

## GaN 单晶的 HVPE 生长与掺杂进展

齐占国<sup>1</sup>, 刘磊<sup>1</sup>, 王守志<sup>1</sup>, 王国栋<sup>1</sup>, 俞娇仙<sup>2</sup>, 王忠新<sup>1</sup>,  
段秀兰<sup>1</sup>, 徐现刚<sup>1</sup>, 张雷<sup>1</sup>

(1. 山东大学 新一代半导体材料研究院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 2. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 材料科学与工程学院, 济南 250353)

**摘要:** 相比于第一代和第二代半导体材料, 第三代半导体材料具有更高的击穿场强、电子饱和速率、热导率以及更宽的带隙, 更适用于制备高频、大功率、抗辐射、耐腐蚀的电子器件、光电子器件和发光器件。氮化镓(GaN)作为第三代半导体材料的代表之一, 是制作蓝绿激光、射频微波器件和电力电子器件的理想衬底材料, 在激光显示、5G 通信、相控阵雷达、航空航天等领域具有广阔的应用前景。氢化物气相外延(Hydride vapor phase epitaxy, HVPE)方法因生长设备简单、生长条件温和和生长速度快而成为制备 GaN 晶体的主流方法。由于普遍使用石英反应器, HVPE 法生长获得的非故意掺杂 GaN 不可避免地存在施主型杂质 Si 和 O, 使其表现出 n 型半导体特性, 但载流子浓度高和电导率低限制了其在高频大功率器件中的应用。掺杂是改善半导体材料电学性能最普遍的方法, 通过掺杂不同掺杂剂可以获得不同类型的 GaN 单晶衬底, 提高其电学特性, 从而满足市场应用的不同需求。本文介绍了 GaN 半导体晶体材料的基本结构和性质, 综述了近年来采用 HVPE 法生长高质量 GaN 晶体的主要研究进展; 对 GaN 的掺杂特性、掺杂剂类型、生长工艺以及掺杂原子对电学性能的影响进行了详细介绍。最后简述了 HVPE 法生长掺杂 GaN 单晶面临的挑战和机遇, 并展望了 GaN 单晶的未来发展前景。

**关键词:** 氮化镓; 氢化物气相外延; 掺杂; 晶体生长; 综述

中图分类号: TB34 文献标志码: A

## Progress in GaN Single Crystals: HVPE Growth and Doping

QI Zhanguo<sup>1</sup>, LIU Lei<sup>1</sup>, WANG Shouzhi<sup>1</sup>, WANG Guodong<sup>1</sup>, YU Jiaoxian<sup>2</sup>,  
WANG Zhongxin<sup>1</sup>, DUAN Xiulan<sup>1</sup>, XU Xiangang<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>

(1. Institute of Novel Semiconductors, State Key Laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

**Abstract:** Compared with the first and second generation semiconductor materials, the third generation semiconductor materials exhibit higher breakdown field strength, higher saturated electron drift velocity, outstanding thermal conductivity, and wider band gap, suitable for manufacturing of electronic devices with high frequency, high power, radiation resistance, corrosion resistant properties, optoelectronic devices and light emitting devices. As one of the representatives of the third generation of semiconductor materials, gallium nitride (GaN) is

收稿日期: 2022-10-17; 收到修改稿日期: 2022-11-20; 网络出版日期: 2023-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(51872164, 52202265) National Natural Science Foundation of China (51872164, 52202265)

作者简介: 齐占国(1999-), 男, 博士研究生. E-mail: zhan\_guo\_2021@163.com

QI Zhanguo (1999-), male, PhD candidate. E-mail: zhan\_guo\_2021@163.com

通信作者: 王守志, 研究员. E-mail: wangsz@sdu.edu.cn; 张雷, 副教授. E-mail: leizhang528@sdu.edu.cn

WANG Shouzhi, professor. E-mail: wangsz@sdu.edu.cn;

ZHANG Lei, associate professor. E-mail: leizhang528@sdu.edu.cn

an ideal substrate material for preparing blue-green laser, radio frequency (RF) microwave and power electronic devices. It has broad application prospects in laser display, 5G communication, phased array radar, aerospace, *etc.* Hydride vapor phase epitaxy (HVPE) method is the most promising method for growth of GaN crystals due to its simple growth equipment, mild growth conditions and fast growth rate. Due to the widely used quartz reactors, unintentionally doped GaN obtained by HVPE method inevitably has donor impurities (Si and O). Therefore, the grown GaN shows n-type electrical properties, high carrier concentration and low conductivity, which limits its application in high-frequency and high-power devices. Currently, doping is the most common method to improve the electrical performance of semiconductor materials, through which different types of GaN single crystal substrates can be obtained with different dopants to improve their electrochemical characteristics and meet the different needs of market applications. In this article, the basic structure and properties of GaN semiconductor crystal material are introduced, and the recent progress of the high quality GaN crystals grown by HVPE method is reviewed; and the doping characteristics, dopant types, growth process and the influence of doped atoms on the electrical properties of GaN are introduced. Finally, the challenges and opportunities faced by the HVPE method to grow doped GaN crystals are briefly described, and the future developments in several directions are prospected.

**Key words:** gallium nitride; hydride vapor phase epitaxy; doping; crystal growth; review

III族氮化物作为第三代半导体材料的代表,在光电子和微电子等领域具有重大的应用前景,与之相关的材料生长和器件研制受到了广泛关注,并取得了长足进步。相比于第一代和第二代半导体材料,以碳化硅(SiC)、氧化锌(ZnO)、氮化镓(GaN)和氮化铝(AlN)为主的第三代半导体材料具有更高的击穿电场、电子饱和速率、热导率以及更宽的带隙,更适用于研发制造高频、大功率、抗辐射、耐腐蚀的电子器件、光电子器件和发光器件。

相比于间接带隙半导体 SiC 以及受限于 p 型掺杂的 ZnO, GaN 作为第三代半导体材料的代表属于直接带隙半导体,具有带隙宽、击穿电压高、热导率高、介电常数小等特性<sup>[1]</sup>,已广泛应用于蓝绿激光器、射频微波器件等光电子器件和电力电子器件中,在激光显示、5G 通信、相控阵雷达以及智能电网等领域具有重要应用前景<sup>[2]</sup>,并逐渐成为第三代半导体产业的核心支撑材料。

根据衬底材料的不同, GaN 分为同质外延生长与异质外延生长。异质衬底外延生长 GaN 材料时,由于异质衬底与新生长的 GaN 之间存在晶格常数与热膨胀失配,异质外延会引起外延层产生强应力,导致裂纹的出现。此外,异质衬底的电学性质、结构特性都会影响外延材料结晶质量(表面形貌、缺陷密度、内应力),比同质外延所获晶体的质量差(晶片曲率大、位错密度高)。同质外延能够弥补异质外延的不足,生长获得高质量的晶体。由于 GaN 外延生长对衬底质量的依赖性强,无法显著提高新生长晶

体的质量,因此制备大尺寸、高质量的 GaN 单晶仍然是目前的研究重点。

相较于氨热法、助溶剂法等方法,氢化物气相外延(HVPE)法设备简单、制备成本低、生长速度快,生长得到的 GaN 单晶尺寸大、均匀性好,且光电性能易于控制,因此 HVPE 成为国内外研究热点,也是目前应用最为广泛也最有前景的 GaN 单晶商业生长方法。但由于 HVPE 使用石英反应器,使 GaN 在外延生长过程中不可避免地会掺入施主型杂质 Si 和 O,而且 GaN 内部的部分本征缺陷也是施主型,因此非故意掺杂 GaN 呈现出 n 型半导体特征。非故意掺杂 GaN 的本底载流子浓度高、电导率低、波动范围大,限制了其进一步的研发应用。

为了弥补非故意掺杂 GaN 电学性质的不足,更好地利用 GaN 的特性,需要对其进行高纯度生长或掺杂处理。通过对其掺杂可以获得不同半导体特性的 GaN 材料,提高其电化学特性,拓展其应用领域<sup>[3]</sup>。本文系统综述了 GaN 晶体的 HVPE 生长与掺杂的原理与最新研究进展,介绍了各种类型掺杂原子对 GaN 单晶生长的影响,并展望了 GaN 晶体 HVPE 生长与掺杂的发展趋势。

## 1 GaN 晶体

### 1.1 GaN 晶体结构与缺陷

常温常压下 GaN 单晶为固态,具有三种晶体结构,分别为六方纤锌矿结构、立方闪锌矿结构以及

岩盐矿结构。在室温常压下, 纤锌矿结构是热力学稳定结构, 属于  $P6_3mc$  空间群, 是 GaN 单晶最常见的晶体结构。在纤锌矿 GaN 结构中, 每个晶胞中存在六个 Ga 原子和六个 N 原子。在晶胞中每个 Ga 原子均被距离最近的四个 N 原子包围, 形成配位四面体; 同样地, 每个 N 原子也被距离最近的四个 Ga 原子包围形成四面体配位, 因此纤锌矿结构 GaN 也可以视为两套六方点阵套构而成, 热力学结构稳定 (见图 1(a))。

由于六方结构的特殊对称性, 六方 GaN 晶系可采用三轴米勒指数 ( $hkl$ ) 进行表示, 也可采用四轴的米勒-布拉维指数 ( $hkil$ ) 表示, 其中  $i=-(h+k)$ , 虽然两种表示方式效果相同, 但是相比米勒指数, 米勒-布拉维指数更普遍直观, 得到了广泛应用。

在 GaN 晶体中, 纤锌矿结构的非中心对称性, 导致不同方向观察到的 GaN 晶体显示不同的面: 在  $c$  轴方向, 即  $[0001]$  方向所指的面为 Ga 面,  $[000\bar{1}]$  方向所指的面是 N 面 (性能存在明显差异, 相比于 N 面, Ga 面更加稳定)。由于晶体结构的影响, 晶体的  $c$  轴 ( $[0001]$ ) 方向具有极性。根据晶面与  $[0001]$  方向所成夹角的不同将 GaN 的晶面分为三类: 第一类是与  $[0001]$  基矢垂直的极性面, 也被称为  $c$  面、基面或  $(000m)$  面; 第二类是与  $[0001]$  基矢平行的非极性面, 实际上只存在两种非极性面, 即  $m$  面  $\{10\bar{1}0\}$  和  $a$  面  $\{11\bar{2}0\}$ ; 第三类是与  $[0001]$  基矢夹角介于  $0^\circ$  和  $90^\circ$  之间的半极性面 (见图 1(b))。根据 GaN 样品的粉末 X 射线衍射结果可知, 只有有限的晶面真正包含

