

文章编号: 1002-1175(2005)05-0536-09

综 述

氮化镓基材料的合成研究进展

彭必先¹ 钱海生² 岳 军² 陈丽娟¹ 王崇臣³ 张丽娟³

(1 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101; 2 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026;

3 北京化工大学理学院应用化学系, 北京 100029)

(2003 年 6 月 17 日收稿; 2005 年 1 月 20 日收修改稿)

Peng BX, Qian HS, Yue J, *et al.* The research progress in synthesis and application of gallium nitride-based materials. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2005, 22(5): 536 ~ 544

摘 要 氮化镓是直接带隙半导体材料, 在室温下有很宽的带隙(3.39eV). 它在光电子器件如蓝光、紫外、紫光等光发射二极管和激光二极管方面有着重要的应用. 本文系统介绍了氮化镓的各种制备方法, 对其结构和性能关系的研究, 揭示了它在半导体领域广泛且重要的应用前景.

关键词 氮化镓, 半导体, 制备方法, 应用

中图分类号 TN304

1 引言

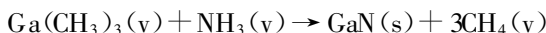
氮化镓(Gallium nitride)基材料是指元素周期表中 IIIA 族的 Al、Ga、In 元素与 V-A 族氮元素形成的一类化合物, 它是直接带隙半导体, 在室温下有很宽的带隙^[1~3]. 20 世纪 30 年代氮化镓粉末就被制备出来了; 20 世纪 60 年代用氢化物气相外延(HVPE)工艺实现了氮化镓材料的外延生长, 这些对最初的物理性能的研究起到了积极的作用. 但是这种方法不能制备出低阻 p 型材料, 这导致了对氮化镓制备新方法和工艺的探索, MOCVD 还有其他的一些方法包括 MBE 也应运而生.

氮化镓基材料在从蓝光到紫外的光发射二极管的制造和应用上, 已经显示了巨大的应用价值. 在一些高温高功率电子器件上也有着潜在的应用价值. 随着氮化镓基材料的兴起, 半导体科学进入一个全新时代. 本文拟对氮化镓基材料的制备、结构与功能的关系进行总结.

2 氮化镓的制备方法

2.1 金属有机物气相外延(MOVPE)

MOVPE(有时也称为 MOCVD)是以物质从气相向固相转移为主的外延生长过程^[4~11]. 含外延膜成分的气体被气相输运到加热衬底或外延表面上, 通过气体分子热分解、扩散以及在衬底附近或外延的表面上的化学反应, 并按一定的晶体结构排列形成外延膜或者沉积层. 这些金属有机物通常使用的是三甲基镓(TMg)、三乙基镓(TEG)、三甲基铝(TMA)或三甲基铟(TMI), 氮源一般采用 NH₃, 载气一般使用 N₂ 或(和)H₂, 在一定的温度下就可以制备出氮化镓外延膜, 如三甲基镓与氨气的反应



但是采用不同的反应条件如采用不同的衬底、载气比例、以及光^[8,9]、等离子体^[6,10]辅助加热等外延

方向方法得到的氮化镓的结构和质量不同。

2.2 分子束外延(MBE)

MBE 技术是真空外延技术,在真空中,构成外延膜的一种或多种原子,以原子、原子束或分子束形式像流星雨般地落到衬底或外延面上,其中的一部分经过物理—化学过程,在该面上按一定的结构有序排列,形成晶体薄膜。镓、铝或镓分子束是通过在真空中加热和蒸发这些 IIIA 族元素形成的,而 V 族氮分子束则有不同的形成方式。直接采用氮气作为氮源的分子束外延,被称为 GSMBE 或 RMBE(气源分子束外延)^[12]。采用氮气等离子体作为氮源的,有 RF-MBE(射频等离子体辅助分子束外延)和 ERC-MBE(电子回旋共振等离子体辅助分子束外延)两种。

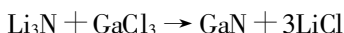
2.3 氢化物气相外延(HVPE)

该方法是在金属镓上流过 HCl,形成 GaCl 蒸气,当它流到下游,在衬底或外延面与 NH₃ 反应,沉积形成 GaN。该方法的生长速度相当高(可达 100 $\mu\text{m/h}$),可生长很厚的膜,从而减少衬底与外延膜的热失配和晶格失配对外延材料性质的影响^[13-19]。Maruska^[17]等随后表明可以在 HCl 气流中同时蒸发掺杂剂 Zn 或 Mg 实现 p 型掺杂。

该技术主要有两项应用:其一,用来制作氮化镓基材料和同质外延用的衬底材料,例如用 HVPE 技术在 100 μm 厚的 SiC 衬底外延 200 μm 厚的 GaN,然后用反应离子刻蚀技术除去 SiC 衬底,形成自由状态的氮化镓衬底;另一项应用是所谓的 ELOG(epitaxially laterally overgrown GaN)衬底。这种衬底典型的做法是用 MOVPE 技术在 *c* 面蓝宝石上外延一层非晶 SiO₂,然后刻出一排沿<1100>方向的长条窗口,在上面用 HVPE 技术外延一层相当厚(几十微米)的氮化镓,窗口处的氮化镓成为子晶,在非晶 SiO₂ 上不发生外延,但当外延氮化镓的厚度足够厚的时候,窗口区氮化镓的横向外延将覆盖 SiO₂。在 SiO₂ 掩膜区上方的氮化镓的位错密度可以降低几个数量级。类似的还有悬挂外延 GaN(pendepitaxy GaN, PE-GaN),利用 GaN 的横向外延减少位错密度,只是不使用 SiO₂ 作掩膜,用的是分开 GaN 条的深槽。

