在超临界含氮溶剂例如氨中的溶解度，在温度范围至少从 300 至 600°C，及压力从 1 至 5.5 千巴中，具有负温度系数与正压力系数。

30 关于含镓氮化物的超临界溶液的过度饱和是指呈可溶性形式的镓的

浓度高于呈平衡时的浓度（意即其高于溶解度）。在含镓氮化物于密闭系统中溶解的情况下，此种过度饱和可经由无论是增加温度和 / 或降低压力而达成。

5 自发结晶是指一种不期望的过程，其中含镓氮化物从过度饱和超临界溶液的成核作用与生长，是发生在高压釜内的任何位置，晶种表面除外，此处才是想要生长的位置。自发结晶亦包括在晶种表面上的成核作用与乱外延生长。

于晶种上的选择性结晶化作用是指在晶种上进行的结晶化过程，而无自发结晶。

10 高压釜是指一种密闭容器，其具有反应室，根据本发明的氨碱方法是于此处进行的。

本发明可提供具有大尺寸与高品质的含镓氮化物单晶。此种含镓氮化物结晶体可具有大于 2 平方厘米的表面积，且低于 10^6 / 平方厘米的位错密度。亦可获得具有厚度为至少 200 微米（优选至少 500 微米）且 FWHM 15 为 50 反正割或较低的含镓氮化物结晶体。依结晶化条件而定，可使用本发明的方法，获得具有体积大于 0.05 立方厘米，优选为大于 0.1 立方厘米的含镓氮化物结晶体。

如上文所解释者，含镓氮化物结晶体是镓及任选的其他第 XIII 族元素（在整个本申请案中，族群的编号是根据 1989 年的 IUPAC 惯例所赋予）的氮化物结晶体。此等化合物可以式 $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ 表示，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 \leq x+y < 1$ 。虽然在一个优选实施方案中，含镓氮化物是氮化镓，但在另一个优选实施方案中，一部分（例如，高达 50 摩尔%）镓原子可被一种或多种其他第 XIII 族元素（尤其是 Al 和 / 或 In）取代。

25 此含镓氮化物可另外包含至少一种供体和 / 或至少一种受体和 / 或至少一种磁性掺杂剂，以改变基材的光学、电及磁性质。供体掺杂剂、受体掺杂剂及磁性掺杂剂均为本领域所熟知的，并可根据基材所要的性质作选择。优选供体掺杂剂选自 Si 与 O。优选受体掺杂剂为 Mg 与 Zn。任何已知磁性掺杂剂均可加入本发明的基材中。优选磁性掺杂剂为 Mn，而亦可为 Ni 与 Cr。掺杂剂的浓度是本领域中熟知的，且依氮化物所要 30 的最终应用而定。典型地，此等掺杂剂的浓度范围是从 10^{17} 至 10^{21} / 立

方厘米。除了作为原料的一部分加入到高压釜中的搀杂剂外，含镓氮化物结晶体也可包含痕量的高压釜材料的杂质。例如，如果高压釜包含镍合金，那么含镓氮化物结晶体可包含镍。

5 由于此制造过程，故含镓氮化物结晶体亦可能含有碱金属元素，其量经常超过约 0.1ppm。一般期望保持此碱金属元素含量低于 10ppm，虽然难以指定何一种浓度的碱金属在含镓氮化物中对于其性质具有不利影响。

10 卤素亦可存在于此含镓氮化物中。此卤素可为无论是故意地（作为矿化剂的一种成份）或非故意地（得自矿化剂或原料的杂质）引进。通常期望保持含镓氮化物结晶体的卤素含量在约 0.1ppm 或较低的范围。

15 本发明的方法为一种超临界结晶方法，其包括至少两个步骤：在第一个温度与第一个压力下的溶解步骤，及在第二个温度与第二个压力下的结晶化步骤。由于一般是涉及高压和 / 或高温，故根据本发明的方法优选在高压釜中进行。此两个步骤（意即溶解步骤与结晶化步骤）无论是可个别地进行，或可至少部分同时在相同反应器中进行。

20 为个别进行此两个步骤，可将此方法在一个单独的反应器中进行，但溶解步骤是在结晶化步骤之前进行。在此具体实施方案中，反应器可具有一个单室的常用构造。本发明的方法，在两步骤具体实施方案中，可使用恒压与两种不同温度，或使用恒温与两种不同压力进行。亦可使用两种不同压力与两种不同温度。压力与温度的正确值，应依原料、欲被制备的特定氮化物及溶剂加以选择。一般而言，压力是在 1 至 10 千巴的范围内，优选为 1 至 5.5，且优选为 1.5 至 3 千巴。温度是在 100 至 800 °C 的范围内，优选为 300 至 600 °C，更优选为 400 至 550 °C。若采用两种不同压力，则压力差应为 0.1 千巴至 9 千巴，优选为 0.2 千巴至 3 千巴。

25 但是，若溶解与结晶化作用是被温度控制的，则温差应为至少 1 °C，且优选为 5 °C 至 150 °C。

30 在一个优选具体实施方案中，溶解步骤与结晶化步骤是至少部分同时在相同容器中进行。对此一具体实施方案而言，在容器内的压力实际上是均匀的，而同时在溶解区域与结晶区域间的温差应为至少 1 °C，且优选为 5 °C 至 150 °C。再者，于溶解区域与结晶区域间的温差，应加以控

制以确保在超临界溶液中的化学输送，其是经过对流进行的。

一种优选容器的可能构造示于图 9 中。于下文中，为简明及易于了解起见，此方法将特别针对此项优选具体实施方案加以阐释。但是，本发明可以不同容器构造进行，只要坚守本说明书及权利要求中所概述的原理即可。

在本发明的一项优选具体实施方案中，此方法可在一种装置中进行，该装置包含具有内部空间的高压釜（1），且包含至少一种元件（4，5），用以加热此高压釜至具有不同温度的至少两个区域，其中，高压釜包含一种元件，以将该内部空间分隔成溶解区域（13）与结晶区域（14）（此后也称作“分离元件”或设备）。此两个具有不同温度的区域，优选应与溶解区域（13）及结晶区域（14）一致。分隔高压釜的内部空间的元件，可为例如至少一个挡板（12），其具有至少一个开孔（2）。实例为具有中央开孔、周围开孔或其组合的挡板。开孔 2 的大小应足够大，以允许区域间的输送，但应足够小以保持反应器中的温度梯度。开孔的适当大小是依反应器的大小与构造而定，且可容易地由本领域的技术人员决定。

在一项具体实施方案中，可采用两个不同加热元件，其位置优选相应于溶解区域（13）与结晶区域（14）。但是，已发现若有冷却设备（6）存在于第一个与第二个加热元件之间，且位于大约分离元件的位置，则呈可溶性形式的镓，从溶解区域（13）输送至结晶区域（14），可进一步被改良。冷却设备 6 可以液体（例如水）冷却，或优选是以风扇冷却而实现。加热元件是通过无论是感应或优选为电阻加热设备供给动力。利用加热-冷却-加热型态，获得在高压釜中形成所要温度分布的较宽广可能性。例如，其使得能够在大部分结晶区域（14）与溶解区域（13）中获得低温梯度，及在挡板（12）的区域中获得高温梯度。

当进行本发明的方法时，在至少一个容器中提供含镓原料、含碱金属成份、至少一个结晶化作用晶种及含氮溶剂。在上述优选装置中，是将含镓原料（16）置于溶解区域（13）中，并将该至少一个结晶化作用晶种（17）置于结晶区域（14）中。还优选将含有碱金属的成份置于溶解区域中。然后，将含氮溶剂添加至容器中，接着将其封闭。随后，致使含氮溶剂成为超临界状态，例如通过增加压力和 / 或加热。

于本发明中，可在本发明的条件下溶于超临界溶剂中的任何含镓物质，均可作为含镓原料使用。典型上，此含镓原料是为物质或物质混合物，其至少含有镓，及视情况选用的碱金属，其他第 xIII 族元素，氮及 / 或氢，例如金属 Ga、合金及金属间化合物、氢化物、氮化物、亚氮化物、氨基-亚氮化物、叠氮化物。合适的含镓原料可选自氮化镓 GaN、叠氮化物例如 $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ ，亚氮化物例如 $\text{Ga}_2(\text{NH})_3$ ，氨基-亚氮化物例如 $\text{Ca}(\text{NH})\text{NH}_2$ ，氮化物例如 $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ ，氢化物例如 GaH_3 ，含镓合金，金属镓及其混合物。优选原料为金属镓与氮化镓，及其混合物。最优选原料为金属镓和氮化镓。若欲将其他第 XIII 族元素掺入含镓氮化物晶体中，
5 则可使用包含 Ga 与另一种第 XIII 族元素的相应化合物或混合化合物。若基材含有掺杂剂或其他添加剂，则可将其前体添加至原料中。