原子, 潜在的半极性面有:  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}2\}$ ,  $\{10\bar{1}3\}$ ,  $\{10\bar{1}4\}$ ,  $\{10\bar{1}5\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$ ,  $\{11\bar{2}4\}$ ,  $\{20\bar{2}1\}$ ,  $\{20\bar{2}3\}$ ,  $\{30\bar{3}2\}$ ,  $\{31\bar{3}0\}$ ,  $\{21\bar{3}2\}$  和  $\{21\bar{3}3\}$ ; 目前以  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}3\}$ ,  $\{10\bar{1}4\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$ ,  $\{20\bar{2}1\}$  以及  $\{31\bar{3}0\}$  为代表的半极性面已被发现并研究<sup>[4-7]</sup>。

完美晶体中的原子严格按周期性规则排列, 但生长过程中产生的缺陷不仅破坏了晶体结构的完整性, 还会影响晶体的性质。因此研究晶体中缺陷的产生、相互作用以及对性能的影响对于提升 GaN 晶体的光电性能, 提升 GaN 基器件的效率和稳定性具有重要的意义。GaN 晶体生长过程中缺陷的产生是不可避免的, 根据尺度和形貌的不同, 缺陷可分为四种<sup>[4]</sup>。(1) 零维缺陷, 即点缺陷, 与单个原子的位置有关, 如空位 ( $V_{Ga}$ 、 $V_N$ )、间隙原子 ( $N_i$ 、 $Ga_i$ 、间隙杂质原子)、替代原子 ( $N_{Ga}$ 、 $Ga_N$ 、替代杂质原子), 掺杂就是通过晶体中杂质原子形成点缺陷进而影响晶体的光电性质。不同的点缺陷作为施主、受主或等电子杂质发挥作用, GaN 中常见的施主有 Ga 格点位置上的 Si、Ge 以及 N 格点位置的 O、S、Se 等; GaN 中常见的受主有 Ga 格点位置上的 Mg、Ca、Zn 以及 N 格点位置的 Fe、C、Si、Ge 等。(2) 一维缺陷, 也称线缺陷, 与某一个方向有关, 如位错。(3) 二维缺陷, 也称面缺陷, 与某个晶面有关, 如晶界、晶面、堆垛层错。(4) 三维缺陷, 也称体缺陷, 与体积相关, 如空洞、裂纹、凹坑<sup>[4]</sup>。

GaN 的禁带宽度高达 3.4 eV, 决定了 GaN 材料在近紫外与蓝绿光光电器件等方面具有得天独厚的优势。高电子迁移率和高饱和电子速率意味着 GaN 可以用于制作高速电子器件, 尤其是二维电子气中的高载流子迁移率使 GaN 基 HEMT 器件得到了广泛应用。而且相对 Si 和 GaAs 等第一、二代半导体材料而言, GaN 较高的热导率与击穿场强使 GaN 基器件可以在严苛环境进行大功率工作, 应用前景更为广阔。

## 1.2 GaN 的 HVPE 生长方法

GaN 的结晶是一个相当具有挑战性的过程, 其在极高温下熔化 ( $>2500^\circ\text{C}$ ), 均匀熔化所需的  $N_2$  压力将高于 6 GPa, 因此无法从熔融体中直接生长 GaN。目前 GaN 的生长方法有 HVPE 法、助溶剂法、氨热法、高压溶液生长法 (HNPS) 以及化学气相沉积 (CVD) 等。相比于氨热法、助溶剂法等传统方法, HVPE 法具有生长条件温和、生长设备要求低、生长速率快 (高达每小时数百微米)、工艺可重复性高、容易掺杂等优点, 成为制备 GaN 应用最为广泛的方法, 也是最具有潜力的生长 GaN 晶体的方法。HVPE 法的生长速度主要取决于反应器的几何形状、源气

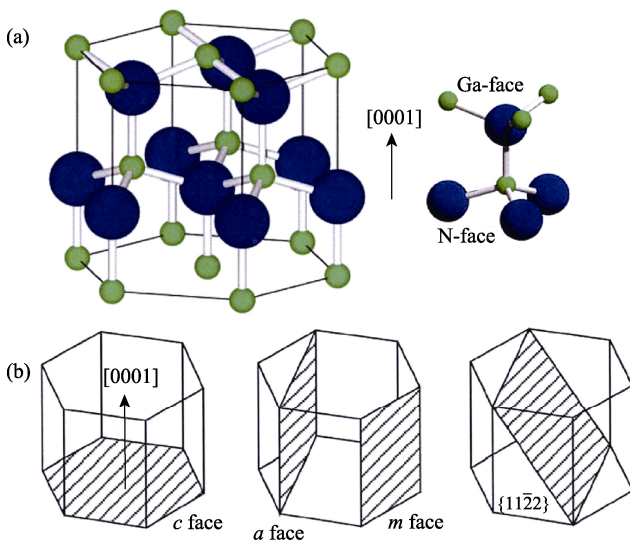


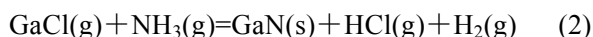
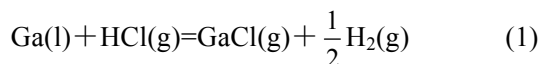
图1 GaN 示意图<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of GaN<sup>[4]</sup>

(a) Hexagonal unit cell (left) and the bond structure of GaN (right), with green balls indicating Ga atoms and blue balls indicating N atoms; (b) Polar face (left), non-polar face (middle) and one kind of semi-polar faces (right) of GaN crystal

体流量以及生长温度。采用 HVPE 法可以快速生长出低位错密度的厚膜, 但很难精确控制膜厚, 并且反应气体 HCl 对设备有一定腐蚀性, 从而影响 GaN 材料纯度的进一步提高。

HVPE 是基于气相的生长方法, 主要机理: 在低温区 (~850 °C) 金属 Ga 与 HCl 反应形成的 GaCl 作为 Ga 源和作为 N 源的 NH<sub>3</sub>, 通过 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的混合载气运送到高温区 (~1040 °C) 的衬底表面, 在低于 1 个大气压下反应生成 GaN, 反应公式如下所示 (反应器结构如图 2 所示)。



HVPE 生长 GaN 有两种生长模式: 低温 (Low temperature, LT) 模式和高温 (High temperature, HT) 模式。在这两种模式下生长的薄膜因表面粗糙度、凹坑的密度和形状以及生长应力值不同而存在明显差别。HT 模式下生长的薄膜表面光滑, 但生长应力高, 容易产生裂纹; LT 模式下生长的薄膜表面粗糙, 具有高密度的 V 型凹坑, 但没有裂纹<sup>[9]</sup>。

目前制备 GaN 器件最常用的衬底有 SiC、蓝宝石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、AlN 等异质衬底材料, 但是异质衬底与 GaN 之间存在的晶格失配和热膨胀失配, 会对生长晶体的质量、性能产生不可避免的影响, 降低器件的使用寿命和可靠性。同质衬底能够减少应力和开裂, 提高晶体的质量。

生长工艺对晶体质量会产生较大影响。通过调整生长过程的温度、流量以及 V/III 族元素比可以有效地提高 GaN 的晶体质量<sup>[10]</sup>。由于缺乏同质衬底, 异质外延仍是 GaN 晶体生长的主要选择, 因此解决异质外延过程中产生的失配应力尤为重要。严重的晶格失配和热失配会造成开裂, 难以完整获取大尺寸单晶。为了避免开裂, 以衬底预处理为主的辅助技术应运而生。对衬底进行蚀刻预处理<sup>[11]</sup>以及加入缓冲层<sup>[12-13]</sup>能够降低生长晶体内缺陷 (位错) 的密度, 提高 GaN 的晶体质量。采用多孔衬底是半导体

生长技术中实现低位错密度的简单方法, 为晶格失配材料的异质外延生长提供了可靠的途径, 显著降低了异质外延过程中产生的应力, 提高了外延层的光学质量<sup>[14]</sup>。Liu 等<sup>[15]</sup>通过将低温 AlN 缓冲层以及 3D GaN 中间层结合的方式, 利用激光剥离技术 (Laser lift-off technique, LLO) 成功在蓝宝石衬底上获得 2 英寸高晶体质量、无裂纹自支撑 GaN 薄膜。在 LLO 操作中, 激光辐射通过蓝宝石后被界面处的 GaN 吸收, GaN 迅速分解成金属 Ga 和 N<sub>2</sub>, 产生的 N<sub>2</sub> 膨胀将界面的两侧分离, 完成 GaN 分离<sup>[16]</sup>。激光扫描速度<sup>[17]</sup>、激光强度<sup>[18]</sup>、环境压力条件<sup>[19]</sup>等操作参数都会影响分离的 GaN 材料的质量, 需要对其精确调整。当激光发射后, GaN 薄膜中的压缩应力主要来自于 GaN 薄膜与蓝宝石衬底之间的热失配。由界面 GaN 分解形成 N<sub>2</sub> 的蒸发压力和应力释放会造成开裂<sup>[20]</sup>, 通过增加 GaN 厚度、减少压缩应力, 可以更容易地实现 GaN 的激光剥离<sup>[21]</sup>。

### 1.3 HVPE 法生长 GaN 晶体进展

GaN 的晶体生长进展稳步推进, 国外机构以波兰物理研究所, 日本的三菱、住友、SCIOCS, 美国的 Kyma 等公司的研发居于领先地位。我国在 GaN 半导体材料领域起步较晚, 但也有较多相关基础研究技术储备, 其中苏州纳维、中镓 2 英寸 GaN 晶体已实现量产, 山东大学、中国电子科技集团有限公司第四十六研究所等单位也取得了长足进步。