2.4 溶液热反应

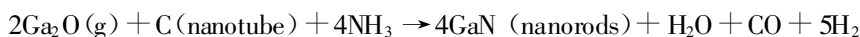
在苯作为溶剂的条件下, Li₃N 和 GaCl₃ 于 280 $^{\circ}\text{C}$ 在一定的压强下,制备出尺寸为 30nm 左右的氮化镓粉末^[18]。反应温度大大低于传统方法,产率达到 80%,反应的方程式可以表示为



反应是在银垫圈的 50mL 不锈钢高压釜里进行的,一定量 GaCl₃ 的苯溶液以及 Li₃N 粉末、苯加到整个高压锅的 3/4 左右,通氩气赶走溶解在溶液中的空气,高压釜温度维持在 280 $^{\circ}\text{C}$ 6~12h,然后冷却到室温,得到灰白色的沉淀。LiCl 可以用乙二醇洗掉,最后的产品在 100 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥器中干燥 2h,经过 X 射线的粉末衍射花样显示产品主要是具有六方相的氮化镓,同时有很小部分岩盐结构的氮化镓。这种岩盐结构的氮化镓以前只有在高压下(37kMPa)才能合成。

2.5 碳纳米管限制反应

Han WQ 等^[19]通过碳纳米管的限制反应在世界上首次制备氮化镓的纳米棒, Ga₂O 的蒸气与氮气在碳纳米管存在的条件下反应生成纤锌矿结构的氮化镓纳米棒,直径 4~50nm,长度可以达到 25 μm 。发生的化学反应可以表示为

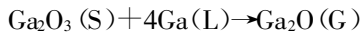


在制备晶状的 GaN 纳米棒时, Ga 和 Ga₂O₃ 的粉末混合物作为 Ga₂O 的起始物质,在 900 $^{\circ}\text{C}$ 时粉末混合物的上方 Ga₂O 的蒸气压大约为 133.3Pa。通过化学沉积的方法,用过渡金属催化降解乙烯和氢气可以获得相当纯的直径大约为 15nm 的多壁碳纳米管。反应是在传统的水平放置的石英管熔炉里, Ga 和 Ga₂O₃ 的摩尔比为 4:1,实验的装置见参考文献[19]。

2.6 氧化铝模板法

自从 Han WQ 等^[19]通过碳纳米管作为模板制备出氮化镓的纳米棒后, Cheng、Zhang 等^[20,21]利用氧化

铝模板制备氮化镓纳米线. 合成的装置, 是在管式炉中部放置一刚玉坩埚, 其中放置摩尔比为 4:1 的金属镓细块与 Ga_2O_3 粉末, 在其上放置一个多孔的 Mo 网, 在 Mo 网上放置通孔的阳极化氧化铝模板. 经机械泵抽真空后通入 NH_3 , 经多次抽排, 使炉内只存纯净的 NH_3 , 然后加热使炉内保持在 1000°C , NH_3 气流量稳定在 300mL min , 这时炉内发生如下反应



得到的是纤锌矿结构的纳米线. Duan XF 和 C. Lieber CM 等^[22] 用激光辅助催化生长的方法也得到了单晶纤锌矿结构的氮化镓纳米线; Chia-Chun Chen 等^[23] 由气液固晶体生长机制 (VLS), 在多晶的铜粉作为催化剂的条件下, 用硅片或者石英片作为基体, 金属镓在氨气作为载气的条件下加热, 在 910°C 反应 12h, 制备出大量的立方纤锌矿结构的氮化镓纳米线; 类似的还有文献[23, 24, 25]; Zhang LD 等^[26] 利用物理蒸发氮化镓粉末的方法得到了纤锌矿结构的氮化镓纳米线; Jian J 和 Chen X 等^[27] 利用球磨 Ga_2O_3 粉末的方法也可以得到纤锌矿结构的氮化镓.

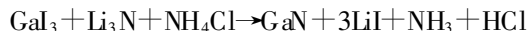
2.7 金属镓存在下的直接反应

波兰科学家在高温 (1600°C) 高压 ($1.5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ 标准大气压) 下采用金属镓与氮气直接合成了氮化镓体单晶材料^[1], Argoitia A 等^[28] 在低压下通过液态的镓和在低压下通过电子回旋加速器共振等离子体 (electron-cyclotron resonance plasma) 氮气获得的氮原子直接反应制备多晶的氮化镓薄膜. 更多的情况下, 使用的是镓的氧化物^[29]、卤化物或者是金属镓^[30] 和氨气. Lan Y 等^[31] 在用金属锂作为矿化剂直接高温下反应相当长的一段时间之后得到氮化镓的产物, 金属锂和镓摩尔比 1:1. 与液氨混合, 在无片基存在下的高压釜里在 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ 反应 4d, 反应时的压强可以达到 2000 个标准大气压, 可以得到氮化镓晶体, 尺寸从微米到毫米. 在真空的沉积室中使用液态镓作为靶子, 衬底是蓝宝石 (0001), ArF 作为激光器的激发物激发氨气, 得到的是立方与六方混合的氮化镓晶体, 只有在使用 AlN 缓冲层后才能得到纯的立方的氮化镓单晶^[32].