原料的形式并未特别受到限制，其可呈一种或多种片块形式，或呈粉末形式。若原料是呈粉末形式，则应小心的是，不要将个别粉末粒子从溶解区域输送至结晶区域，否则其可能造成不规则结晶化作用。优选原料呈一种或多种片块形式，且原料的表面积大于结晶化作用晶种的表面积。
15

于本发明中采用的含氮溶剂，必须能够形成超临界流体，镓可于碱金属离子存在下溶于其中。此溶剂优选为氨，其衍生物或其混合物。合适的氨衍生物的实例为胂。此溶剂最优选为氨。为减少反应器腐蚀且避免副反应，优选的是不将例如呈卤化物形式的卤素故意添加至反应器中。虽然微量卤素可能会以起始物质的不可避免杂质形式，被引进系统中，但应小心保持尽可能低的卤素量。由于使用含氮溶剂，例如氨，不必要将氮化物包含在原料中。金属镓（或铝或镉）可用作原料，同时溶剂提供形成氮化物所需要的氮。
20

已发现含镓原料，如镓与相应第 XIII 族元素和/或它们的化合物的溶解度，可因至少一种类型的作为增溶助剂（“矿化剂”）的含碱金属成份的存在而被显著地改良。优选以锂、钠及钾作为碱金属，其中钠与钾是更优选的。矿化剂可以元素形式或优选以其化合物形式（例如盐），添加至超临界溶剂中。一般而言，矿化剂的选择依被采用于此方法中的溶剂而定。根据我们的研究，具有较小离子半径的碱金属，可提供含镓氮化
25
30

物在超临界溶剂中的溶解度，低于使用具有较大离子半径的碱金属所获得者。例如，若矿化剂是化合物形式，例如盐，优选为碱金属氢化物例如 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 ，或碱金属叠氮化物例如 MN_3 （其中 M 为碱金属）。

5 矿化剂的浓度并未特别受到限制，且是经选择的，以确保原料（起始物质）与含镓氮化物（所形成的产物）两者的适当溶解程度。其通常在 1:200 至 1:2 的范围内，根据金属离子的摩尔数，以溶剂的摩尔数为基准（摩尔比）。在一项优选具体实施方案中，此浓度为 1:100 至 1:5，更优选为 1:20 至 1:8 的金属离子摩尔数，以溶剂的摩尔数为基准。

10 碱金属离子存在于此方法中，可能会导致碱金属在如此制成的基材中。碱金属的量可能超过约 0.1ppm，甚至超过 10ppm。但是，在此等量之下，碱金属不会不利地影响基材的性质。已发现即使在碱金属含量为 500ppm 下，根据本发明基材的操作参数仍然令人满意。

经溶解的原料，会在结晶化步骤中，于低溶解度条件下，结晶于被
15 提供在容器中的结晶化作用晶种上。本发明方法允许单晶性含镓氮化物整体生长于结晶化作用晶种上，且特别是会导致化学计量氮化物以单晶性整体层形式，形成于结晶化作用晶种上。

可使用各种结晶体作为本发明中的结晶化作用晶种，但是，此结晶化作用晶种的化学与结晶学构造，优选的是类似所要的整体单晶性含镓
20 氮化物层。因此，结晶化作用晶种优选包括含镓氮化物的结晶层。为帮助已溶解原料的结晶化作用，结晶化作用晶种的位错密度，优选低于 10^6 / 平方厘米。合适的结晶化作用晶种通常具有 8×8 平方毫米或更大的表面积，且厚度为 100 微米或更大，并可通过例如 HVPE 获得。

在起始物质已被引进容器中，且已致使含氮溶剂达到其超临界状态
25 之后，使含镓原料在第一个温度与第一个压力下，至少部分溶解于例如高压釜的溶解区域中。含镓氮化物是在第二个温度与第二个压力下，结晶于结晶化作用晶种上（例如在高压釜的结晶区域中），同时含氮溶剂呈超临界状态，其中第二个温度高于第一个温度和 / 或第二个压力低于第一个压力。若溶解与结晶化步骤同时发生于相同容器中，则第二个压力
30 实际上是等于第一个压力。

这是可能的，因为含镓氮化物在本发明条件下的溶解度，于碱金属离子存在下，显示负温度系数与正压力系数。在不希望被理论束缚下，一般是假设发生下述过程。在溶解区域中，温度与压力是经选择的，以致使含镓原料溶解，且含氮溶液关于含镓氮化物是欠饱和的。在结晶区域处，温度与压力是经选择的，以致此溶液，虽然含有与溶解区域中大约相同浓度的镓，但关于含镓氮化物是过度饱和的。因此，发生含镓氮化物在结晶化作用晶种上的结晶化作用。这示于图 15 中。由于温度梯度、压力梯度、浓度梯度、经溶解原料与经结晶产物的不同化学或物理特性等，镓以可溶形式，从溶解区域输送至结晶区域。于本发明中，这被称为含镓氮化物在超临界溶液中的化学输送。一般假设镓的可溶形式是为镓复合化合物，其中在配位中心的 Ga 原子，是被配位体围绕的，例如 NH_3 分子或其衍生物，例如 NH_2^- 、 NH_2^+ 等。

此项理论同样地可适用于所有含镓氮化物，例如 AlGaN 、 InGaN 及 AlInGaN 以及 GaN （所指出的化学式仅意在给出氮化物的成份。其并非意在表示其相对量）。在此种情况中，除氮化镓外，呈可溶形式的铝和 / 或铟，亦必须存在于超临界溶液中。

在本发明的一项优选具体实施方案中，含镓原料是以至少两个步骤溶解的。在此具体实施方案中，含镓原料一般而言是包含两种溶解度不同的起始物质。于溶解度上的差异，可以化学方式（例如，通过选择两种不同的化合物）或以物理方式（例如，通过选择例如具有明确不同表面积的同化合物的两种形式，例如微晶性粉末与大结晶体）达成。在一项优选具体实施方案中，含镓原料是包含两种不同化学化合物，例如金属镓与氮化镓，它们以不同速率溶解。于第一个溶解步骤中，含镓原料的第一种成份在溶解区域中的溶解温度与溶解压力下基本上完全溶解。仅可在溶解区域中或有在整个容器中设定的此溶解温度与溶解压力，是经选择的，以致使含镓原料的第二种成份和晶种仍然保持基本上不溶解。此第一个溶解步骤会造成关于含镓氮化物为欠饱和或至多为饱和溶液。例如，溶解温度可为 100°C 至 350°C ，较佳为 150°C 至 300°C 。溶解压力可为 0.1 千巴至 5 千巴，优选为 0.1 千巴至 3 千巴。

接着将结晶区域中的条件设定于第二个温度与第二个压力下，以便

获得关于含镓氮化物的过度饱和，且含镓氮化物的结晶化作用发生在该至少一个结晶化作用晶种上。溶解区域中的条件是被同时设定在第一个温度与第一个压力（优选等于第二个压力）下，因此含镓原料的第二种成份现在被溶解（第二个溶解步骤）。正如上文所解释，第二个温度高于第一个温度和 / 或第二个压力低于第一个压力，以便结晶化作用可利用溶解度的负温度系数和 / 或利用溶解度的正压力系数。优选第一个温度高于第二个温度。在第二个溶解步骤与结晶化步骤期间，此系统应呈稳态，以便镓在超临界溶液中的浓度仍然保持基本上恒定，意即每单位时间应被溶解的镓量与在相同单位时间中被结晶的量相同。这允许特别高品质与大尺寸的含镓氮化物晶体的生长。

关于结晶化步骤与第二个溶解步骤的典型压力，是在 1 至 10 千巴的范围内，优选为 1 至 5.5，且更优选为 1.5 至 3 千巴。温度一般是在 100 至 800°C 的范围内，优选为 300 至 600°C，更优选为 400 至 550°C。温度上的差异应为至少 1°C，且优选为 5°C 至 150°C。正如上文所解释，于溶解区域与结晶区域间的温差，应加以控制，以确保超临界溶液中的化学输送，其是在高压釜中经由对流进行的。

在本发明的方法中，结晶化作用应选择性地发生在结晶化作用晶种上，而非在容器壁上。因此，在结晶区域中，关于含镓氮化物在超临界溶液中的过度饱和程度应加以控制，以低于自发结晶程度，其中结晶化作用发生于高压釜壁和/或杂乱生长发生在晶种上，意即发生自发结晶的程度。这可通过调整化学输送速率和/或结晶化作用温度和 / 或结晶化作用压力而达成。化学输送是与从溶解区域至结晶区域的对流速度有关联；其可通过溶解区域与结晶区域间的温差，溶解区域与结晶区域间的挡板开孔大小等等，加以控制。