2018 年日本 Fujikura 等<sup>[22]</sup>在新型晶体硬度控制技术的基础上, 通过 HVPE 成功制备了无大缺陷、2~6 英寸 GaN 体晶体。位错密度是表征晶体质量的重要数据, Fujimoto 等<sup>[23]</sup>使用 SiO<sub>2</sub> 六边形掩膜进行两步平滑面生长, 有效提高了 GaN 晶体的晶格曲率和晶体质量, 位错密度降低至  $6.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。Yoshida 团队<sup>[24]</sup>利用三维生长区消除 *c* 平面来抑制籽晶位错的传播, 成功获得位错密度为  $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  的 2 英寸 GaN 衬底, 通过两次生长三维生长区将位错密度进一步降低至  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。2020 年, 日本三菱公司<sup>[25]</sup>通过 HVPE 法在氨热 GaN 籽晶上制备了低位错密度 ( $1.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ) 的 GaN 单晶衬底。Jae-Shim 等<sup>[26]</sup>采用两步生长法来释放蓝宝石衬底与外延 GaN 层之间的热应力, 并通过 LLO、三步抛光以及电感耦合等离子体反应离子刻蚀 (ICP-RIE) 获得了可用于高亮度发光二极管 (HB-LED) 的 2 英寸无弓形自支撑 GaN 晶片。

中镓半导体研发出位错密度在  $4 \times 10^5 \sim 7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  范围的 2 英寸 GaN 自支撑衬底产品, 并已经开始量产销售。他们制备的 Si 掺杂 2 英寸高电导率 GaN

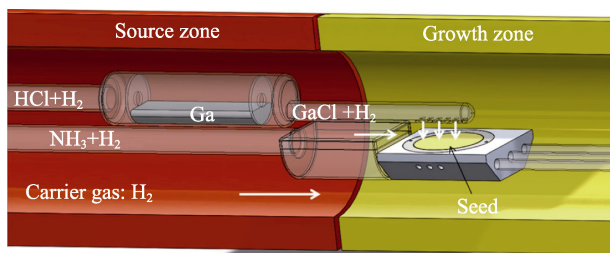


图 2 HVPE 反应器的结构<sup>[8]</sup>

Fig. 2 Structure of HVPE reactor<sup>[8]</sup>



自支撑衬底可用于制备蓝绿光激光器和垂直型 GaN 功率器件, C 掺杂 2 英寸半绝缘 GaN 自支撑衬底可用于制备高性能微波射频器件<sup>[27]</sup>。

山东大学晶体材料国家重点实验室也进行了 GaN 单晶的生长和加工研究<sup>[28-31]</sup>。900 °C 以上 GaN 易发生分解, 容易形成多孔结构。通过高温退火法成功制备出 2 英寸多孔 GaN 衬底以及 2 英寸自支撑多孔 GaN 单晶薄膜<sup>[28]</sup>, 详细研究了退火时间和退火温度对多孔 GaN 表面形貌、光学和电学性能的影响规律<sup>[29]</sup>。多孔结构使生长界面形成空隙, 有效阻断位错降低应力并实现与衬底分离, 他们首次在高温退火多孔衬底上生长, 得到了高质量自剥离的 GaN 单晶<sup>[30]</sup>, 并详细研究了制备的多孔衬底上外延生长 GaN 的成核阶段生长行为<sup>[31]</sup>。近期本研究团队采用 HVPE 生长出 2 英寸 GaN 单晶, 厚度可达 2.5 mm, 表面平滑无坑。攻克了 2 英寸单晶同质外延生长关键技术, GaN 单晶(0002)面半峰宽为 48 arcsec (1 arcsec=0.01592°), (10 $\bar{1}2$ )面半峰宽为 67 arcsec, 位错密度(Dislocation density, DD)低至  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。加工得到的样片微观平整, 具有良好的晶体质量(图 3), 具体研究结果后续会详细报道。

相比其他方法, HVPE 生长 GaN 速度快、成本低、设备工艺简单, 在商业领域受到广泛关注。近几年在国家政策与市场行情的推动下, HVPE 制备 GaN

的研究稳步推进, 成果突出, 具有较好的发展前景。

## 2 HVPE-GaN 的掺杂与进展

电学性能是 GaN 单晶衬底的核心参数, 也是决定 GaN 单晶衬底能否实现广泛应用的关键。常规 GaN 晶体的电阻都普遍偏低, 限制了其在高频大功率器件的应用。掺杂是用来调控 GaN 晶片的电学特性的一种常用手段, 杂质和缺陷可以在禁带内产生能级, 从而影响宿主材料的物理和化学性质。不同的掺杂源对 GaN 晶体的影响不同, 产生不同的电学特性(n 型、p 型、半绝缘型), 应用在不同领域(表 1)。

### 2.1 n 型 GaN 生长

GaN 的早期制备主要为非故意掺杂, GaN 内部本征缺陷(如 N 空位)的存在以及石英反应腔的使用而释放出的施主型杂质(Si 和 O), 使其表现出 n 型的电学特性。非故意掺杂 GaN 的 Si 和 O 属于浅施主杂质<sup>[33-34]</sup>, 衬底载流子浓度在  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  范围内, 在低载流子浓度样品中, Si 浓度高于 O 浓度, 而在较高载流子浓度样品中, O 浓度比 Si 浓度高, 电子浓度随着 GaN 厚度增加而降低<sup>[35]</sup>, 电阻率波动范围比较大, 性能不稳定, 不适用于高功率(光电和电子)垂直器件, 需要进一步掺杂来满足器件制造的需求。通过掺杂获得的 n 型 GaN 衬底的载流子

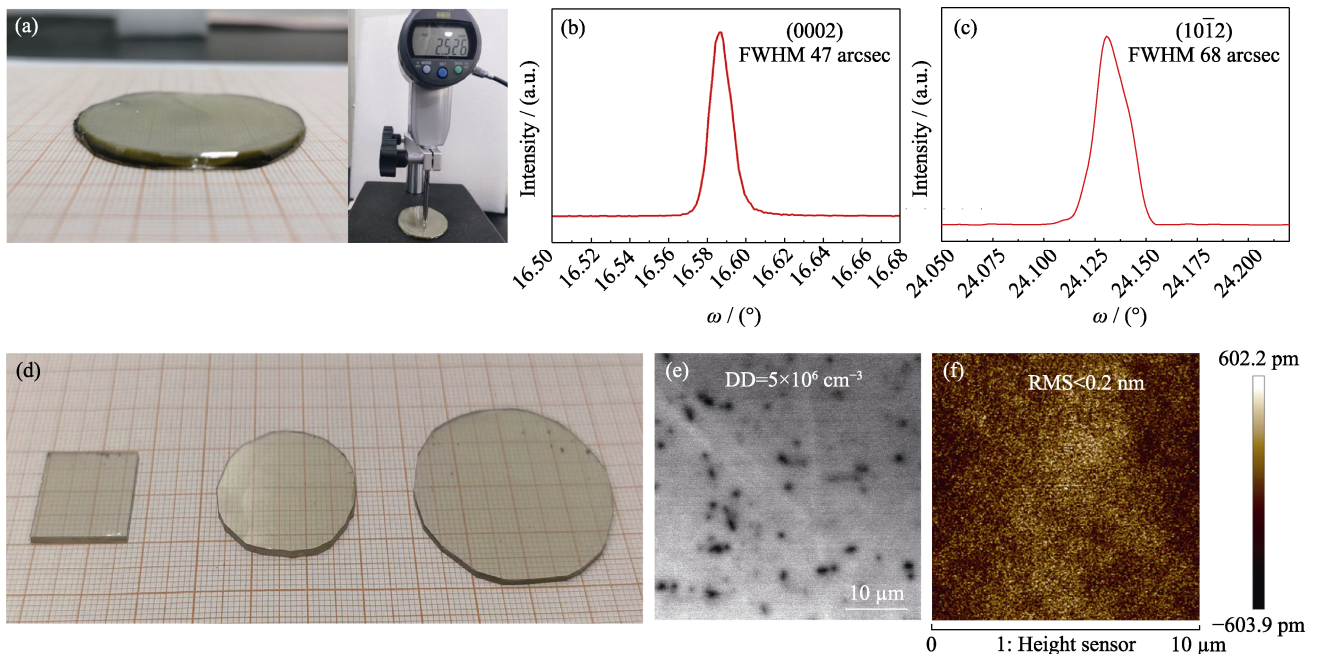


图3 HVPE 生长的 GaN 晶体照片及质量表征

Fig. 3 Photos and characterization of GaN crystals grown by HVPE

(a) 2-inch 2.5 mm thick GaN crystal; (b) (0002) surface high-resolution XRD pattern; (c) (10 $\bar{1}2$ ) high-resolution XRD pattern; (d) Image of GaN wafers; (e) CL image (dislocation density  $\sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ );

(f) AFM image (RMS  $< 0.2 \text{ nm}$  in the range of  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ )

表 1 不同类型掺杂 GaN 的对比<sup>[2-3, 32]</sup>  
Table 1 Different types of doped GaN<sup>[2-3, 32]</sup>

Type	Impurities	Dopant	Characteristic	Application	Ref.
n type	Si	SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	High carrier concentration; anti-surfactant effect	High power and high current optoelectronic devices (LED, LD)	[3]
	Ge	GeCl <sub>4</sub> /Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Little effect on lattice structure and stress, causing no morphological deterioration, higher carriers concentration than that of Si-doped; creating cavities inside the sample		
p type	Mg	Mg(S)	Increased lattice constant and band gap width, high conductivity	Luminescent device	[32]
Semi-insulating	Fe	Fe(S)/Cp <sub>2</sub> Fe	High resistivity (iron showing a parasitic effect, easy to diffuse)	High power/frequency devices, HEMT, photoconductive switch, detectors	[2]
	Mn	Mn(S)			
	C	CH <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>			