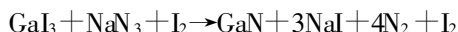
2.8 固态的复分解反应

在固态的复分解反应里, 许多科学家采用了不同的镓源和氮源, 由于这个反应是放热反应, 为了降低反应的温度, 试用了不同惰性的盐作为散热剂和反应稀释剂.

Wallace C 等^[33, 34] 在无需外部加热和氮源的情况下, 用固态的反应前体碘化镓、氮化锂和氯化铵 (作为冷源和反应物的稀释剂) 按照一定的摩尔比, 实验验证在碘化镓、氮化锂和氯化铵的摩尔比为 1:2:3 的条件下得到的氮化镓是结晶比较好的, 反应可以表示为



反应物按照 1:2:3 摩尔比混合放在钢的反应器模拟的爆炸量热器里, 通过镍铬合金高抗热的导线去引发反应. 反应得到 GaN 的产率比较低, 只有 25%. Hu JQ 等^[35] 用 NaN_3 代替 Li_3N , 采用碘 (I_2) 作为 GaI_3 和 NaN_3 固态的复分解反应的冷源和反应稀释剂, 在这个过程中反应在 380°C 的高压釜里进行, 得到暗绿的 GaN 粉末, 反应如下表示



作者也讨论了不同的摩尔比配方, 得到的氮化镓产物的结晶最佳的摩尔比是 $\text{GaI}_3:\text{NaN}_3:\text{I}_2 = 1:4.5:1$, 作者还对反应的路线进行了讨论.

2.9 热降解方法

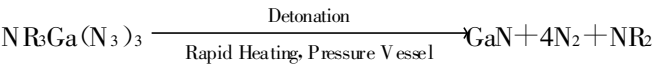
通过先合成氮化镓的反应前体如 $\{\text{Ga}(\text{NH})_3\}_\text{N}$ 、 $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ 、 $[\text{H}_2\text{GaN}_3]$ 、 $[\text{H}(\text{Cl})\text{GaN}_3]$ 等, 然后在较低的温度下 ($400 \sim 500^\circ\text{C}$) 真空或者在氨气流的作用下, 可以制备出不同比例的立方和六方结构的氮化镓结构^[36~39].

2.10 引爆化学的方法 (Detonation Chemistry)

一般, 合成高质量的不需依靠支撑物的纳米晶体, 需要快速的成核, 快速的中止生长, 有效的退火和

合适的表面钝化以防止聚集. Frank A^[40] 等通过快速加热压力容器爆炸镓的叠氮化合物[NR₃Ga(N₃)₃] 的方法合成了氮化镓. 通过这种方法可以选择性合成 2~3000nm 尺寸大小的纳米晶体, 其中 20~200nm 晶体的尺寸分布比较宽.

反应是通过电弧放电进行的, 反应体系瞬间达到高温高压, 就好像爆炸一样. 该方法有利于实现 Ga 和 N 分子水平的混合, 反应可以表示为



2.11 反应离子化簇团束技术(Reaction ionized cluster beam technique)

反应离子化簇团束技术是在簇团束技术沉积薄膜的思想基础上, 加入了反应气体, 反应气体同时经过离子化器离子化, 这样在衬底上主要就是固体的原子或离子与气体的离子化合合成膜^[41]. 经过 X 射线光电子能谱(其中 X 射线用的是 Al K α 线, 能量为 1486.6eV), TEM 和 SEM 对样品的结构和形貌进行了观察和分析, 证明在 Si(111)衬底上用反应离子化簇团束技术所制备的氮化镓薄膜是多晶纤锌矿结构. 在薄膜中还发现有少量 Ga₂O₃ 存在.

2.12 其他

用气溶胶的气相合成的方法^[42], 也可以制备纳米的氮化镓, 但是反应产物中存在相当含量的镓的氧化物. 产物最好再进行第二步反应, 也就是将产物在高温氨气流中在铝坩埚里加热, 得到的产物比较纯; Chu S 等利用 HWE(hot wall epitaxy)system 或 modified HWE system^[43, 44] 来合成具有低载体密度的氮化镓薄膜; Ho AHP 等^[45] 利用 PII(plasma immersion ion implantation)等离子式离子注入和快速的热退火合成氮化镓及其相关的化合物.

2.13 主要方法的评述

传统的有直接的方法制备出多晶的氮化镓, 包括加热金属镓的氧化物、卤化物或者金属镓在高温下(>750K)反应相当长的一段时间, 这种方法得到的氮化镓纯度不高, 结晶效果不好; 还有一些新方法如溶液热反应方法或者固态的复分解反应; 制备出像[H₂GaN₃]_n, [H(Cl)GaN₃]_n 等一些含镓氮键的制备氮化镓的母体, 这些母体可以在较低温度下热降解, 生成氮化镓; 还有运用反应离子化簇团束技术在低衬底温度下制备出多晶的氮化镓薄膜. 现在比较流行的是金属有机气体气相外延、分子束外延、氢化物气相外延. 表 1 对这三种方法的外延机制、适用范围和优缺点进行了概括.