所进行的试验显示，所获得的最好的整体单晶性氮化镓具有的位错密度接近 10^4 / 平方厘米，且同时得自 (0002) 平面的 X-射线摆动曲线的 FWHM 低于 60 反正割。这些晶体具有适于光学半导体元件的合适的品质与耐用性。典型地，本发明的含镓氮化物具有纤锌矿结构。

也可使用类似上面描述的那些方法制备用于本发明的原料。该方法包括以下步骤：

(i) 在具有至少一个区域的容器中提供含镓原料，含碱金属成份，至少一个结晶化作用晶种和含氮溶剂；

(ii) 接着使含氮溶剂成为超临界状态；

(iii) 接着在溶解温度与溶解压力下，溶解该含镓原料（例如金属镓或铝或铟，优选金属镓），其中含镓原料是基本上完全溶解的，而结晶化作用晶种仍然保持基本上不溶解，以便获得关于含镓氮化物的欠饱和溶液；

(iv) 接着设定容器内至少一部分的条件在第二个温度与第二个压力下，以便获得关于含镓氮化物的过度饱和，且含镓氮化物的结晶化作用发生在至少一个结晶化作用晶种上；

其中第二个温度高于第一个温度。

在该实施方案中，也应用上面给出的关于单个组分、工艺参数等的说明。优选在该实施方案的结晶化作用步骤期间，整个容器内的条件被设定在第二个温度和第二个压力。

含镓氮化物在超临界含氮溶剂（例如氨）中，显示良好的溶解度，其条件是碱金属或其化合物，例如 KNH_2 ，被引进其中。图 1 显示关于 400 与 500℃ 的温度，含镓氮化物在超临界溶剂中的溶解度对压力的图，其中溶解度是被定义为摩尔百分比： $S_m \equiv \text{GaN}_{\text{溶剂}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3) 100\%$ 。在所提出的情况中，溶剂为含有 KNH_2 的超临界氨，摩尔比 $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$ 等于 0.07。对此情况而言， S_m 应为只有三个参数的平滑函数：温度、压力及矿化剂的摩尔比（意即 $S_m = S_m(T, p, x)$ ）。 S_m 的小改变可表示为：

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

25

其中偏微分（例如 $\partial S_m / \partial T|_{p, x}$ ）决定 S_m 随其参数（例如 T ）变化的行为。在本说明书中，此偏微分是被称为“系数”（例如 $\partial S_m / \partial T|_{p, x}$ 是“溶解度的温度系数”或“温度系数”）。

图 1 显示的图表说明溶解度随着压力而增加，且随着温度而降低，这意谓其具有负温度系数及正压力系数。此种特征允许通过在较高溶解

30

度条件下溶解，及在较低溶解度条件下结晶，而获得整体单晶性含镓氮化物。特别地，负温度系数是指于温度梯度存在下，呈可溶形式的镓，其化学输送可从具有较低温度的溶解区域，进行至具有较高温度的结晶区域。

5 根据本发明的方法允许整体单晶性含镓氮化物结晶体生长于晶种上，且特别导致产生化学计量的含镓氮化物，以生长在含镓氮化物晶种上的整体单晶性层形式获得。由于此种单晶是在含有碱金属离子的超临界溶液中获得，故其亦含有高于 0.1ppm 量的碱金属。由于一般期望保持超临界溶液的纯粹碱性特征，主要是为了避免装置腐蚀，故优选不故意将卤化物引进溶剂中。本发明方法亦可提供整体单晶性含镓氮化物结晶体，其中部分镓，例如 0.05 至 0.5 摩尔可被 Al 和 / 或 In 取代。再者，可将此整体单晶性含镓氮化物与供体和 / 或受体和 / 或磁性掺杂剂掺杂。此等掺杂剂可修改含镓氮化物结晶体的光学、电及磁性质。关于其他物理性质，此整体单晶性含镓氮化物可具有低于 10^6 / 平方厘米的位错
10 密度，优选是低于 10^5 / 平方厘米，或最优选是低于 10^4 / 平方厘米。此外，得自 (0002) 平面的 X-射线摆动曲线的 FWHM，可低于 600 反正割，优选是低于 300 反正割，且最优选是低于 60 反正割。所获得的最好的整体单晶性氮化镓，可具有低于 10^4 / 平方厘米的位错密度，且同时得自 (0002) 平面的 X-射线摆动曲线的 FWHM 低于 60 反正割。

20 由于本发明中所获得的含镓氮化物结晶体的良好结晶品质，故其可作为基材用于以氮化物为基础的光电半导体元件，特别是激光二极管。

下述实施例是意欲说明本发明的，而不应被解释为限制。

实施例

25 位错密度可通过所谓的 EPD 方法（腐蚀坑密度）及随后的使用显微镜的评价进行测定。

X-射线摆动曲线的 FWHM 可通过 X-射线衍射分析来确定。

由于在使用时不能够容易地度量超临界状态下的高压釜中温度，故高压釜中的温度是通过下述方法估计的。高压釜外部装有热电偶，接近
30 溶解区域与结晶区域。为了校准，将其他热电偶引进空高压釜内部，位

于溶解区域与结晶区域中。然后将空高压釜逐步加热至不同温度，并测定高压釜内部与高压釜外部热电偶的温度值并列表。例如，若当通过由外部热电偶所测定的温度分别为 480 与 395℃时，则空高压釜内部的结晶区域的温度被测定为 500℃，且溶解区域的温度为 400℃。假定，当 480 / 395℃的温度是通过由外部热电偶测量时，于超临界条件下，在结晶化作用 / 溶解区域中的温度亦将为 500 / 400℃。事实上，由于有效热传递经过超临界溶液，故两个区域间的温差可以较低。

实施例 1

10 将两个坩埚置于体积为 10.9 立方厘米的高压高压釜中。此高压釜是根据已知设计制成 [H. Jacobs, D. Schmidt, 材料科学的目前论题, 第 8 卷, E. Kaldis 编著 (North-Holland, Amsterdam, 1981), 381]。坩埚之一含有作为原料的 0.4 克氮化镓，呈 0.1 毫米厚板形式，通过由 HVPE 方法制成，而另一个含有双重厚度的氮化镓晶种，重量为 0.1 克。此晶种也是由 HVPE 方法获得的。再者，将 4N 纯度的 0.72 克金属钾置于高压釜中，于高压釜中充填 4.81 克氨，然后密闭。将高压釜放入炉子中，并加热至 400℃的温度。高压釜中的压力为 2 千巴。8 天后，使温度增加至 500℃，而压力保持在 2 千巴程度下，并将高压釜保持在此等条件下，再历经 8 天（图 2）。由于此程序的结果，故其中溶解与结晶化作用步骤被及时分开，原料完全溶解，且氮化镓层的再结晶作用发生于部分溶解的晶种上。此两面单晶层具有约 0.4 毫米的总厚度。

实施例 2

25 将两个坩埚放入上文所提及的体积为 10.9 立方厘米的高压高压釜中。坩埚之一含有作为原料的 0.44 克氮化镓，其呈 0.1 毫米厚板形式，通过 HVPE 方法制成，而另一个含有双重厚度的氮化镓晶种，重量为 0.1 克，也通过 HVPE 方法获得。再者，将 4N 纯度的 0.82 克金属钾置于高压釜中，于此高压釜中充填 5.43 克氨，然后密闭。将高压釜放入炉子中，并加热至 500℃的温度。高压釜中的压力为 3.5 千巴。2 天后，将压力降至 2 千巴，而温度保持在 500℃程度下，并将高压釜保持在此等条件下，

再历经 4 天（图 3），由于此程序的结果，原料完全溶解，且氮化镓的再结晶作用发生在部分溶解的晶种上。此两面单晶性层具有约 0.25 毫米的总厚度。

5 实施例 3

将两个坩埚置于上文所提及的具有体积为 10.9 立方厘米的高压高压釜中。坩埚之一含有 0.3 克原料，呈 6N 纯度的金属镓形式，而另一个含有 0.1 克氮化镓晶种，其是通过 HVPE 方法获得的。再者，将 4N 纯度的 0.6 克金属钾置于高压釜中；于高压釜中充填 4 克氨，然后密闭。将此高压釜放入炉子中，并加热至 200℃ 的温度。2 天后，将温度增加至 500℃，而压力保持在 2 千巴程度下，并将此高压釜保持在此等条件下，再历经 4 天（图 4）。由于此程序的结果，原料完全溶解，且氮化镓的结晶化作用发生在晶种上。此两侧单晶层具有约 0.3 毫米的总厚度。