可以在整体器件中进行有效传输, 显著提高器件的功率和效率, 可用于制作高功率垂直器件。

掺杂 Si 和 Ge 是实现 n 型 GaN 最为常见的方式。在 HVPE 中, Si 掺杂源的选择有很多。与 MOVPE 相同, 可以考虑硅烷等气体源, 但热稳定性较差, 到达衬底之前就会迅速分解, 不是 Si 掺杂的最优选择。可以使用固体 Si 作为掺杂源与 HCl 进行反应生成 SiHCl<sub>3</sub>, 在高温下转变为 SiCl<sub>2</sub>, 然后被运输到生长区, 但 Si 片反应后的形貌发生变化会影响对掺杂量的控制。Lipski<sup>[36]</sup>以 Si-Ga 溶液同时作为 Si 源和 Ga 源, 通过 HVPE 成功制备了 Si 掺杂 GaN。SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 具有更高的热稳定性, 目前普遍以 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 作为掺杂源, 利用 HVPE 生长得到的 GaN 具有良好的晶体质量<sup>[37-38]</sup>(设备结构示意图见图 4(a))。Si 原子是 GaN 中的浅施主, 可以提高 GaN 的费米能级, 因此, 较高的 Si 掺杂浓度可以提高欧姆接触性能。而且适当的 Si 掺杂不会影响 HVPE-GaN 晶体的高结构质量。但是 Si 杂质具有抗表面活性剂效应, 随着掺杂浓度升高, GaN 表面会形成单原子层 SiGa<sub>3</sub>, 引入排斥性的电偶极矩, 阻碍 GaN 在表面的继续生长, 导致表面形貌恶化, 进而限制了 Si 浓度的进一步提高<sup>[39]</sup>。由于 Si 原子与线位错之间的相互作用, Si 掺杂还会导致 GaN 材料中的位错在位错攀升过程中发生倾斜<sup>[40]</sup>, 从而引入张应力并造成 GaN 翘曲、开裂等问题, 降低了临界层厚度<sup>[41]</sup>。Si 掺杂引起的拉伸应变广泛存在于 GaN、AlGa<sub>n</sub> 和 AlN 中, 这与所使用的生长技术无关。位错密度越低, Si 掺杂和载流子浓度对拉伸应力的影响就越小<sup>[42]</sup>。采用高质量籽晶作为衬底可以有效降低 GaN 材料的位错密度, 减少倾斜位错, 从而缓解 Si 掺杂 GaN 内部的张应力。Xia 等<sup>[43]</sup>研究发现在相同的载流子浓度下, Si 掺杂的高质量块体 GaN 的载流子迁移率优于具有较高位错密度的 GaN 衬底。用 Si 掺杂可以获得自由载流

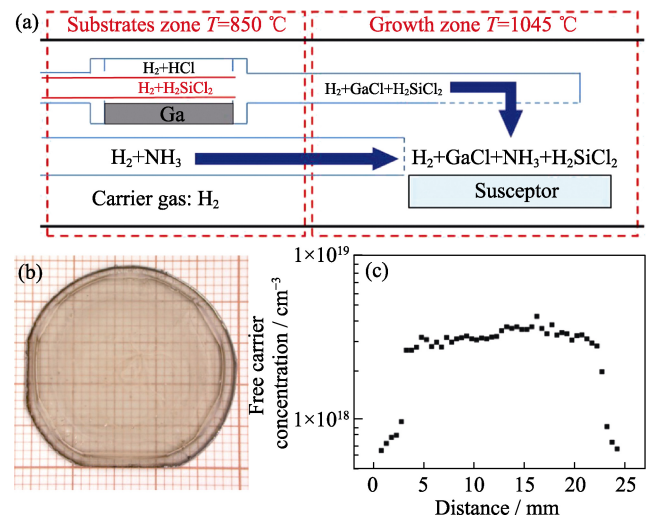


图 4 Si 掺杂 HVPE-GaN<sup>[38]</sup>

Fig. 4 Si-doped HVPE-GaN<sup>[38]</sup>

(a) Structure of Si-doped HVPE-GaN reactor; (b) Image of 800 μm-thick Si-doped HVPE-GaN; (c) Distribution of free carrier concentration along the diameter of Si-doped HVPE-GaN

子浓度在 *c* 平面上非常均匀的高导电 n 型 HVPE-GaN 晶体<sup>[38]</sup>, 图 4(b, c)中载流子浓度仅在晶片边缘存在细小偏差。

除 Si 外, Ge 是一种非常有前途的 n 型 GaN 掺杂原子。与 Si 掺杂相比, Ge 是 GaN 生长过程中的一种表面活性剂, 其掺杂没有增加位错密度, 并且可以防止生长过程中表面形态的恶化<sup>[44-45]</sup>。Ge 的原子半径接近 Ga 原子, 加入 Ge 杂质对于 GaN 晶格结构和应力的影响要小于 Si 杂质<sup>[46]</sup>。

GeCl<sub>4</sub> 是 GaN 生长中 Ge 掺杂源的主要选择, 生长设备结构示意图见图 5(a)。Iwinska 等<sup>[47]</sup>发现在 H<sub>2</sub> 环境生长过程中, 在晶体生长表面形成 Ge 液滴 (Ge 的熔点低于 950 °C), 会阻碍晶体的生长, 从而导致晶体中形成凹坑, 凹坑密度随着 Ge 浓度的增加而增大, 当停止供应 Ge 前驱体时, 凹坑可能会横向过生长, 对相应性能产生影响<sup>[48]</sup>, 以 N<sub>2</sub> 为载气在

结晶过程中可以不受其干扰, 获得高质量的 Ge 掺杂 GaN (自由载流子分布均匀无波动)<sup>[47]</sup>(图 5(b))。位错倾斜并不依赖于掺杂剂的种类, 与 Si 一样, Ge 对于 n 型 GaN 的应力演变具有相同的影响, 也会在外延生长过程中形成引发拉伸应力的位错倾斜, 这主要是由 Ga 空位的增加引起<sup>[40]</sup>。Oshima 团队<sup>[44]</sup>以 GeCl<sub>4</sub> 为掺杂源, 利用 HVPE 生长获得高质量 GaN 晶体, 表明 HVPE 是一种非常有发展前景的 n 型 GaN 制备方法。

通过 Si 掺杂和 Ge 掺杂可以把 GaN 的载流子浓度提高到 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 以上, 满足高功率(光电和电子)垂直器件的需求; 通过对 n 型 GaN 的生长与研究, 有助于进一步开发与完善 GaN 性能, 其中降低位错密度来缓解生长过程中的应力对于 n 型 GaN 制备高可靠性、高性能电子光电器件至关重要, 对于 GaN 晶体应用具有重要推动作用。

### 2.2 p 型 GaN 生长

p 型 GaN 可以用于制备蓝绿光发光二极管、激光二极管等高效光电器件和优良的热电器件, 但是其制备比较困难, 起步晚, 制约了 p 型 GaN 基器件的发展与应用。高掺杂浓度 p 型 GaN 需要提高发光 p-n 结的载流子注入效率, 发光结构中的电流扩散, 以及欧姆接触参数以降低工作电压并容忍光源的高输出功率运行所需的更高的正向电流<sup>[49]</sup>。Mg 掺杂进入 GaN 后和 GaN 晶体中残留的 H 原子形成 Mg-H 中性络合物, 引起空穴补偿, 导致 Mg 发生钝化, 丧失受主作用, 导致电阻升高<sup>[50]</sup>。直到 1989 年 Amano 等<sup>[51]</sup>利用低能电子束辐射(Low energy electron beam

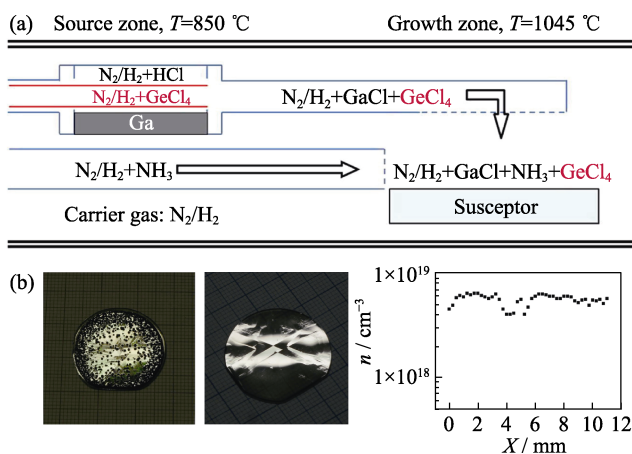


图 5 Ge 掺杂 HVPE-GaN<sup>[47]</sup>

Fig. 5 Ge-doped HVPE-GaN<sup>[47]</sup>

(a) Structure of Ge-doped HVPE-GaN reactor; (b) Morphologies of Ge-doped HVPE-GaN: crystallized in H<sub>2</sub> carrier gas (left), crystallized in N<sub>2</sub> carrier gas (middle), distribution of free carrier concentration along the diameter of Ge-doped HVPE-GaN

irradiation, LEEBI)外延处理掺杂 Mg 的 GaN 获得低电阻 p 型 GaN 样品才真正开启 p 型 GaN 的研究。迄今为止, Mg 掺杂是获得 p 型 GaN 的唯一方法, Mg 掺杂后 GaN 的晶格常数和晶胞体积增大, 同时能带密度增加, GaN 的价带顶向高能方向移动, 并进入费米能级以上, 导致 GaN 呈现 p 型导电, 且其电学性能与 Mg 掺杂剂量以及退火工艺密切相关<sup>[32,52]</sup>。

Mg 掺杂在费米能级附近出现了受主能级, 使价带顶进入费米能级以上, 从而使 GaN 呈现 p 型导电。掺 Mg 后价带和导带带宽变窄, 局域性增强, GaN 的价带和导带均向高能方向移动, 而导带上移幅度较价带大, 导致禁带宽度增大<sup>[32]</sup>。研究人员通过分析 Mg 掺杂 GaN 介电函数, 发现在高能和低能区分别引入了一系列新的介电峰, 这些介电峰都与 Mg 原子的跃迁有关。同时引入 Mg 也使部分原有的介电峰向高能量发生了偏移<sup>[32]</sup>。

MgO 的熔点约为 2800 °C, 蒸汽压与石英基本相同, 是 HVPE 体系中一种很有吸引力的 Mg 掺杂源。MgO 通过与 HCl 反应生成 MgCl 被运送到衬底进行掺杂(反应器结构示意图见图 6(a)), 近年来受到广泛关注, 开展了一系列相关研究。Ohnishi 等<sup>[53]</sup>利用 MgO 作为掺杂源, 通过控制 HCl 流量调整 Mg 掺杂浓度<sup>[54]</sup>, 实现 Mg 掺杂 GaN 的 HVPE 生长, 并研究了 Mg 浓度在 8.0×10<sup>18</sup>~8.3×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 范围的 p 型 GaN 层的电性能和结构缺陷<sup>[55]</sup>。当 Mg 掺杂浓度超过 5×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 时, 会导致自补偿, 并降低自由空穴浓度,