表 1 制备 GaN 的几种主要方法、监测系统及应用范围的比较

方法	外延过程	评 述
金属有机物气相外延	气体或者固体分子高温热裂解, 生成团簇, 藉载气流动扩散到基片上, 在催化剂作用下(若有)排列、反应、生长、沉积.	(1)整个过程比较复杂, 能旋转; (2)可用激光监测系统(激光干涉光)来实时地监测表面的状况; (3)影响反应速度的因素比较多(加料、载气以及催化剂等)反应速度比 MBE 慢 (4)大生产用此法来生产光电子器件产品, 如激光二极管和发光管(LED); (5)反应温度较高, 一般在 1050℃; (6)原材料消耗大.
分子束外延	在真空中以原子束或分子束像流星雨似的溅落到衬底或外延面, 其中的一部分经过物理—化学过程, 在该面上按一定的结构有序排列, 形成晶体薄膜.	(1)生长反应过程简单; (2)可以用反射式高能电子衍射(RHEED)装置小角度(1°~2°)实时表征或监测生长表面的结构、成分及生长条件, 生长的温度较低; (3)没有气相外延中与气流有关的材料不均匀问题 (4)也有利于 GaN 的亚稳态的生长, 有利于制造激光器 (5)当前, 还用此法制备电子器件, 如: 晶体管和长波长、短波长和紫外光探测器.
氢化物气相外延	在金属镓上流过 HCl 形成 GaCl 蒸气, 当它流到下游, 在衬底或外延面与 NH ₃ 反应, 沉积形成 GaN.	(1)生长速率很高, 可达 100 μ m/h. 可长成很厚的膜, 从而减少来自衬底的热失配与晶格失配对材料性质的影响; (2)国际上长寿命的激光器是用这种方法制作的; (3)若用监测系统, 则基本上与 MOVPE 相同(激光干涉光谱法).

3 氮化镓的结构与性能的关系

3.1 氮化镓自身

氮化镓中主要是共价键, 由于氮和镓两种组分在电负性上的明显差别, 在该化合物中存在相当大的离子成分, 它决定了各结构的稳定性. 氮化镓可以结晶成三种结构: (1)纤锌矿(α 相); (2)闪锌矿(β 相); (3)岩盐矿. 纤锌矿结构是由两套六方密堆积结构沿 c 轴方向平移 $5c/8$ 套构而成; 闪锌矿结构则由两套面心立方结构沿对角线方向平移 $1/4$ 对角线长度套构而成的; 岩盐矿结构就是金刚石结构. 纤锌矿、闪锌矿两种结构类似, 每个镓原子与 4 个氮原子成键. 在通常的条件下, 热力学稳定的是纤锌矿结构, 而闪锌矿结构是亚稳态, 只有在衬底上异质外延材料才是稳定的. 立方相的氮化镓比六方相的氮化镓容易清洗, 具有低的声子散射, 更高的电子、空穴流动性, 所以具有更加优越的电子性能. 制备条件的不同往往导致产物结构和性质的差异. Fu Y 等^[5] 用 MOCVD 方法制备立方相的氮化镓薄膜, SEM 显示高温生长的氮化镓表面不会比低温生长的样品表面有更多的缺陷; ω 扫描的双晶 XRD 显示, 不同温度生长的样品的峰值都在 20°C 左右, 在较高温度 900°C 生长的氮化镓, 具有较窄的 (002) 峰, 半高宽为 $21'$; 高温 900°C 下生长的样品光致发光的 FWHM (半峰宽) 比低温下生长的样品的要小, 高温对于形成立方相的样品特别有利.

3.2 GaN 家族

氮化镓基材料是宽禁带隙材料, 晶胞常数、原子间间距 (Ga-N , Al-N) 等随着合金组分的改变呈单调性变化^[46] (见表 2), 其禁带宽度可以从 InN 的 1.9eV 连续变化到 GaN 的 3.4eV , 再从 GaN 的 3.4eV 变化到 AlN 的 6.2eV ^[47] (见表 3), 这相当于囊括了整个可见光及远紫外光的范围, 实际上还没有一种其他的材料体系具有如此宽阔的连续可调的直接带隙, 因此有人把氮化镓基材料体系称为半导体材料的华丽家族. 它的组成, 结构与发光特性之间的关系, 令半导体电子学以及光电子器件产品进入了一个崭新的时代, 并影响和带动着其他相关工业的发展. 例如: 短波长或紫外光激光管, 意味着光可以聚焦更加锐小, 以增加光盘的存储密度. 使用 AlGaAs 激光器 (780nm) CD 盘的容量为 650MB , 基于 AlGaInP 的半导体激光器 (650nm 或 635nm) 的 DVD 光盘具有大约 4.7MB , 当使用进入蓝—紫光波段的激光器的容量可以达到 15GB ; 与 CD-R 相对应的功能性染料则从三酞菁 (780nm , CD-R 染料), 过渡到一酞菁 (650nm , DVD-R 染料), 最近几年在不断地向单甲川甚至零甲川染料过渡^[48, 49].