15 实施例 4

此为方法的实例，其中溶解与结晶化作用步骤是同时发生（再结晶程序）。在此实例及所有下述实例中，是使用一种装置，其被概要地示于图 9 和图 10 中。此装置的基本单元为高压釜（1），其在此实例中具有有的体积为 35.6 立方厘米。此高压釜（1）装有一种分隔设备（2），其用于超临界溶液中的溶剂于高压釜（1）内部的化学输送。为达此目的，将高压釜（1）放入一组两个炉子（4）的室（3）中，炉子具有加热元件（5）和 / 或冷却元件（6）。高压釜（1）是利用螺丝型封闭元件（7），固定在相对于炉子（4）的所需位置上。炉子（4）装载在床（8）上，并利用环绕炉子（4）与床（8）包覆的钢带（9）固定。床（8）与炉子组（4）一起以旋转方式装载于底座（10）中，并利用针销连锁（11），以所要的角度位置固定。在被放置于炉子组（4）内的高压釜（1）中，当通过分割设备（2）测定时，发生超临界溶液的对流流动。分隔设备（2）呈一个水平挡板（12）形式，具有中央开孔。挡板（12）分隔高压釜（1）中的溶解区域（13）与结晶区域（14），且可与高压釜（1）的可调整倾斜角一起控制对流流动的速度与类型。高压釜（1）中各区域的温度程度，是

利用操作炉子（4）的控制系统（15）进行控制。在高压釜（1）中，与炉子组（4）的低温区域一致的溶解区域（13），位于水平挡板（12）上方，并将原料（16）放入此区域（13）中。另一方面，结晶区域（14）是与炉子组（4）的高温区域一致，且其是位于水平挡板（12）下方。晶种（17）装载于此区域（14）中。晶种（17）的装载位置被设定在上升与下降对流气流的交叉点下方。

将通过 HVPE 方法制成的 3.0 克量的氮化镓放置在上述高压釜中，其被固定在水平位置上。此氮化镓具有约 0.2 毫米厚度的板形式，并将其以相等部分分配（大致上均匀地）在溶解区域（13）与结晶区域（14）上。被放置在溶解区域（13）中的部分，扮演原料的角色，而被放置在结晶区域（14）中的部分，扮演结晶化作用晶种的角色。也以 2.4 克的量添加 4N 纯度的金属钾。然后，于高压釜（1）中充填 15.9 克氨（5N），密闭，置于一组炉子（4）中，并加热至 450℃ 的温度。高压釜（1）内部的压力为约 2 千巴。在此阶段期间，其持续一天，氮化镓的部分溶解在两个区域中进行。然后，将结晶区域 14 的温度增加至 500℃，同时使溶解区域（13）的温度降至 400℃，并将高压釜（1）保持在此等条件下，再历经 6 天（图 5）。下述是作为此方法的最后结果，其是发生原料在溶解区域（13）中的部分溶解，及氮化镓在结晶区域（14）中于氮化镓晶种上的结晶化作用。

20

实施例 5

于上文所提及的具有体积为 35.6 立方厘米的高压釜（1）中，添加 3.0 克颗粒形式的经烧结的氮化镓原料（被引进溶解区域（13）中），通过 HVPE 方法获得的两颗氮化镓晶种，并具有 0.4 毫米厚度的板形式，且总重量为 0.1 克（被引进结晶区域（14）中），以及 2.4 克 4N 纯度的金属钾。然后，于高压釜中充填 15.9 克氨（5N），及密闭。接着，将高压釜（1）放入一组炉子（4）中，并加热至 480℃。高压釜内部的压力为约 2 千巴。于一整天之后，将结晶区域（14）的温度提升至 480℃，同时使溶解区域（13）的温度降至 420℃，并将高压釜保持在此等条件下，再历经 6 天（参阅图 6）。由于此方法的结果，故原料部分溶于溶解

30

区域（13）中，且氮化镓结晶于结晶区域（14）中的晶种上。此两面单晶层具有约 0.2 毫米的总厚度。

实施例 6

5 于上文所提及的具有体积为 35.6 立方厘米的高压高压釜（1）（参阅图 9）中，添加 1.6 克氮化镓形式的原料，其通过 HVPE 方法制成，并具有厚度约 0.2 毫米的板形式（被引进溶解区域（13）中），三颗氮化镓晶种，厚度约 0.35 毫米且总重量 0.8 克，也通过 HVPE 方法获得（被引进结晶区域（14）中），以及 3.56 克 4N 纯度的金属钾。于高压釜（1）中
10 充填 14.5 克氨（5N）及密闭。然后，将高压釜（1）放入一组炉子（4）中，并加热至 425℃。高压釜内部的压力为约 1.5 千巴。于一整天之后，使溶解区域（13）的温度降至 400℃，同时使结晶区域（14）的温度增至 450℃，并将高压釜保持在此等条件下，再历经 8 天（参阅图 7）。在此方法后，已发现原料被部分溶于溶解区域（13）中，且氮化镓已结晶
15 于结晶区域中（14）的 HVPE GaN 的晶种上。此两面单晶层具有约 0.15 毫米的总厚度。

实施例 7

上文所提及的具有体积为 35.6 立方厘米的高压高压釜（1）（参阅图
20 9），于其溶解区域（13）中添加 2 克氮化镓形式的原料，其通过 HVPE 方法制成，且具有厚度约 0.2 毫米的板形式，和 0.47 克 4N 纯度的金属钾，及在其结晶区域（14）中，添加三颗 GaN 晶种，其厚度为约 0.3 毫米且总重量约 0.3 克，其也通过 HVPE 方法获得。于此高压釜中充填 16.5 克氨（5N）及密闭。然后，将高压釜（1）放入一组炉子（4）中，并加
25 热至 500℃。高压釜内部的压力为约 3 千巴。于一整天之后，使溶解区域（13）中的温度降至 450℃，同时使结晶区域（14）中的温度提升至 550℃，并将高压釜保持在此等条件下，再历经 8 天（参阅图 8）。在此方法后，已发现原料被部分溶于溶解区域（13）中，且氮化镓已结晶于结晶区域（14）中的晶种上。此两面单晶层具有约 0.4 毫米的总厚度。

实施例 8

将通过 HVPE 方法制成的 1.0 克量的氮化镓放入 35.6 立方厘米容量的高压釜 (1) 的溶解区域 (13) 中。在此高压釜的结晶区域 (14) 中, 放置氮化镓晶种, 其具有 100 微米的厚度且表面积为 2.5 平方厘米, 其通过 HVPE 方法获得。然后, 于高压釜中添加 1.2 克 6N 纯度的金属镓, 及 2.2 克 4N 纯度的金属钾。接着, 于高压釜 (1) 中充填 15.9 克氨 (5N), 密闭, 放入一组炉子 (4) 中, 并加热至 200°C 的温度。3 天后-于此段期间内, 金属镓溶解于超临界溶液中-使温度增加至 450°C, 所形成的压力为约 2.3 千巴。隔天, 使结晶区域温度增加至 500°C, 同时使溶解区域 (13) 的温度降至 370°C, 并将高压釜 (1) 保持在此等条件下, 再历经 20 天 (参阅图 11)。由于此方法的结果, 故发生物质在溶解区域 (13) 中的部分溶解, 及氮化镓生长于结晶区域 (14) 中的氮化镓晶种上。所形成的总厚度 350 微米的氮化镓结晶体, 是以两面单晶层形式获得的。

15 实施例 9

将烧结的氮化镓颗粒形式的 3.0 克量的氮化镓放入 35.6 立方厘米容量的高压釜 (1) 的溶解区域 13 中 (参阅图 9)。在此高压釜的结晶区域 (14) 中, 放置通过 HVPE 方法获得的氮化镓晶种, 其具有 120 微米的厚度且表面积为 2.2 平方厘米。然后, 于高压釜中添加 2.3 克 4N 纯度的金属钾。接着, 于高压釜 (1) 中充填 15.9 克氨 (5N), 密闭, 放入一组炉子 (4) 中, 并加热至 250°C 的温度, 以部分溶解此经烧结的 GaN 颗粒, 并获得含有可溶形式镓的初步饱和的超临界溶液。两天后, 使结晶区域 (14) 的温度增加至 500°C, 同时使溶解区域 (13) 的温度降至 420°C, 并将高压釜 (1) 保持在此等条件下, 再历经 20 天 (参阅图 12)。由于此方法的结果, 故发生物质在溶解区域 (13) 中的部分溶解, 及氮化镓生长于结晶区域 (14) 中的氮化镓晶种上。具有总厚度 500 微米的氮化镓结晶体, 是以两面单晶层形式获得的。