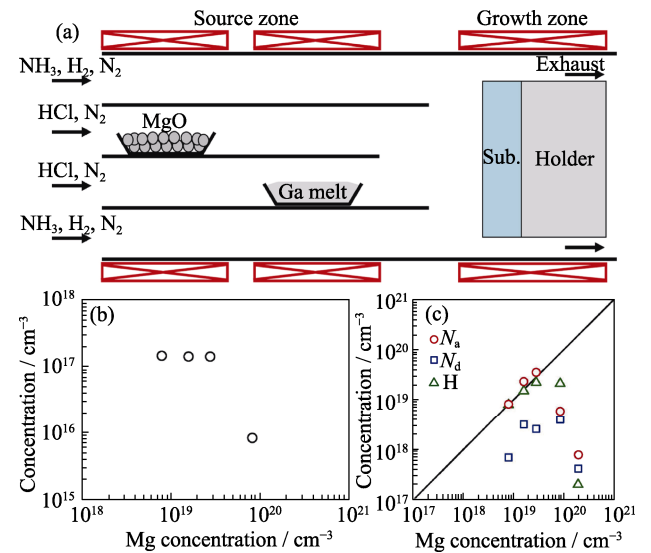


图 6 Mg 掺杂 HVPE-GaN

Fig. 6 Mg-doped HVPE-GaN

(a) Schematic of the HVPE system for growth of Mg doped GaN using MgO<sup>[53]</sup>; (b) Hole concentration measured at room temperature as a function of Mg concentration<sup>[55]</sup>; (c) Compensating donor concentration ( $N_d$ ) and acceptor concentration ( $N_a$ ) as a function of Mg concentration<sup>[55]</sup>



不利于获得高空穴浓度和低电阻率的 p 型 GaN<sup>[55-56]</sup> (图 6(b))。不同温度下的霍尔效应测量结果表明, 在重掺杂 Mg 的样品中形成了锥体反域(PID), PID 中的 Mg 原子是非活性的, 不作为受体<sup>[57-58]</sup>, 抑制了受体浓度增加, 而补偿供体浓度增加, 进而导致空穴浓度降低<sup>[55]</sup>(图 6(c))。

起步晚、工艺复杂、掺杂困难等因素导致 p 型 GaN 研究进展缓慢, 而且 Mg 的电离能较大(约为 ~180 meV), 限制了 Mg 掺杂的 GaN 中空穴载流子浓度, 对其电学性能产生影响。不过由于其独特的光电性能可用于发光器件的制作, p 型 GaN 日益受到关注, HVPE 法制备 p 型 GaN 的工艺研究相对缺乏, 对其生长方法和机制进行深入研究与完善将会进一步扩展 GaN 发光器件的应用。

### 2.3 半绝缘型 GaN 生长

高电子迁移率晶体管(High electron mobility transistor, HEMT)等器件必须在半绝缘 GaN 基底上进行制备, 以克服寄生电容引起的信号损失。HVPE 生长半绝缘 GaN 有两种方法。大多数 HVPE 设备使用石英部件, 无意中加入了 Si 和 O, 产生了 n 型电导率, 可以通过设计新型 HVPE 设备去除反应器中的石英以获得高纯度 GaN 晶体。另一种补偿无意的自由电子的方法为有意添加深能级掺杂剂, 一般是用深能级杂质(Fe、Mn、C)补偿背景浅施主(Si 杂质和 O 杂质)来实现<sup>[59-60]</sup>(相应半绝缘 GaN 晶片形貌见图 7)。高浓度的浅施主需要更高浓度的补偿杂质, 这可能会降低材料的固有性质<sup>[61]</sup>, 因此降低晶体中的本征供体杂质浓度也至关重要。

Bockowski 等<sup>[8]</sup>测量了 GaN 中 Mn、C、Fe 掺杂剂的深受体能级的活化能, 分别为 1.8、1.0 和 0.6 eV,

掺 Mn 电阻率最高, 掺 Fe 电阻率最低(见图 8(a))。

在 GaN 中, 作为过渡金属(Transition metal, TM), Fe<sup>2+/3+</sup> 电荷转换能级靠近带隙中间, 这种效应被重 Fe 掺杂利用可以实现半绝缘性能, 应用于电子和光电器件, 也是目前研究人员制备半绝缘 GaN 最常用的掺杂源<sup>[64]</sup>。

掺入 Fe 会使 GaN 晶体形成深受主中心<sup>[65]</sup>, 激发的空穴补偿部分由于本征缺陷产生的电子<sup>[66]</sup>, 降低 GaN 中的自由载流子(电子)浓度, 使室温下的电阻率提高到  $3.6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , 从而赋予材料高电阻特性(半绝缘性)。随着 Fe 元素掺入, GaN 晶体中的电阻率逐步提升(见图 8(d)), 且蓝宝石衬底上的 GaN 外延层内部残余应力的弛豫效应随 Fe 掺杂浓度增加越发显著<sup>[67]</sup>。掺铁 GaN 具有良好的热稳定性, 电阻率即使在 1050 °C 的退火温度下也基本保持不变。但当 Fe 掺杂浓度过高时( $\geq 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), 引入杂质可能会导致缺陷密度的增加, 晶体质量开始恶化<sup>[60]</sup>。与 Fe<sub>Ga</sub> 相比, Fe<sub>N</sub> 和间隙构型 Fe<sub>i</sub> 上的 Fe 具有非常高的形成能(见图 8(b)), Fe 原子掺入 GaN 中通常占据 GaN 晶格中的 Ga 位置<sup>[68]</sup>。在高掺杂浓度中 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 同时存在, 而在较低浓度的掺杂材料中只存在 Fe<sup>3+</sup>。由于 Fe<sup>3+</sup> 的离子半径小于 Ga<sup>3+</sup>, 而且 Fe-N 键比 Ga-N 键短, Fe 附近的 Ga-N 键长增加, 导致掺杂后晶胞参数 *a*、*b* 略有增大, *c* 略有减小<sup>[69]</sup>。

由于掺 Fe GaN 的电阻率受 Fe 杂质对无意掺杂的浅施主杂质的补偿所影响, GaN 中载流子浓度和迁移率均随 Fe 浓度增加而减小(见图 8(c))。通过降低背景杂质浓度, 可以大幅降低实现半绝缘电特性所需的 Fe 浓度<sup>[70]</sup>。当 GaN 受到双光子激发后, 产生的自由电子会被 Fe<sup>3+</sup>[<sup>4</sup>E(G)]俘获, Fe<sup>3+</sup> 被电离为

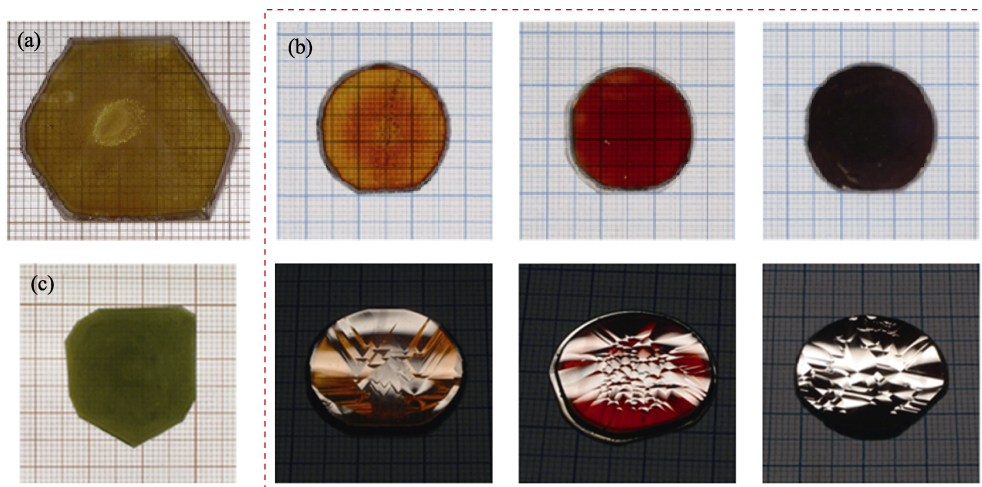


图 7 半绝缘 GaN 晶片形貌图

Fig. 7 Image of semi-insulated GaN wafers  
(a) Fe-doped<sup>[62]</sup>; (c) Mn-doped<sup>[63]</sup>; (b) C-doped<sup>[60]</sup>



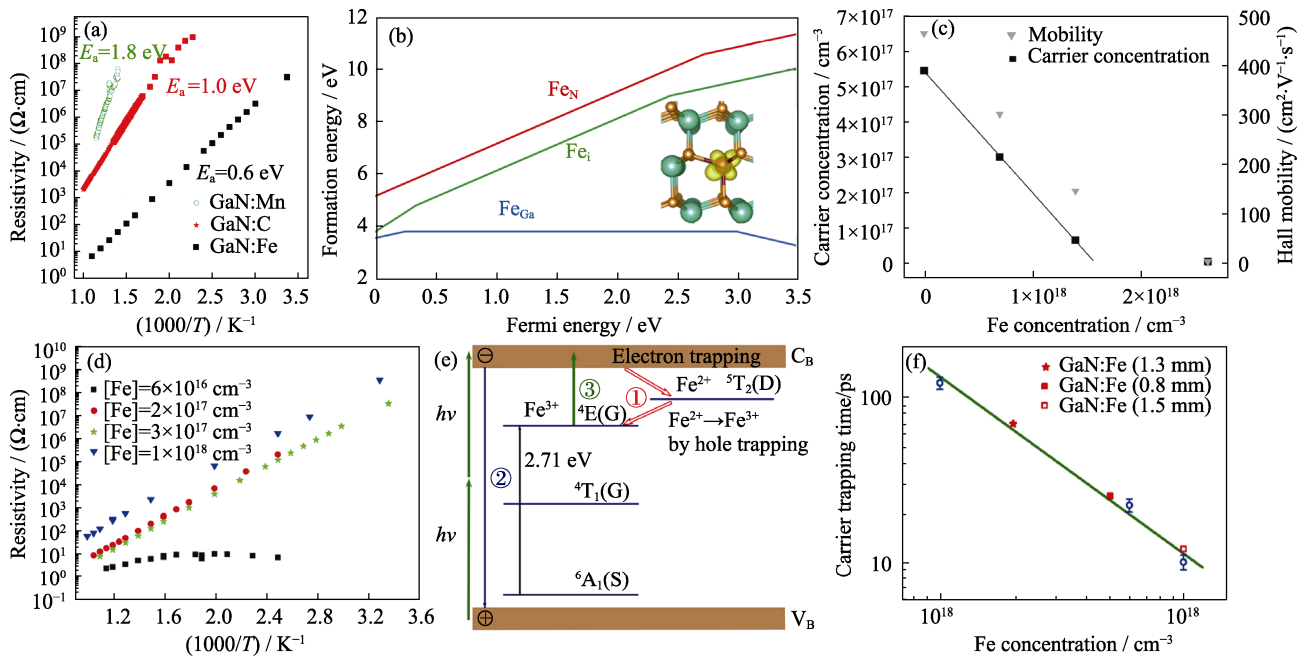
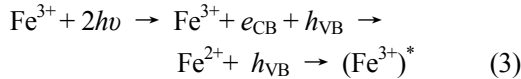