表 2 GaN 和 AlN 中心阳离子周围的原子数目
和原子间间距 ($\text{Ga-N}/\text{Al-N}$)

元素	数目	GaN		AlN	
		距离 (\AA)	平均距离 (\AA)	距离 (\AA)	平均距离 (\AA)
N	1	1.955	1.950	1.903	1.894
N	3	1.948		1.890	
阳离子	6	3.189	3.184	3.112	3.092
阳离子	6	3.180		3.071	
N	1	3.230		3.079	
N	6	3.740	3.739	3.648	3.646
N	3	3.737		3.641	

表 3 纤锌矿结构的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ 的室温
和 7K 时的有效带隙 $E_{4.8}$

Al 的含量	$E_{4.8}$ (300K)	$E_{4.8}$ (7K)
X	(eV)	(eV)
0.00	3.42	3.48
0.11	3.64	3.70
0.20	3.89	3.95
0.38	4.16	4.22
0.50	4.43	4.50
0.65	4.73	4.79
0.79	5.21	5.27
0.86	5.50	5.55
1.00	6.13	6.19

3.3 多氮化镓

以上所述是 GaN 本身以及镓家族的二元体系 (Ga-Al , Ga-In 等) 构效关系的情况. 随着激光烧蚀 (Laser ablation) 以及飞行质谱仪的有效应用, 镓的多氮化物的新成员也不断地出现, 有 GaN_1 、 GaN_2 、 GaN_3 、 GaN_6 、 GaN_9 , 甚至还有 GaN_{12} . 当前主要的工作还是集中在对这些团簇的表征上, 而物性 (吸收边沿, X 射

线吸收精细结构, 热电及压电性质) 却还未进行过研究, 因此, 总结和评述多氮化镓的构效关系尚需待时日. 尽管这样, 我们似乎已经看到这个 GaN_n 的化合物, 经过结构上的稍加调变以及金属螯合程度的控制, 有望在金属团簇催化剂的前体的设计与制造上, 成为优良的候选者.

氮化镓基材料是室温下具有相当大带隙的材料, 而且具有很强的热电和压电效应, 所以该半导体材料在其他一些方面还有着广泛的应用.

(1) 半导体学 在半导体学上的应用主要是用氮化镓制作的异质结双极晶体管(HBT)和异质结场效应晶体管(HFET)^[50], 以及场发射晶体二极管^[51].

HBT: Pankove 等人在 1994 年报道了第一个 $\text{GaN}/6\text{H-SiC}$ HBT. 理论计算表明 $\text{GaN}/6\text{H-SiC}$ 价带偏移约为 $0.2 \sim 0.25\text{eV}$, 实验测试达 0.38eV . 无论怎样, 这样大的价带偏移对于 HBT 都非常有利(提高注入比). 另外 SiC 可以进行高浓度的 p 型掺杂(降低基区电阻) 又是间接带隙材料, 因此渴望 $\text{GaN}/6\text{H-SiC}$ HBT 有好的器件性能. $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ npn HBT 也已做出, 只是做全氮化物 npn HBT 的困难在于 p 型基区电阻及其接触电阻太高.

HFET: 有时也称调制掺杂 FET(MODFET)或高电子迁移率晶体管. 目前在蓝宝石上外延的 $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 的二维电子气(2DEG)材料的室温电子迁移率已达 $1500\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 在碳化硅衬底上外延的这种结构的室温电子迁移率达 $2000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 二维电子气的面密度在 $1 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 左右, AlGaIn 材料具有较大的压电效应, 即使 AlGaIn 层是非有意掺杂的, 在 AlGaIn 与 GaIn 界面也可能因极化引起高浓度的 2DEG.

(2) 光电器件 主要介绍氮化镓基材料做的发光管(LED)^[52]、激光器(LD)以及光电探测器^[53].

第一个基于 GaIn 的发光管 20 世纪 70 年代就研制成功了, 其结构为金属-半导体接触型器件, 在提高 GaIn 外延层质量和获得了高密度的 p 型 GaIn 之后, Amano 等首先实现了 GaIn pn 结蓝色发光管. 现在实际上已有用蓝色、绿色 InGaIn SQW 发光管和 GaAlAs 或 AlGaInP 红色发光管做成的户外大屏幕彩色显示屏和用 InGaIn 单量子阱绿色发光管做成的公交信号灯. 激光二极管: 第一个氮化镓基材料的激光二极管是 1995 年 12 月研制成功的电脉冲 GaIn-InGaIn 多量子阱(MQW)激光二极管探测器. 氮化镓基 UV 探测器有单层光电导型和光伏型器件. 光电导型探测器比较简单, 只使用一个单层的外延材料, 光伏型探测器工作无需偏压(低功耗)、阻抗高、暗电流低、响应快. 光导探测器是由表面带有指状电极的一个未掺杂或者轻掺杂的外延层构成, 在半导体中的光吸收产生电子空穴对, 电子空穴被偏压电场扫出来, 形成正比于光子流量的电流. 氮化镓基光伏型器件比光电导型探测器响应快得多, 可用 GaIn 或 AlGaIn 材料的肖特基或 p-n 结形成.

(3) 其他的应用 氮化镓基材料还可以用于制备高温、高功率及恶劣环境下工作的电子器件, 可以应用于核反应堆、航空航天、石油勘探、汽车引擎、电机, 可以作为高速及微波器件, 电荷耦合器件(CCD)及动态随机存取器(DRAM), 还可以做一些表面声波器件.