实施例 10

30 将通过 HVPE 方法制成的平均厚度 120 微米的 0.5 克量氮化镓板,

放入 35.6 立方厘米容量的高压高压釜 1 的溶解区域 (13) 中。在此高压釜的结晶区域 (14) 中, 放置通过 HVPE 方法获得的三颗氮化镓晶种。此晶种具有约 120 微米的厚度且总表面积为 1.5 平方厘米。然后, 于高压釜中添加 0.41 克 3N 纯度的金属锂。接着, 于高压釜 (1) 中充填 14.4 克氨 (5N), 密闭, 放入一组炉子 (4) 中, 并加热以致使结晶区域 (14) 的温度增加至 550°C, 并使溶解区域 (13) 的温度增加至 450°C。所形成的压力为约 2.6 千巴。将高压釜 (1) 保持在此等条件下, 再历经 8 天 (参阅图 13)。由于此方法的结果, 故发生物质在溶解区域 (13) 中的部分溶解, 及氮化镓生长于结晶区域 (14) 中的氮化镓晶种上。所形成的氮化镓晶体具有 40 微米的厚度, 且呈两面单晶层形式。

实施例 11

将通过 HVPE 方法制成的平均厚度约 120 微米的 0.5 克量氮化镓, 置于 35.6 立方厘米容量的高压高压釜 (1) 的溶解区域 (13) 中。在此高压釜的结晶区域 (14) 中, 放置通过 HVPE 方法获得的三颗氮化镓晶种。此晶种具有 120 微米的厚度, 且总表面积为 1.5 平方厘米。然后, 于高压釜中添加 0.071 克 6N 纯度的金属镓与 14 克 3N 纯度的金属钠。接着, 于高压釜 (1) 中充填 14.5 克氨 (5N), 密闭, 放入一组炉子 (4) 中, 并加热至温度 200°C。1 天后-于此段期间内金属镓溶解于超临界溶液中-将高压釜 (1) 加热, 以致使结晶区域中的温度增加至 500°C, 同时使溶解区域中的温度增加至 400°C。所形成的压力为约 2.3 千巴。将高压釜 (1) 保持在此等条件下, 再历经 8 天 (参阅图 14)。由于此方法的结果, 故发生物质在溶解区域 (13) 中的部分溶解, 及氮化镓生长于结晶区域 (14) 中的氮化镓晶种上。所形成的氮化镓晶体, 是以具有总厚度 400 微米的两面单晶层形式获得的。

实施例 12

将通过 HVPE 方法制成的平均厚度约 120 微米的 0.5 克量氮化镓, 置于 35.6 立方厘米容量的高压高压釜 (1) 的溶解区域 (13) 中。在此高压釜的结晶区域 (14) 中, 放置通过 HVPE 方法获得的三颗氮化镓晶

种。此晶种具有 120 微米的厚度且总表面积为 1.5 平方厘米。然后，于高压釜中添加 0.20 克氮化镓与 1.4 克 3N 纯度的金属钠。接着，于高压釜 (1) 中充填 14.6 克氨 (5N)，密闭，放入一组炉子 (4) 中，并加热至温度 200℃。1 天后-于此段期间内氮化镓溶解于超临界溶液中-将高压釜 (1) 加热，以致使结晶区域中的温度增加至 500℃，同时使溶解区域中的温度增加至 400℃。所形成的压力为约 2.3 千巴。将高压釜 (1) 保持在此等条件下，再历经 8 天 (亦参阅图 14)。由于此方法的结果，故发生物质在溶解区域 (13) 中的部分溶解，及氮化镓生长于结晶区域 (14) 中的氮化镓晶种上。所形成的氮化镓结晶体呈两面单晶层形式，具有 490 微米的总厚度。

实施例 13

将一个坩埚置于上文所提及的具有体积为 10.9 立方厘米的高压高压釜中。此坩埚含有 0.3 克原料，其为 6N 纯度的金属镓形式。亦将全部通过 HVPE 方法获得的厚度约 0.5 毫米且总质量 0.2 克的三颗氮化镓晶种，悬浮于高压釜中。再者，将 0.5 克 3N 纯度的金属钠置于高压釜中；于高压釜中充填 5.9 克氨，然后密闭。将此高压釜放入炉子中，并加热至 200℃ 的温度，其中压力为约 2.5 千巴。1 天后，使温度增加至 500℃，同时使压力增加至高达 5 千巴，并将高压釜保持在此等条件下，再历经 2 天 (图 16)。由于此方法的结果，故原料完全溶解，且氮化镓的结晶化作用发生于晶种上。氮化镓的两面过度生长单晶层的平均厚度为约 0.14 毫米。在镓末端侧，得自 (0002) 平面的 X-射线摆动曲线的 FWHM 为 43 反正割，而在氮末端侧为 927 反正割。