图 8 Fe 掺杂 GaN

Fig. 8 Fe-doped GaN

(a) Resistivity as a function of reciprocal temperature for samples doped with Mn, C, and Fe<sup>[68]</sup>; (b) Formation energy *versus* Fermi level for Fe<sub>Ga</sub>, Fe<sub>N</sub> and Fe<sub>i</sub> in GaN in different charge states, under Ga-rich conditions<sup>[68]</sup>; (c) Carrier concentration and Hall mobility *versus* Fe concentration in GaN films co-doped with Si and Fe<sup>[70]</sup>; (d) Resistivity *versus* inverse temperature for samples doped with Fe at various Fe concentrations<sup>[63]</sup>; (e) Schematic diagram of the energy levels and carrier decay processes of Fe-doped GaN<sup>[71]</sup>; (f) Carrier trapping time for Fe-doped GaN bulk crystals<sup>[72]</sup>

Fe<sup>2+</sup>, 由于 Fe<sup>2+</sup>与空穴之间的库仑作用, Fe<sup>2+</sup>[<sup>5</sup>T<sub>2</sub>(D)] 会俘获空穴转变为 Fe<sup>3+</sup>[<sup>4</sup>E(G)]的激发态。这些载流子俘获(Carrier trapping)过程给载流子复合提供了额外的路径, 缩短了光生载流子的寿命<sup>[71]</sup>(图 8(e))。



由于载流子俘获效应, 载流子的寿命显著缩短, 且随 Fe 浓度的升高线性降低。在高掺杂 Fe 浓度下 (1×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>), 等效载流子寿命可以缩短至 10 ps, 比 Si 掺杂和非掺杂 GaN 晶体提高了将近三个量级<sup>[72]</sup>(图 8(f))。但由于 Fe 会产生寄生沉淀, Fe 浓度存在掺杂上限, 因此载流子的寿命不会无限缩短<sup>[73]</sup>。

HVPE 中的 Fe 掺杂常用的源材料是二茂铁 (Cp<sub>2</sub>Fe), 与起泡器一起使用可以将源材料加入到 HVPE 气体混合物中<sup>[74]</sup>, 但是 Cp<sub>2</sub>Fe 会造成碳无意掺杂进入材料。Fe 还可以以纯金属的形式在 HVPE 中作为掺杂剂(将 HCl 气体流过纯金属)。二者的本质都是通过与 HCl 反应形成 FeCl<sub>2</sub> 并被传送到衬底作为 HVPE 生长表面上的掺杂物质。

Iwinska 等<sup>[62]</sup>利用氨热 GaN 作籽晶, 以固体 Fe 为掺杂源, 采用 HVPE 法生长了 GaN 晶体, 获得了 Fe 和 Mn 共掺杂的 GaN 晶体。Freitas 等<sup>[75]</sup>通过 HVPE 采用一种新的铁先驱体 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为掺杂剂(避免从有机金属源吸收 C), 以补偿普遍存在的 Si 和 O

浅施主杂质, 在 GaN/蓝宝石衬底上生长了厚的独立掺铁半绝缘 GaN 层。

Fe 掺杂 GaN 中的 Fe 浓度随生长速率的增大而减小, 当以 Fe 掺杂 GaN 为衬底进行非掺杂 GaN 的外延生长时, Fe 元素可以通过固相扩散、表面偏析或气相扩散加入到外延生长的“非掺杂 GaN”中, 从而影响器件的性能<sup>[70]</sup>。Fe 在 GaN 掺杂中会产生寄生沉淀, 限制样品掺杂浓度的进一步提升。如何克服这一问题, 提高 Fe 的掺杂浓度仍是研究重点。

C 是另一种较好的半绝缘 GaN 掺杂剂, HVPE 常以 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 等含 C 气体作为掺杂源。众所周知, 在 GaN 中的 C 杂质, 不仅作为供体, 而且作为受体(不同环境下 C<sub>Ga</sub> 和 C<sub>N</sub> 的形成能与费米能级的关系见图 9(a))。当 C 浓度低于 1×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 时, C 原子在 GaN 晶体结构中占据 N 原子位置 (C<sub>N</sub>)(见图 9(b)), 表现为深层受体<sup>[76]</sup>; C 掺杂浓度过量后, GaN 中形成了大量的 Ga 位 C(C<sub>Ga</sub>)作为供体, 补偿 C<sub>N</sub>, 从而降低深层受体的浓度<sup>[77-78]</sup>。C<sub>N</sub> 在 2.2 eV 附近产生黄色发光带, 在 2.9 eV 附近产生蓝色发光带(C<sub>N</sub> 跃迁发光过程见图 9(c))<sup>[79-80]</sup>。C 掺杂虽然会产生与掺杂浓度相关的缺陷<sup>[81]</sup>(见图 9(d)), 但不会对 GaN 晶体的应力和位错增值产生影响, 即使 C 杂质浓度超过 1×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, GaN 材料也能保持良好的晶体质量<sup>[8]</sup>, 适度的碳掺杂甚至可能通过更

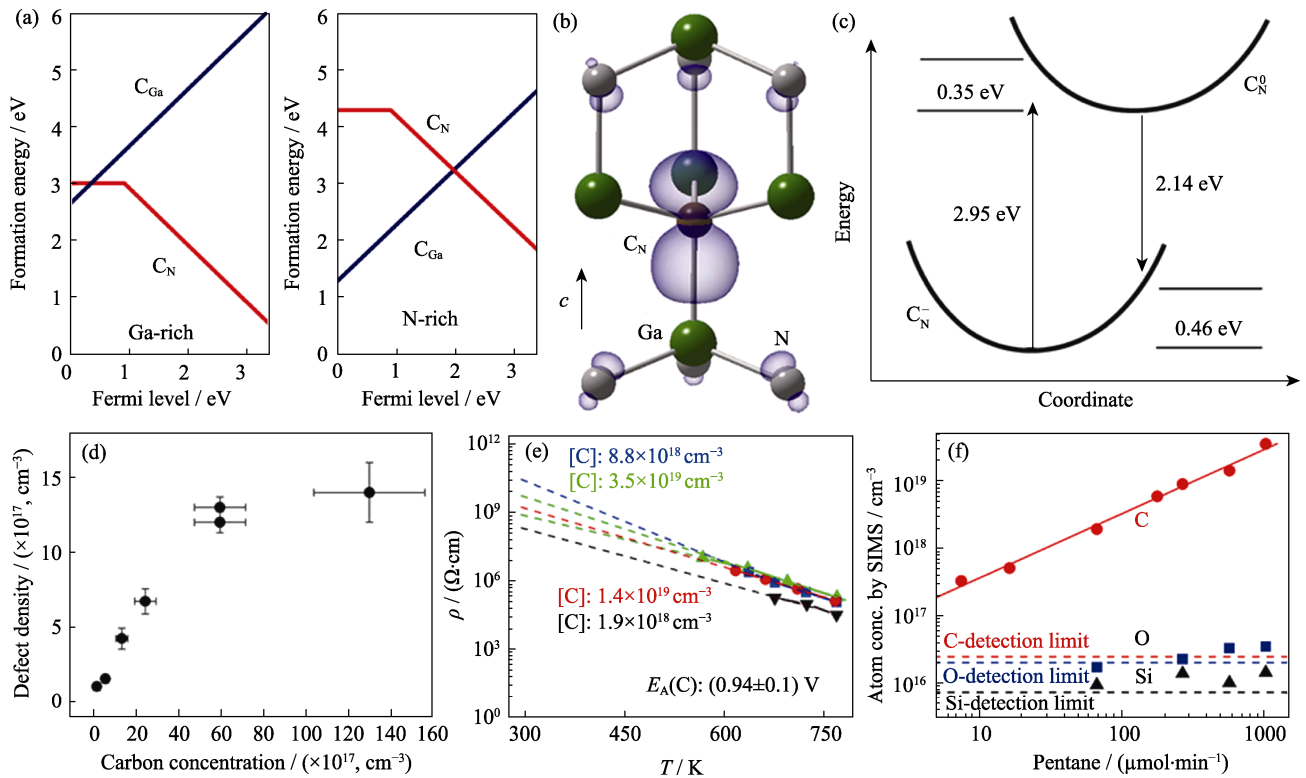


图 9 C 掺杂 GaN

Fig. 9 C-doped GaN

(a) Formation energy versus Fermi level for  $C_{Ga}$  and  $C_N$  in GaN: Ga-rich conditions (left), and N-rich conditions (right)<sup>[79]</sup>; (b)  $C_N$  impurity model in GaN<sup>[79]</sup>; (c) Optical transitions of  $C_N$  in GaN<sup>[79]</sup>; (d) Defect density as a function of C concentration<sup>[81]</sup>; (e) Temperature-dependent resistivity for C doped GaN<sup>[82]</sup>; (f) Concentrations of carbon, oxygen, and silicon in C-doped GaN layers versus the input mole fraction of pentane<sup>[82]</sup>

强地降低边缘位错密度来提高晶体质量<sup>[82]</sup>。通过控制 C 前驱体的输入分压调控 C 掺杂浓度可以获得高达  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  的室温电阻率(图 9(e, f))。此外,有详细的光电离光谱学研究表明,C 杂质与 HEMT 设备中的陷阱中心相关,会导致设备的电流崩塌<sup>[83]</sup>,  $C_N$  作为一个深层受体补偿 n 型背景杂质,抑制高电场下的泄漏电流,从而提高击穿电压;当掺杂浓度过高时,深能级受体对 n 型背景杂质的补偿受到  $C_{Ga}-C_N$  自补偿效应的抑制,进而降低击穿电压<sup>[77,84]</sup>。