4 回顾与展望

本文对氮化镓基材料的合成方法、结构和性能之间的关系以及它们的应用进行了比较系统和全面的总结和评述. 从中可以看出氮化镓的发展历程有三个不同的里程碑的时期: 第一个里程碑的时期是大约从 20 世纪 30 年代到 60 年代中期. 各种各样的制备氮化镓的方法应运而生, 层出不穷, 特别是用氢化物气相外延方法实现了氮化镓的外延生长, 为进一步发展 MOVCD 创造了条件. 这个时期相对比较漫长, 发展也比较缓慢; 第二个里程碑的时期, 约从 1960 年到 1980 年前后. 氮化镓的晶体质量从根本上得到了改善. 氮化镓在自然界并不存在, 它又没有特别合适的衬底, 生产中所使用的 MOVPC 和 MBE 逐步地被配备有激光干涉光谱法和 HREED 方法的实时监控系統, 才确保了氮化镓的晶体质量空前进步; 第三个里程碑的时期是从 20 世纪 80 年代到 21 世纪初叶, 历时 20 年左右. 主要解决了氮化镓的掺杂问题. 氮化镓的禁带宽度较宽, 杂质的能级较深, 掺杂激发较困难, 重复性也较差. 然而系统深入的基础和应用基础研究, 尤其是 GaIn 自身的结构和性能之间的关系, 双组分的 GaIn-AlIn 和 GaIn-InIn 的组成与基材的晶胞常数与禁带宽度都呈现出规律性变化. GaIn 基材几乎囊括了所有的可见光与紫外光的范围, GaIn 基材

已经在电子器件和光电子器件中大显身手. 所有这些, 都代表了 GaN 基材研究发展的主流. 但是必须看到, MOVPE 虽然已经能生产出某些高质量的电子器件和光电子产品, 然而它的原料消耗很大(主要原料 Et_3Ga 比黄金还贵), 改进设备和工艺(含监控系统)还有很多工作可做. GaN 基材的结构和性能关系的研究工作刚刚开始, 热电与压电的基础研究还很少涉及. 在广度和深度上都还需要进一步的挖掘. 高温大功率及恶劣环境条件下(核反应堆, 航空航天)工作的电子器件和高性能的紫外光探测器还有待开发和完善. 氮化镓基材料的垂直腔面发射激光器, 分布反馈激光器等也还处于初创阶段. 目前在氮化镓基材料和器件的制备方面尚存在一些问题, 诸如:

(1) GaN 生长的质量 GaN 生长所用的基片一般为蓝宝石 Al_2O_3 、SiC、Si 和 GaAs. 由于 GaN 的晶格常数比较大, 上述 Al_2O_3 等基片的晶格常数又比较小, 因此二者不匹配. 一般在半导体材料生产中, 要求失配率要尽可能小($2\% \sim 4\%$), 但 GaN 与基片的失配率却很高, 高达 10% . 在这种失配率情况下, 就会产生应力, 应力释放就变成位错缺陷, 导致深能级的出现. 深能级的位置一般靠近禁带中部(靠近导带与价带的位置的能级一般为线能级). 深能级载流子运转时会使得电子器件(为探测器)的发光性能和激光器件(为 LED)的寿命缩短. 因为深能级载流子的运转, 器件的工作电流的阈值会越来越大, 阈值越大, 发热越多, 失效更快, 寿命变短. 失配率的问题还有待解决.

(2) GaN 的杂质浓度高(纯度低), 成品率低 GaN 在不掺杂的情况下, 自身为 N 型, 载流子浓度约为 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ mm}^{-3}$. 由于杂质多, 晶格完整性不好, 作为器件的成品率低. 一般半导体器件的成品率都要求 $80\% \sim 90\%$. GaN 的成品率远小于 $80\% \sim 90\%$. 若掺杂工艺改进, 载流子浓度可以为 10^{18} mm^{-3} (n 型); 若掺杂 Mg, 即可变成 p 型 10^{17} mm^{-3} .

(3) 没有解理方向 除了自己的晶格常数大, 造成了基底材料不匹配外, 本身的晶格完整性较差, 都会造成成品率低, GaN 本身没有解理方向(性), 也是破损率高的一个原因.

(4) 材料 器件的成本高, 影响某些应用, 如取代白炽灯照明等.

(5) InGaN/GaN 量子阱发光机理、氮化镓基材料热电和压电效应, InGaNaNs 材料等的研究与开发等方面的问题 氮化镓基器件的发展在显示、照明、信息存储、光探测、航空航天以及军事装备等诸多方面已经并将继续引起高新技术进步, 在这方面还有赖于半导体、激光、化学和光物理等领域的相互渗透与通力合作.