单晶性氮化镓层像在所有其它实施例中一样具有纤锌矿结构。

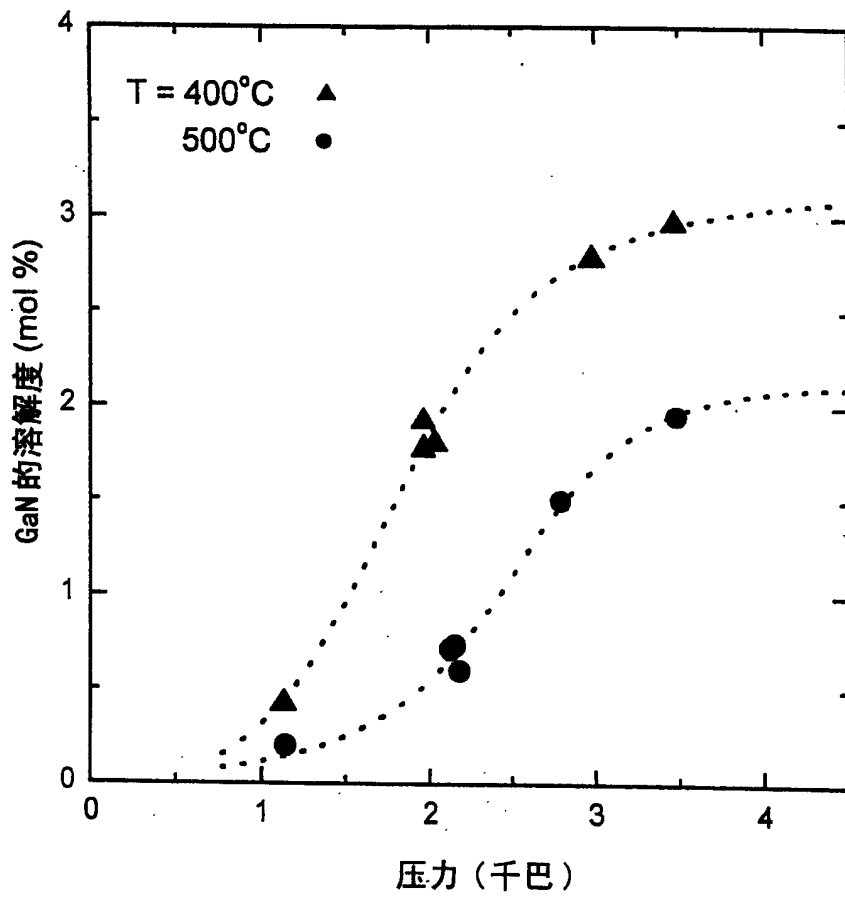


图 1

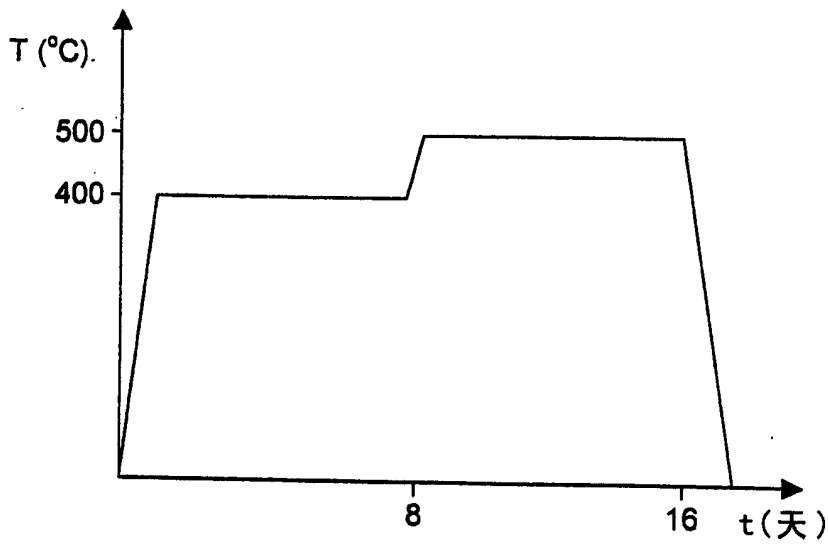


图 2

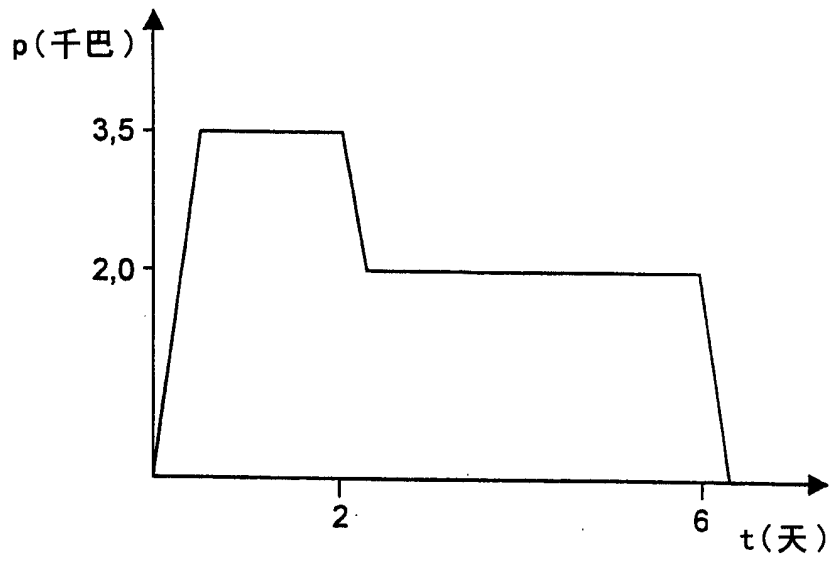


图 3

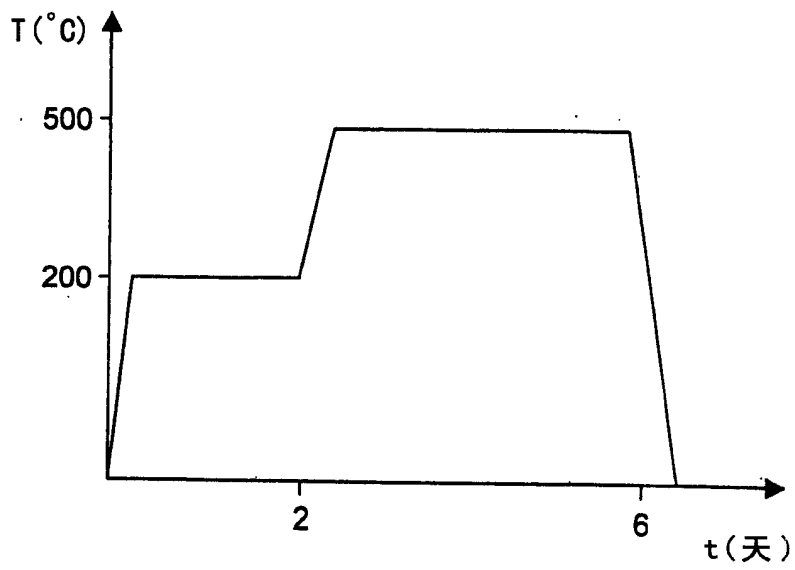


图 4

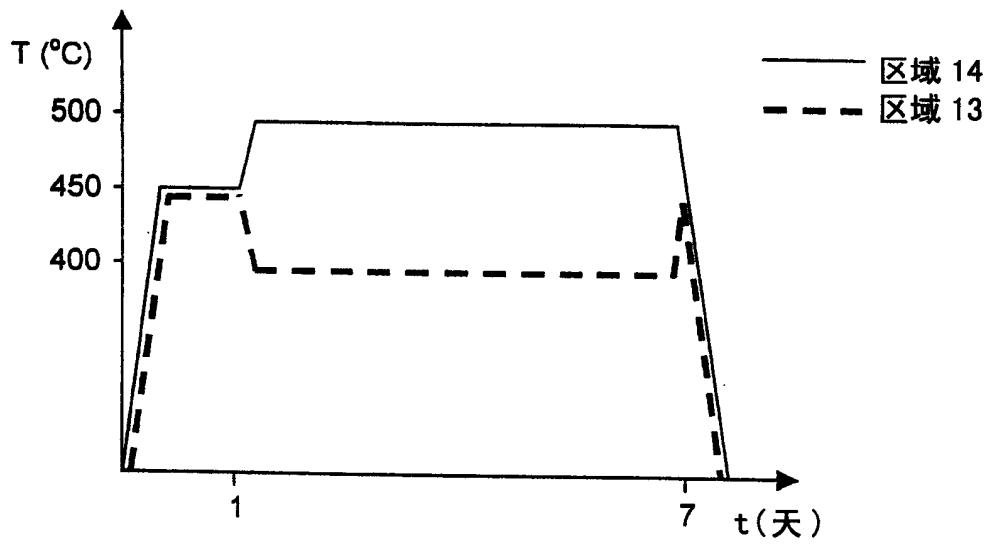