2021 年上海理工大学的赖云和镓特半导体科技有限公司的 Luo 等<sup>[85]</sup>利用 HVPE 以浓度为 5% 的甲烷气体为掺杂源,成功制备了 4 英寸高质量自支撑半绝缘 GaN 晶圆片,位错密度低于  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,电阻率  $>10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。Lyons 等<sup>[86]</sup>利用光学实验和混合密度泛函理论计算研究了 HVPE 生长的 C 掺杂 GaN 的性质,光致发光测量结果显示,黄色发光带随 C 浓度的变化,表明 GaN 中 C 的性质随着 C 含量的增加而发生变化。

半绝缘 GaN 具有较高的暗态电阻和良好的光电特性、压电特性以及较强的耐辐射能力,应用范围广泛,发展势头较好。利用 HVPE 掺杂 Fe、C 等杂质来生长半绝缘 GaN,方法简单,晶体质量高,

受到研究人员的广泛青睐,具有较高的研究价值与商业价值。

### 3 结语与展望

随着 Si 材料的研究逐渐达到物理极限, GaN 以其优异的性能而成为未来半导体行业的首选材料之一。GaN 作为第三代宽禁带半导体材料,具有耐腐蚀、高击穿电压、高电子迁移率以及高化学稳定性等优点,是制备激光器(LD)、发光二极管(LED)、高电子迁移率晶体管(HEMT)、射频器件(RF)以及电力电子器件的理想衬底材料,被广泛应用于光伏发电、激光显示、轨道交通、相控阵雷达和 5G 通信等生产生活以及国防安全领域。相比于其它的 GaN 制备方法, HVPE 方法以其快速的生长速率、温和的生长条件以及低廉的生长成本,吸引了广泛注意,是目前研究重点之一。由于 HVPE 中石英腔的普遍使用,非掺杂 GaN 中存在固有施主杂质(Si、O),使其表现为 n 型导电性质,往往引起寄生电压、电流泄漏等问题,并且由于电阻率低、波动范围大,因此其不适合直接应用于实际器件的制造。制备过程中使用不同掺杂剂作为掺杂源,可以获得不同类型的

掺杂 GaN, 改善其电学性能, 扩展应用范围(表 1)。Si 掺杂和 Ge 掺杂可以获得 n 型 GaN, 把 GaN 的载流子浓度提高到  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上, 满足高功率(光电和电子)垂直器件的需求。Mg 掺杂获得的 p 型 GaN 具有独特的光电性能, 可用于制作发光器件。利用 Fe、C 等深受主杂质制备的高电阻半绝缘 GaN 具有用于制造横向导电器件的潜在能力, 如 HEMT, 其制备工艺简单, 性能优异, 并提高了器件长期运行的可靠性, 具有十分广泛的应用前景, 成为研究重点。

目前 GaN 晶体 HVPE 生长存在着晶体生长普遍面临的问题, 即生长工艺的研究先于生长机理的研究。随着 GaN 生长技术的不断发展, 生长机制的研究缺乏也将限制晶体生长技术的进一步提升。为此, 生长工艺与机理的研究必须双管齐下, 要理论联系实际, 推动 HVPE-GaN 晶体完善与进步。对于 GaN 掺杂, 要进一步降低晶体材料本身的缺陷, 提升掺杂水平, 优化晶体性能。随着 HVPE-GaN 晶体生长与掺杂工艺的提升, 大尺寸、高质量、性能优良 GaN 晶体的制备, GaN 基底材料必将会在高功率、高频通信等领域获得更加广泛的应用。

## 参考文献:

- [1] HARIMA H. Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14(38)**: R967.
- [2] ZHANG Y M, WANG J F, CAI D M, *et al.* Progress on GaN single crystal substrate grown by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, **49(11)**: 1970.
- [3] ZHANG Y M, WANG J F, CAI D M, *et al.* Growth and doping of bulk GaN by hydride vapor phase epitaxy. *Chinese Physics B*, 2020, **29(2)**: 026104.
- [4] 田媛. HVPE 生长自支撑 GaN 单晶及其性质研究. 济南: 山东大学晶体材料研究所博士学位论文, 2016.
- [5] 胡海啸. 自支撑 GaN 单晶的 HVPE 生长及加工研究. 济南: 山东大学晶体材料研究所博士学位论文, 2020.
- [6] HSU P S, KELCHNER K M, TYAGI A, *et al.* InGaN/GaN blue laser diode grown on semipolar (30 $\bar{3}$ 1) free-standing GaN substrates. *Applied Physics Express*, 2010, **3(5)**: 052702.
- [7] ABBAS A S, ALYAMANI A Y, NAKAMURA S, *et al.* Enhancement of n-type GaN (20 $\bar{2}$ 1) semipolar surface morphology in photo-electrochemical undercut etching. *Applied Physics Express*, 2019, **12(3)**: 036503.
- [8] BOCKOWSKI M, IWINSKA M, AMILUSIK B, *et al.* Doping in bulk HVPE-GaN grown on native seeds-highly conductive and semi-insulating crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2018, **499**: 1.
- [9] VORONENKOV V V, BOCHKAREVA N I, GORBUNOV R I, *et al.* Two modes of HVPE growth of GaN and related macro-defects. *Physica Status Solidi C*, 2013, **10(3)**: 468471.
- [10] LEE M, PARK S. Stress-engineered growth of homoepitaxial GaN crystals using hydride vapor phase epitaxy. *RSC Advances*, 2018, **8(62)**: 35571.
- [11] ZHANG L, SHAO Y, HAO X, *et al.* Improvement of crystal quality HVPE grown GaN on an H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> etched template. *CrystEngComm*, 2011, **13(15)**: 5001.
- [12] VORONENKOV V V, LELIKOV Y S, ZUBRILOV A S, *et al.* Thick GaN film stress-induced self-separation. IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, St. Petersburg and Moscow, 2019: 833.
- [13] MYNBAEVA M, TITKOV A, KRYZHANOVSKI A, *et al.* Strain relaxation in GaN layers grown on porous GaN sublayers. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 1999, **4(14)**: 1.
- [14] DING S, LI Y W, XIU X Q, *et al.* Comparison study of GaN films grown on porous and planar GaN templates. *Chinese Physics B*, 2020, **29(3)**: 038103.
- [15] LIU N, JIANG Y, XIAO J, *et al.* Fabrication of 2-inch free-standing GaN substrate on sapphire with a combined buffer layer by HVPE. *Frontiers in Chemistry*, 2021, **9**: 671720.
- [16] KIM T, JUNG Y H, SONG J, *et al.* High-efficiency, microscale GaN light-emitting diodes and their thermal properties on unusual substrates. *Small*, 2012, **8(11)**: 1643.
- [17] TONG X L, LI L, ZHANG D S, *et al.* The influences of laser scanning speed on the structural and optical properties of thin GaN films separated from sapphire substrates by excimer laser lift-off. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42(4)**: 045414.
- [18] KIM J, KIM J H, CHO S H, *et al.* Selective lift-off of GaN light-emitting diode from a sapphire substrate using 266-nm diode-pumped solid-state laser irradiation. *Applied Physics A*, 2016, **122(4)**: 1.
- [19] CHU C F, LAI F I, CHU J T, *et al.* Study of GaN light-emitting diodes fabricated by laser lift-off technique. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95(8)**: 3916.
- [20] TAVERNIER P R, CLARKE D R. Mechanics of laser-assisted debonding of films. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89(3)**: 1527.
- [21] UEDA T, ISHIDA M, YURI M. Separation of thin GaN from sapphire by laser lift-off technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, **50(4R)**: 041001.
- [22] FUJIKURA H, KONNO T, SUZUKI T, *et al.* Macrodefect-free, large, and thick GaN bulk crystals for high-quality 2–6 in. GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy with hardness control. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, **57(6)**: 065502.
- [23] FUJIMOTO S, ITAKURA H, TANIKAWA T, *et al.* Growth of GaN and improvement of lattice curvature using symmetric hexagonal SiO<sub>2</sub> patterns in HVPE growth. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, **58(SC)**: SC1049.
- [24] YOSHIDA T, SHIBATA M. GaN substrates having a low dislocation density and a small off-angle variation prepared by hydride vapor phase epitaxy and maskless-3D. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, **59(7)**: 071007.
- [25] MIKAWA Y, ISHINABE T, KAGAMITANI Y, *et al.* Recent progress of large size and low dislocation bulk GaN growth. *Gallium Nitride Materials and Devices XV*, 2020, **11280**: 1128002.
- [26] SHIM J H, PARK J S, PARK J G. A bow-free freestanding GaN wafer. *RSC Advances*, 2020, **10(37)**: 21860.
- [27] 中镓半导体: 低位错密度氮化镓自支撑衬底产品量产! 化合物半导体市场(2021-12-29). <https://mp.weixin.qq.com/s/eo-ogOy-7hkWgLr0I1vSw>.
- [28] LIU L, YU R, WANG G, *et al.* Fabrication of a 2 inch free standing porous GaN crystal film and application in the growth of relaxed crack-free thick GaN. *CrystEngComm*, 2021, **23(41)**: 7245.
- [29] YU R, WANG G, SHAO Y, *et al.* From bulk to porous GaN crystal: precise structural control and its application in ultraviolet photo-detectors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(45)**: 14116.
- [30] ZHANG L, DAI Y, WU Y, *et al.* Epitaxial growth of a self-