References

- [1] Sun DZ. Exotic family of semiconductor material—brief introduction to GaN based material. *Physica*, 2001, 30(7): 413 ~ 419 (in Chinese with English abstract)
- [2] Monemar B. Basic III-V nitride research—past, present and future. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 189/190: 1 ~ 7
- [3] Kumar MS, Ramasamy P, Kumar J. Structural studies on synthesized gallium nitride. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 211: 184 ~ 188
- [4] Ucar V, Lengauer W, Rafaja D. Preparation of thick GaN layers by chemical vapour deposition for contact reaction investigations. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9: 464 ~ 466
- [5] Fu Y, Sun YP. Growth of cubic GaN by MOCVD at high temperature. *Semiconductors*, 2002, 23(2): 120 ~ 123
- [6] Takashi T, Akihiro W, Susumu N, et al. Substrate nitridation effect and low temperature growth of GaN on sapphire (0001) by plasma-excited organometallic vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 183: 62 ~ 68
- [7] Zhang GuoY, Yang ZJ, Tong YZ, et al. P-type GaN directly growth by low pressure metalorganic vapor phase epitaxy. *Chinese Physical Letters*, 1997, 14(8): 637 ~ 640
- [8] Zhou YG, Shen B, Zhang R, et al. Preparation of AlGaIn/GaN heterostructures on sapphire using light radiation heating Metal-organic vapor deposition at low pressure. *Chinese Physical Letters*, 2000, 17(8): 617 ~ 618
- [9] Zhou YG, Shen B, Chen ZZ, et al. Preparation of GaN on sapphire using light radiation heating Metal-organic vapor deposition. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(2): 147 ~ 151 (in Chinese with English abstract)
- [10] Tokuda T, Wakahara A, Noda S, et al. Plasma-excited organometallic vapor phase epitaxy of GaN on (0001) sapphire. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 173: 237 ~ 243
- [11] Scholz F, Off J, Solmer A, et al. MOCVP of GaInN heterostructures and quantum wells. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 189/190: 8 ~ 12
- [12] Sun DZ, Wang XL, Wang JX. Preparation of high quality GaN by GSM BE. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(7): 723 ~ 725 (in Chinese)

with English abstract)

- [13] Akira S, Akitaka K. Microstructure of GaN films on GaAs (100) substrates grown by hydride vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 183: 49 ~ 61
- [14] Kersaku M, Takuji O. Preparation of large freestanding GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy using GaAs as a starting substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40: 140 ~ 143
- [15] Zhang W, Riemann T, Alves HR, *et al.* Modulated growth of thick GaN with hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 234: 616 ~ 622
- [16] Kim ST, Lee YJ, Moon DC, *et al.* Preparation and properties of free-standing HVPE-grown GaN substrates. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 194: 37 ~ 42
- [17] Zhu LD, Maruska PH, Norris PE, *et al.* Bouthillette, Epitaxial growth and structural characterization of single crystalline ZnGa₂N₂. *Mrs Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 1999, 4(G3, 8): 1 ~ 9
- [18] Xie Y, Qian YT, Wang W, *et al.* A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN. *Science*, 1996, 272: 1926 ~ 1927
- [19] Han WQ, Fan SS, Li QQ, *et al.* Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction. *Science*, 1997, 277: 1287 ~ 1289
- [20] Cheng GS, Zhang LD, Zhu Y, *et al.* Large-scale synthesis of single crystalline gallium nitride nanowires. *Applied Physics Letters*, 1999, 75: 2455 ~ 2457
- [21] Cheng GS, Zhang LD, Chen SH, *et al.* Ordered nanostructure of single-crystalline GaN nanowires in a honeycomb structure of anodic alumina. *Journal of Materials Research*, 2000, 15: 347 ~ 350
- [22] Duan XF, Lieber CM. Laser-assisted catalytic growth of single crystal GaN nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122: 188 ~ 189
- [23] Chen CC, Yeh CC. Large-scale catalytic synthesis of crystalline Gallium nitride nanowires. *Advanced Materials*, 2000, 12(10): 738 ~ 740
- [24] Chen XL, Li JY, Cao YG, *et al.* Straight and smooth GaN nanowires. *Advanced Materials*, 2000, 12: 1432 ~ 1434
- [25] Chen XH, Xu J, Wang RM, *et al.* High-quality ultra-fine GaN nanowires synthesized via chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 2003, 15: 419 ~ 421
- [26] Zhou SM, Feng YS, Zhang LD. A physical evaporation synthetic route to large-scale GaN nanowires and their dielectric properties. *Chemical Physics Letters*, 2003, 369(5-6): 610 ~ 614
- [27] Jian JK, Chen XL, He M, *et al.* Large-scale GaN nanobelts and nanowires grown from milled Ga₂O₃ powders. *Chemical Physics Letters*, 2003, 368(3-4): 416 ~ 420
- [28] Argoitia A, Hayman CC, Angus JC, *et al.* Low pressure synthesis of bulk, polycrystalline gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 1996, 70(2): 179 ~ 181
- [29] Houmes JD, Loe HCZ. Plasma nitridation of metal oxides. *Chemistry of Materials*, 1996, 8: 2551 ~ 2553
- [30] Elwell D, Feigelson RS, Simkins MM, *et al.* Crystal growth of GaN by reaction between gallium and ammonia. *Journal of Crystal Growth*, 1984, 66: 45 ~ 54
- [31] Lan YC, Chen XL, Xu YP, *et al.* Syntheses and structure of nanocrystalline gallium nitride obtained from ammonothermal method using lithium metal as mineralizer. *Material Research Bulletin*, 2000, 35: 2325 ~ 2330
- [32] Wang LD, Kwok HS. Cubic aluminum nitride and gallium nitride thin films prepared by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 2000, 154/155: 439 ~ 443
- [33] Wallace CH, Kim SH, Rose GA, *et al.* Solid-state metathesis reactions under pressure: a rapid route to crystalline gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 1998, 72: 596 ~ 598
- [34] Wallace CH, Reynolds TK, Kaner RB. Rapid synthesis of crystalline gallium nitride from solid precursors at atmospheric pressure. *Chemistry of Materials*, 1999, 11: 2299 ~ 2301
- [35] Hu JQ, Deng B, Zhang WX, *et al.* Gallium nitride synthesis from sodium azide using iodine as a heat sink and diluent. *Chemical Physics Letters*, 2002, 351: 229 ~ 234
- [36] Coffey JL, Zerda TW, Appel R, *et al.* Micro-Raman investigation of nanocrystalline GaN, AlN, and an AlGaN composite prepared from pyrolysis of metal amide-imide precursors. *Chemistry of Materials*, 1999, 11: 20 ~ 22
- [37] Coffey JL, Johnson MA, Zhang L, *et al.* Influence of precursor route on the photoluminescence of bulk nanocrystalline gallium nitride. *Chemistry of Materials*, 1999, 9: 2671 ~ 2673
- [38] Janik JF, Wells RL. Gallium imide {Ga(NH)₃}_n, a new polymeric precursor for gallium nitride powders. *Chemistry of Materials*, 1996, 8: 2708 ~ 2711
- [39] McMurran J, Koutetakis J, Nesting DC, *et al.* Formation of a tetrameric, cyclooctane-like, azidochlorogallane, [HcGaN₃]_4, and related azidogallanes, exothermic single-source precursors to GaN nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120: 5233 ~ 5237
- [40] Frank AC, Eisler RA. Detonation chemistry: a new access to nanocrystalline gallium nitride. *Advanced Materials*, 1998, 10: 961 ~ 964