图 5

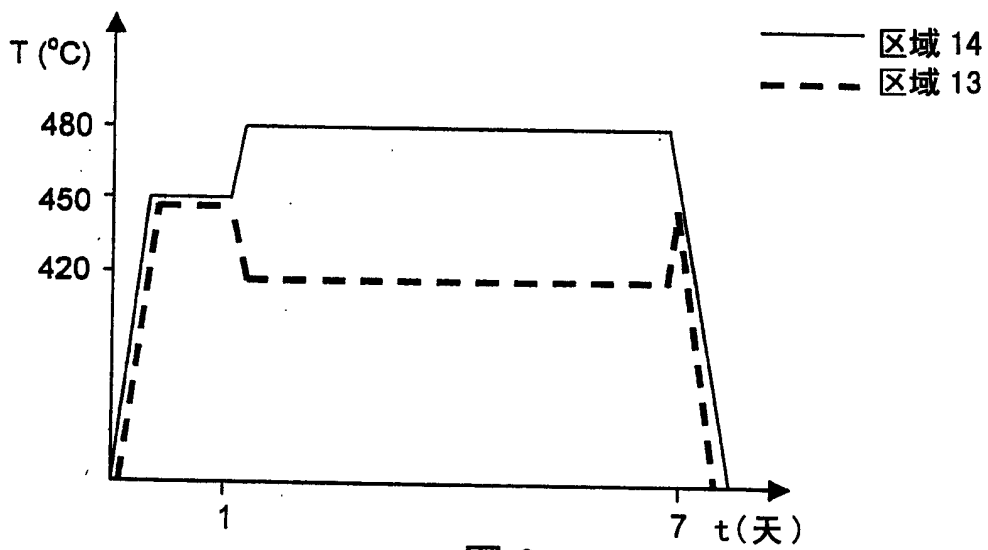


图 6

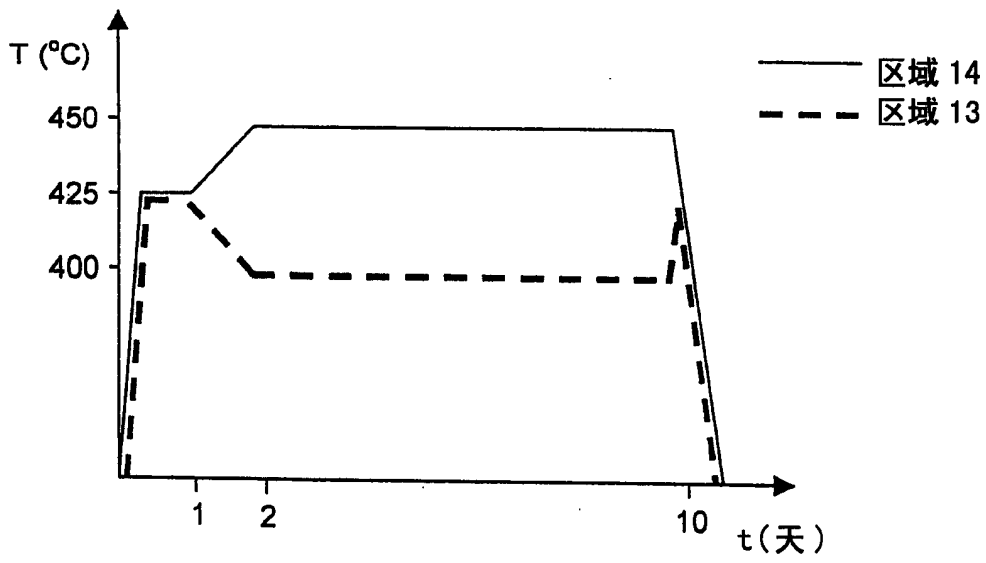


图 7

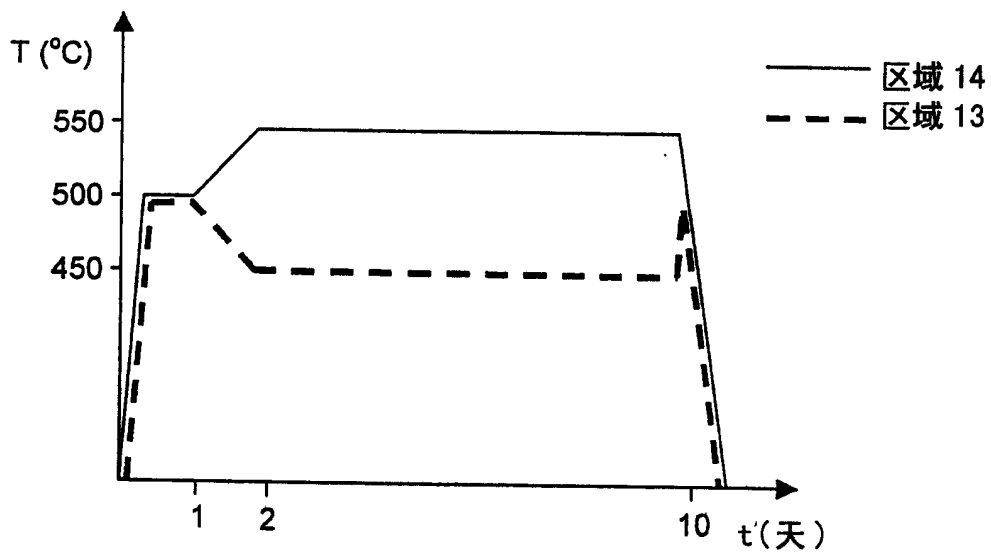


图 8

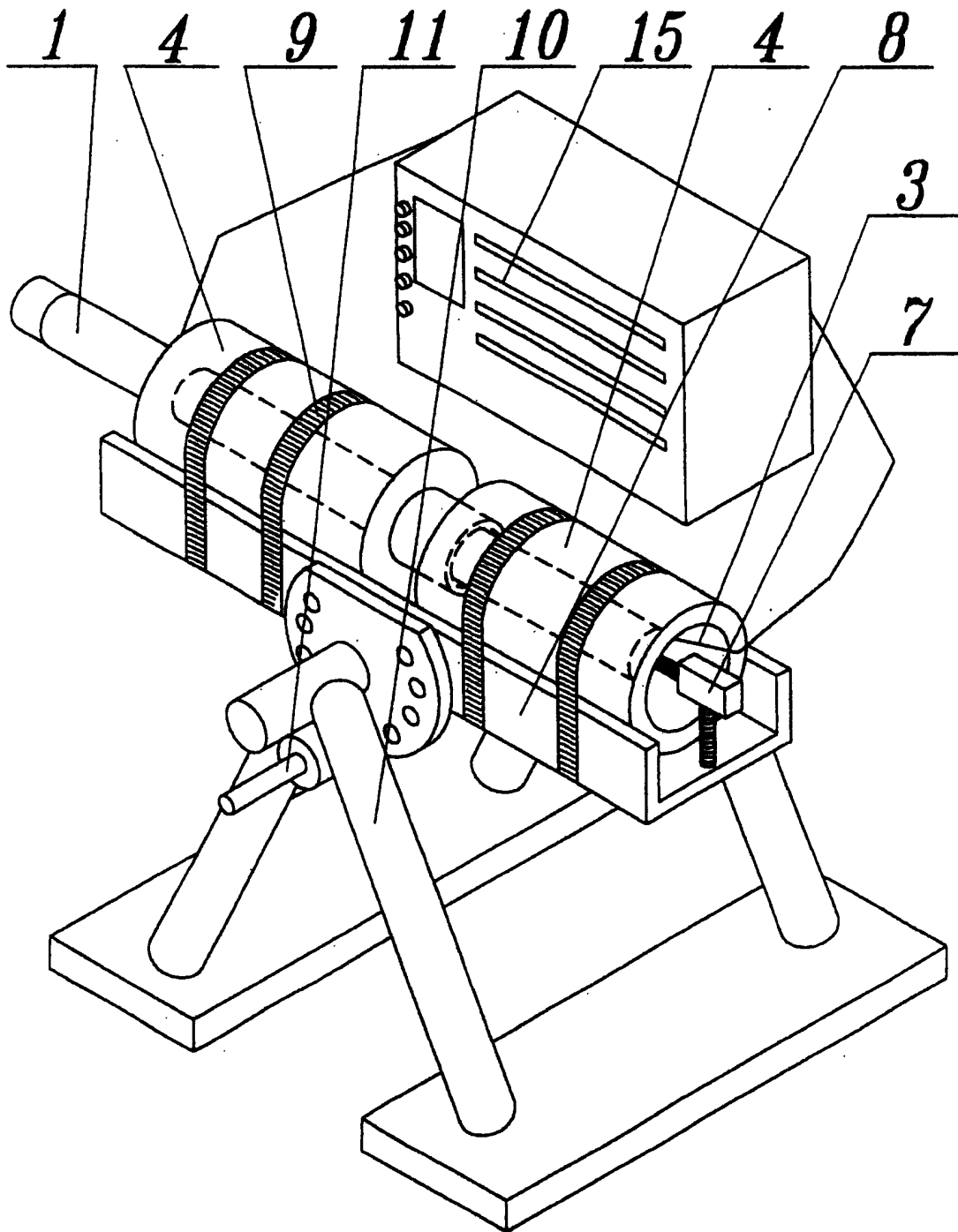


图 10

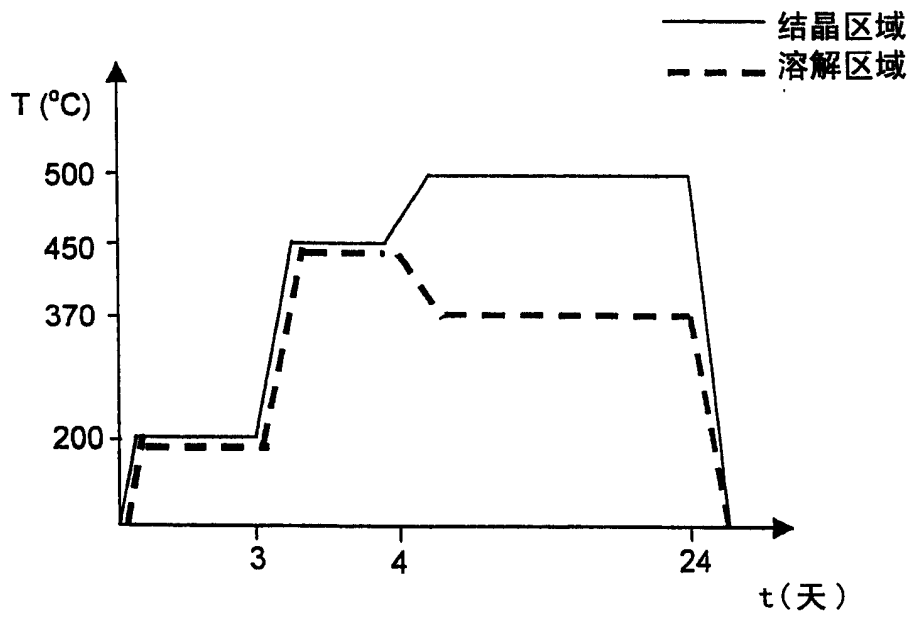