- separated GaN crystal by using a novel high temperature annealing porous template. *CrystEngComm*, 2014, **16(38)**: 9063.
- [31] LIU L, ZHANG X, WANG S, *et al.* Nucleation mechanism of GaN crystal growth on porous GaN/sapphire substrates. *CrystEngComm*, 2022, **24(10)**: 1840.
- [32] CAI L L, FENG C J. First-principles study on the electronic structure and optical properties of GaN with Mg doped. *Journal of North China Institute of Science and Technology*, 2019, **16(4)**: 120.
- [33] XIE Z, SUI Y, BUCKERIDGE J, *et al.* Demonstration of the donor characteristics of Si and O defects in GaN using hybrid QM/MM. *Physica Status Solidi (A)*, 2017, **214(4)**: 1600445.
- [34] FREITAS J A. Pervasive shallow donor impurities in GaN. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2019, **9(1)**: 015009.
- [35] VAUDO R P, XU X, SALANT A D, *et al.* Background impurity reduction and iron doping of gallium nitride wafers. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2002, **743**: 207.
- [36] LIPSKI F. Si-doped GaN by Hydride-vapour-phase-epitaxy Using a Ga: Si-solution as Doping Source. Annual Report, Institute of Optoelectronics, Ulm University, 2007: 53.
- [37] RICHTER E, HENNIG C, ZEIMER U, *et al.* N-type doping of HVPE-grown GaN using dichlorosilane. *Physica Status Solidi (A)*, 2006, **203(7)**: 1658.
- [38] IWINSKA M, SOCHACKI T, AMILUSIK M, *et al.* Homoepitaxial growth of HVPE-GaN doped with Si. *Journal of Crystal Growth*, 2016, **456**: 91.
- [39] MARKURT T, LYMPERAKIS L, NEUGEBAUER J, *et al.* Blocking growth by an electrically active subsurface layer: the effect of Si as an antisurfactant in the growth of GaN. *Physical Review Letters*, 2013, **110(3)**: 036103.
- [40] XIE J, MITA S, HUSSEY L, *et al.* On the strain in n-type GaN. *Applied Physics Letters*, 2011, **99(14)**: 141916.
- [41] FRITZE S, DADGAR A, WITTE H, *et al.* High Si and Ge n-type doping of GaN doping-limits and impact on stress. *Applied Physics Letters*, 2012, **100(12)**: 122104.
- [42] RICHTER E, STOICA T, ZEIMER U, *et al.* Si doping of GaN in hydride vapor-phase epitaxy. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42(5)**: 820.
- [43] XIA S Y, ZHANG Y M, WANG J F, *et al.* HVPE growth of bulk GaN with high conductivity for vertical devices. *Semiconductor Science and Technology*, 2021, **36(1)**: 014009.
- [44] OSHIMA Y, YOSHIDA T, WATANABE K, *et al.* Properties of Ge-doped, high-quality bulk GaN crystals fabricated by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312(24)**: 3569.
- [45] WIENEKE M, WITTE H, LANGE K, *et al.* Ge as a surfactant in metal-organic vapor phase epitaxy growth of a-plane GaN exceeding carrier concentrations of  $1020 \text{ cm}^{-3}$ . *Applied Physics Letters*, 2013, **103(1)**: 012103.
- [46] BOGUSLAWSKI P, BERNHOLC J. Doping properties of C, Si, and Ge impurities in GaN and AlN. *Physical Review B*, 1997, **56(15)**: 9496.
- [47] IWINSKA M, TAKEKAWA N, IVANOV V Y, *et al.* Crystal growth of HVPE-GaN doped with germanium. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **480**: 102.
- [48] ZHANG Y M, WANG J F, SU X J, *et al.* Investigation of pits in Ge-doped GaN grown by HVPE. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, **58(12)**: 120910.
- [49] USIKOV A, KOVALENKOV O, SOUKHOVEEV V, *et al.* Electrical and optical properties of thick highly doped p-type GaN layers grown by HVPE. *Physica Status Solidi (c)*, 2008, **5(6)**: 1829.
- [50] NAKAMURA S, IWASA N, SENOH M S M, *et al.* Hole compensation mechanism of p-type GaN films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, **31(5R)**: 1258.
- [51] AMANO H, KITO M, HIRAMATSU K, *et al.* P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, **28(12A)**: L2112.
- [52] TONG Y Z, LI F, YANG Z J, *et al.* Electrical property and annealing characteristics of heavy Mg-doped GaN films. *Semiconductor Optoelectronics*, 2001, **22(2)**: 140.
- [53] OHNISHI K, AMANO Y, FUJIMOTO N, *et al.* Halide vapor phase epitaxy of p-type Mg-doped GaN utilizing MgO. *Applied Physics Express*, 2020, **13(6)**: 061007.
- [54] KIMURA T, OHNISHI K, AMANO Y, *et al.* Thermodynamic analysis of the gas phase reaction of Mg-doped GaN growth by HVPE using MgO. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, **59(8)**: 088001.
- [55] OHNISHI K, AMANO Y, FUJIMOTO N, *et al.* Electrical properties and structural defects of p-type GaN layers grown by halide vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2021, **566**: 126173.
- [56] ROMANO L T, KNEISSL M, NORTHRUP J E, *et al.* Influence of microstructure on the carrier concentration of Mg-doped GaN films. *Applied Physics Letters*, 2001, **79(17)**: 2734.
- [57] TETSUO N, NOBUYUKI I, KAZUYOSHI T, *et al.* Wide range doping control and defect characterization of GaN layers with various Mg concentrations. *Journal of Applied Physics*, 2018, **124(16)**: 165706.
- [58] HORITA M, TAKASHIMA S, TANAKA R, *et al.* Hall-effect measurements of metalorganic vapor-phase epitaxy-grown p-type homoepitaxial GaN layers with various Mg concentrations. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, **56(3)**: 031001.
- [59] HEITZ R, MAXIM P, ECKEY L, *et al.* Excited states of  $\text{Fe}^{3+}$  in GaN. *Physical Review B*, 1997, **55**: 4382.
- [60] IWINSKA M, PIOTRZKOWSKI R, LITWIN-STASZEWSKA E, *et al.* Highly resistive C-doped hydride vapor phase epitaxy-GaN grown on ammonothermally crystallized GaN seeds. *Applied Physics Express*, 2016, **10(1)**: 011003.
- [61] FREITAS JR J A, TISCHLER J G, KIM J H, *et al.* Properties of Fe-doped semi-insulating GaN substrates for high-frequency device fabrication. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **305(2)**: 403.
- [62] IWINSKA M, PIOTRZKOWSKI R, LITWIN-STASZEWSKA E, *et al.* Crystallization of semi-insulating HVPE-GaN with solid iron as a source of dopants. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **475**: 121.
- [63] IWINSKA M, ZAJAC M, LUCZNIK B, *et al.* Iron and manganese as dopants used in the crystallization of highly resistive HVPE-GaN on native seeds. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, **58(SC)**: SC1047.
- [64] VAUDO R P, XU X, SALANT A, *et al.* Characteristics of semi-insulating, Fe-doped GaN substrates. *Physica Status Solidi (A)*, 2003, **200(1)**: 18.
- [65] BAUR J, MAIER K, KUNZER M, *et al.* Infrared luminescence of residual iron deep level acceptors in gallium nitride (GaN) epitaxial layers. *Applied Physics Letters*, 1994, **64(7)**: 857.
- [66] CORDIER Y, AZIZE M, BARON N, *et al.* Subsurface Fe-doped semi-insulating GaN templates for inhibition of regrowth interface pollution in AlGaIn/GaN HEMT structures. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310(5)**: 948.
- [67] ZHENG C C, NING J Q, WU Z P, *et al.* Effects of Fe doping on the strain and optical properties of GaN epilayers grown on sapphire substrates. *RSC Advances*, 2014, **4(98)**: 55430.
- [68] WICKRAMARATNE D, SHEN J X, DREYER C E, *et al.* Iron as a source of efficient Shockley-Read-Hall recombination in GaN. *Applied Physics Letters*, 2016, **109(16)**: 162107.
- [69] 周淼. Fe 掺杂 GaN 材料电子结构与光学特性的研究. 西安: 西安理工大学硕士学位论文, 2018.



- [70] HEIKMAN S, KELLER S, MATES T, *et al.* Growth and characteristics of Fe-doped GaN. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **248**: 513.
- [71] FANG Y, YANG J, LI Z, *et al.* Optical nonlinearities and carrier dynamics in Fe doped GaN single crystal. *Applied Physics Letters*, 2014, **105(16)**: 161909.
- [72] FANG Y, WU X, YANG J, *et al.* Effect of Fe-doping on nonlinear optical responses and carrier trapping dynamics in GaN single crystals. *Applied Physics Letters*, 2015, **107(5)**: 051901.
- [73] ČESNA A, SÖDERSTRÖM D, MARCINKEVIČIUS S, *et al.* Carrier trapping in iron-doped GaInP. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85(2)**: 1234.
- [74] RICHTER E, GRIDNEVA E, WEYERS M, *et al.* Fe-doping in hydride vapor-phase epitaxy for semi-insulating gallium nitride. *Journal of Crystal Growth*, 2016, **456**: 97.
- [75] FREITAS J A, CULBERTSON J C, GLASER E R, *et al.* Efficient iron doping of HVPE GaN. *Journal of Crystal Growth*, 2018, **500**: 111.
- [76] ZVANUT M E, PAUDEL S, GLASER E R, *et al.* Incorporation of carbon in free-standing HVPE-grown GaN substrates. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48(4)**: 2226.
- [77] ZHOU D, NI Y, HE Z, *et al.* Investigation of breakdown properties in the carbon doped GaN by photoluminescence analysis. *Physica Status Solidi (C)*, 2016, **13(5/6)**: 345.
- [78] PIOTRZKOWSKI R, ZAJAC M, LITWIN-STASZEWSKA E, *et al.* Self-compensation of carbon in HVPE-GaN:C. *Applied Physics Letters*, 2020, **117(1)**: 012106.
- [79] LYONS J L, JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN. *Applied Physics Letters*, 2010, **97(15)**: 152108.
- [80] RESHCHIKOV M A, VOROBIOV M, DEMCHENKO D O, *et al.* Two charge states of the CN acceptor in GaN: evidence from photoluminescence. *Physical Review B*, 2018, **98(12)**: 125207.
- [81] ZVANUT M E, PAUDEL S, SUNAY U R, *et al.* Charge transfer process for carbon-related center in semi-insulating carbon-doped GaN. *Journal of Applied Physics*, 2018, **124(7)**: 075701.
- [82] RICHTER E, BEYER F C, ZIMMERMANN F, *et al.* Growth and properties of intentionally carbon-doped GaN layers. *Crystal Research and Technology*, 2020, **55(2)**: 1900129.
- [83] KLEIN P B, BINARI S C, IKOSSI K, *et al.* Current collapse and the role of carbon in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2001, **79(21)**: 3527.
- [84] FUJIKURA H, HAYASHI K, HORIKIRI F, *et al.* Elimination of macrostep-induced current flow nonuniformity in vertical GaN PN diode using carbon-free drift layer grown by hydride vapor phase epitaxy. *Applied Physics Express*, 2018, **11(4)**: 045502.
- [85] LAI Y, LUO X J, WANG X Y. C-doped semi-insulating GaN grown by HVPE. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, **48(9)**: 13.
- [86] LYONS J L, GLASER E R, ZVANUT M E, *et al.* Carbon complexes in highly C-doped GaN. *Physical Review B*, 2021, **104(7)**: 075201.