- [41] Huang H, Meng XQ, Wang Q, *et al.* GaN thin film deposited by RIBCD technique. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 1999, 45(5): 604~606 (in Chinese with English abstract)
- [42] Wood GL, Pruss EA, Paine RT. Aerosol-assisted vapor phase synthesis of gallium nitride powder. *Chemistry of Materials*, 2001, 13: 12~14
- [43] Chu SC, Fujimura K, Suzuki D, *et al.* Preparation of GaN film of low carrier density by the HWE system with Ga and TMG source. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 189/190: 340~343
- [44] Ishida A, Yamamoto E, Ishino K, *et al.* Growth of GaN films by hot wall epitaxy. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(5): 665~666
- [45] Ho AHP, Kwok DTK, Zeng XC, *et al.* Preparation of gallium nitride (GaN) and related compounds by plasma immersion ion implantation and rapid thermal annealing. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 136: 142~145
- [46] Miyano KE, Woick JC, Wickenden DK. Extended X-ray absorption fine structure of $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ films. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(16): 2108~2110
- [47] Brunner D, Dimitov R. Optical constants of epitaxial AlGaIn films and their temperature dependence. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(10): 5090~5095
- [48] Peng BX, Li Q. The research advances in CD-R dyes. *Photographic Science and Photochemistry*, 1994, 12(2): 150~165 (in Chinese)
- [49] Peng BX, Yan WP. The research advances in Blue-sensitizing dyes. *Photographic Science and Photochemistry*, 1994, 12(4): 322~331 (in Chinese)
- [50] Chen Q, Khan MA, Yang JW, *et al.* High transconductance heterostructure field-effect transistors based on AlGaIn/GaN. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(6): 794~796
- [51] Huang Y, Duan XF, Lieber CM. Gallium Nitride Nanowire Nanodevices. *Nano Letter*, 2002, 2: 101~104
- [52] Ponce FA, Bour DP. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. *Nature*, 1997, 386: 351~359
- [53] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, *et al.* InGaIn/GaN/AlGaIn-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(2): 211~213

附中文参考文献

- [1] 孙殿照. 半导体材料的华贵家族—氮化镓基材料简介. *物理*, 2001, 30(7): 413~419
- [9] 周玉刚, 沈波, 陈志忠, 等. 光加热金属有机物化学气相淀积生长氮化镓. *半导体学报*, 1999, 20(2): 147~151
- [12] 孙殿照, 王晓亮, 王军喜. GSMBE 生长的高质量氮化镓材料. *半导体学报*, 2000, 21(7): 723~725
- [41] 黄浩, 孟先权, 王琼, 等. 反应离子簇团束制备氮化镓薄膜. *武汉大学学报(自然科学版)*, 1999, 45(5): 604~606
- [48] 彭必先, 李群. 光盘染料研究进展. *感光科学与光化学*, 1994, 12(2): 150~165
- [49] 彭必先, 闫文鹏. 感蓝染料的研究进展. *感光科学与光化学*, 1994, 12(4): 322~331

The Research Progress in Synthesis and Application of Gallium Nitride-Based Materials

PENG Bi-Xian¹ QIAN Hai-Sheng² YUE Jun² CHEN Li-Juan¹ WANG Chong-Chen³ ZHANG Li-Juan³

(1 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;

2 School of Chemistry and Material Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3 Department of Applied Chemistry, School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract Gallium nitride is a novel kind of semiconductor, whose direct band gap is 3.39 eV at the room temperature. It has been proved to be a promising material for electronic and photoelectric devices. A good many of its growth methods have been discovered, and some of them had been implemented in production practice with monitoring systems. Some comparisons were made between different methods. The structure-performance dependence of GaN itself, GaN-based family and multinitrides have been summarized. The main fields of GaN-based material were presented. GaN-based material is being considered to be the excellent candidate of electronic device potentially used in high-temperature, high-power and worst environment surroundings.

Key words gallium nitride, semiconductor, preparation, application