图 11

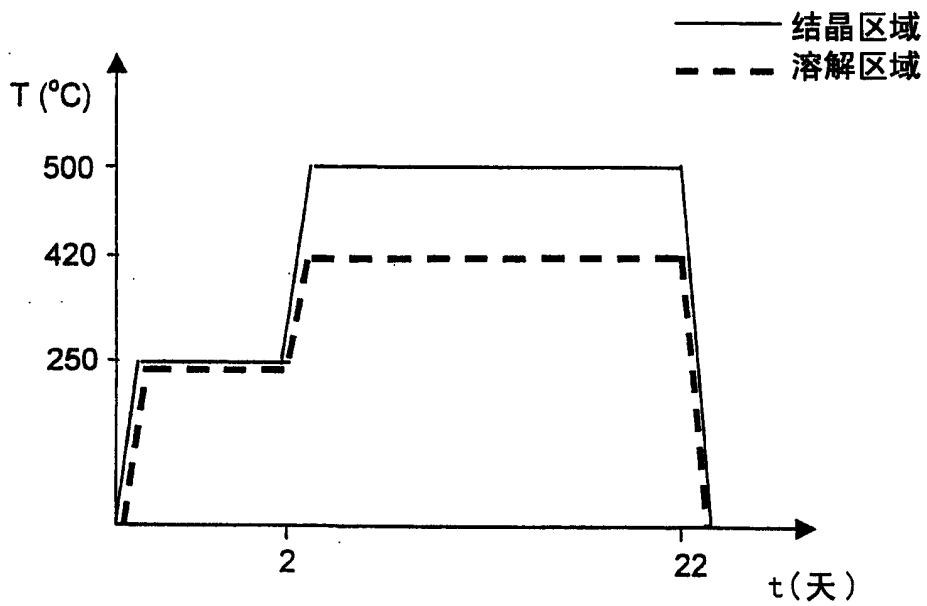


图 12

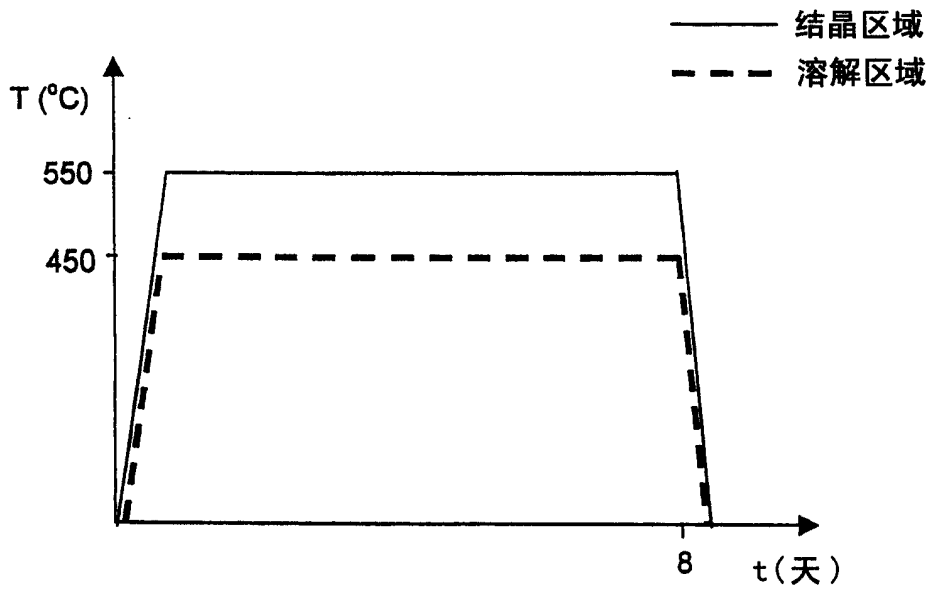


图 13

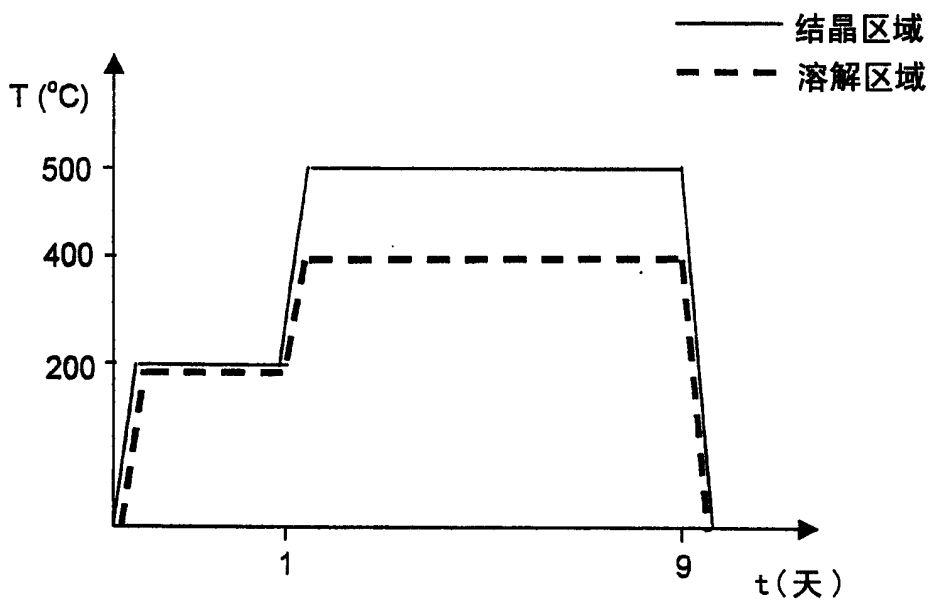


图 14

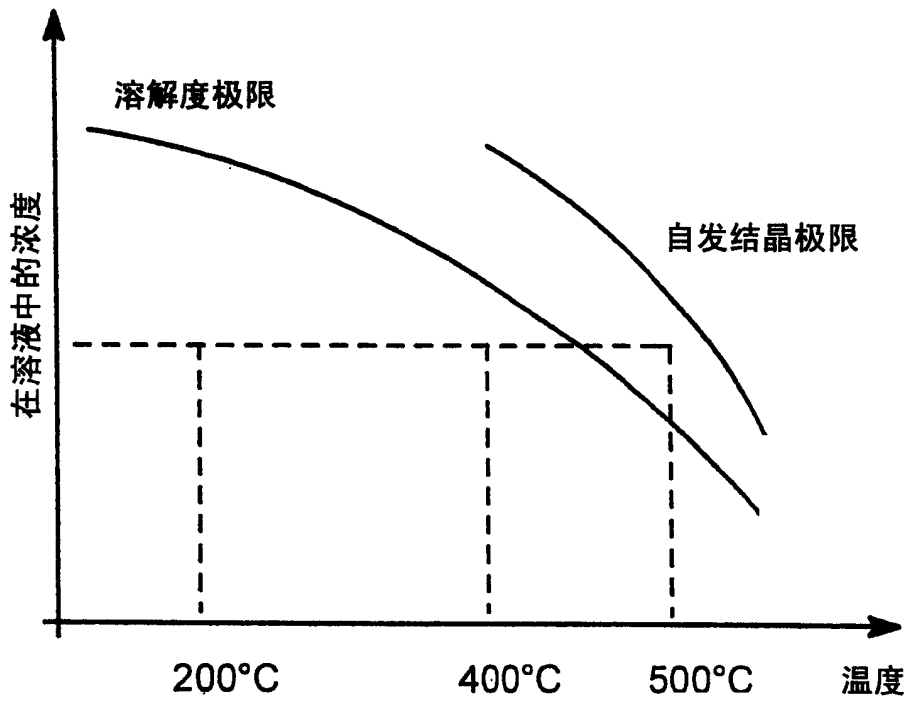


图 15

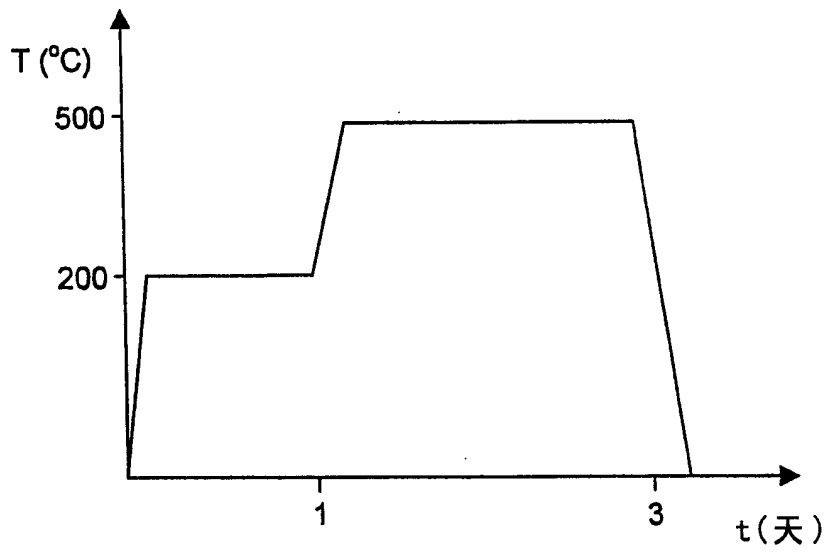


图 16