



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112567079 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 26

(21) 申请号 201980054233.0
 (22) 申请日 2019.06.18
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112567079 A
 (43) 申请公布日 2021.03.26
 (30) 优先权数据
 62/686,883 2018.06.19 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.02.19
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2019/037626 2019.06.18
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/246027 EN 2019.12.26
 (73) 专利权人 晶化成半导体公司
 地址 美国纽约州
 (72) 发明人 R·T·伯恩多考夫
 J·R·格兰达基 陈贱峰 王时超
 木村徹 T·米巴赫 山岡慶祐
 L·J·邵瓦尔特
 (74) 专利代理机构 南京苏创专利代理事务所
 (普通合伙) 32273
 专利代理师 常晓慧

(51) Int.Cl.
 C30B 29/40 (2006.01)
 C30B 33/02 (2006.01)
 C30B 35/00 (2006.01)
 C30B 23/00 (2006.01)
 C30B 23/02 (2006.01)
 H01L 33/16 (2006.01)
 H01L 33/00 (2006.01)

(56) 对比文件
 US 2018/0033913 A1, 2018.02.01
 JP 特开2016-94337 A, 2016.05.26
 US 2011/0008621 A1, 2011.01.13
 US 2009/0283028 A1, 2009.11.19
 JP 昭59-178720 A, 1984.10.11
 陈秀文. AlN薄膜外延生长及光电性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 信息科技辑》.2014, 参见摘要部分第1-2段、第2页图1-1、第1页第2段、第23页第2段.
 陈秀文. AlN薄膜外延生长及光电性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 信息科技辑》.2014, 参见摘要部分第1-2段、第2页图1-1、第1页第2段、第23页第2段.

审查员 汤永辉

权利要求书2页 说明书32页 附图14页

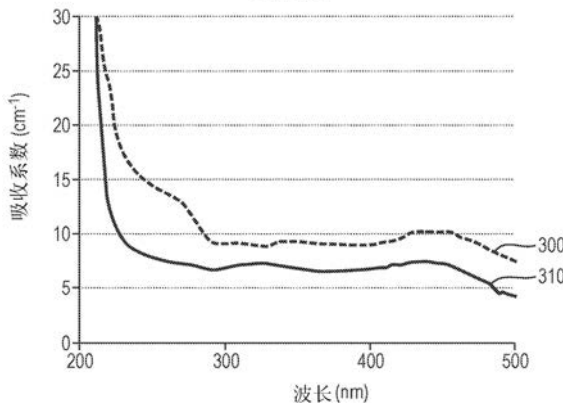
(54) 发明名称

深紫外透明的氮化铝晶体及其形成方法

(57) 摘要

在各种实施例中,单晶氮化铝晶锭和基底在深紫外波长处具有低乌尔巴赫能量和/或吸收系数。单晶氮化铝可以用作制造诸如发光二极管和激光器等发光器件的平台。单晶氮化铝可以由具有受控水平的诸如碳的杂质的气相形成。单晶氮化铝可以通过准等温退火和受控的冷却进行热处理,以提高其紫外吸收系数和/或乌尔巴赫能量。

紫外光谱



1. 一种块状AlN单晶,在5.85eV至6.0eV的入射光子能量范围内具有在0.2eV至1.8eV的范围的乌尔巴赫能量,乌尔巴赫能量 E_U 定义为:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_U} \right)$$

其中, α 为块状AlN单晶在入射光子能量 hv 下的吸收系数,以及 α_0 为零光子能量下的吸收系数相对应的常数;并且

其中,所述块状AlN单晶为直径至少25mm且厚度大于100 μm 的基底。

2. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶,其中,乌尔巴赫能量在0.21eV至1.0eV的范围内。

3. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶,其中,直径为至少50mm。

4. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶,其中,对于220nm至280nm的整个波长范围,所述块状AlN单晶的紫外(UV)吸收系数小于 10cm^{-1} 。

5. 根据权利要求4所述的块状AlN单晶,其中,对于220nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数为不小于 5cm^{-1} 。

6. 根据权利要求4所述的块状AlN单晶,其中,对于220nm至280nm的整个波长范围,所述紫外吸收系数在 $\pm 2\text{cm}^{-1}$ 内恒定。

7. 根据权利要求4所述的块状AlN单晶,其中,对于220nm至280nm的整个波长范围,所述紫外吸收系数在 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 内恒定。

8. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶,其中,对于210nm至220nm的整个波长范围,所述块状AlN单晶的紫外(UV)吸收系数小于 30cm^{-1} 。

9. 根据权利要求8所述的块状AlN单晶,其中,对于210nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数为不小于 5cm^{-1} 。

10. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶,其中,对于240nm至280nm的整个波长范围,所述块状AlN单晶的紫外(UV)吸收系数小于 8cm^{-1} 。

11. 根据权利要求10所述的块状AlN单晶,其中,对于240nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数为不小于 5cm^{-1} 。

12. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶,其中,对于215nm至220nm的整个波长范围,所述块状AlN单晶的紫外(UV)吸收系数小于 20cm^{-1} 。

13. 根据权利要求12所述的块状AlN单晶,其中,对于220nm的波长,紫外吸收系数小于 15cm^{-1} 。

14. 根据权利要求12所述的块状AlN单晶,其中,对于215nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数为不小于 5cm^{-1} 。

15. 根据权利要求12所述的块状AlN单晶,其中,对于215nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数为不小于 10cm^{-1} 。

16. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶,其中,对于220nm至240nm的整个波长范围,所述块状AlN单晶的紫外(UV)吸收系数小于 15cm^{-1} 。

17. 根据权利要求16所述的块状AlN单晶,其中,对于230nm的波长,紫外吸收系数小于 10cm^{-1} 。

18. 根据权利要求16所述的块状AlN单晶,其中,对于220nm至240nm的整个波长范围,紫

外吸收系数为不小于 5cm^{-1} 。

19. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶, 其中, 对于220nm至230nm的整个波长范围, 所述块状AlN单晶的紫外 (UV) 吸收系数小于 15cm^{-1} 。

20. 根据权利要求1所述的块状AlN单晶, 进一步包括设置在其上方的发光器件。

21. 根据权利要求20所述的块状AlN单晶, 其中, 所述发光器件 (i) 包括发光二极管或激光器, 以及 (ii) 配置为发射紫外光。

深紫外透明的氮化铝晶体及其形成方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2018年6月19日提交的美国临时专利申请No. 62/686,883的权益和优先权,其全部公开内容通过引用并入本申请。

技术领域

[0003] 在各种实施例中,本发明涉及单晶氮化铝(A1N)的制造。

背景技术

[0004] 氮化铝(A1N)作为用于各种应用的半导体材料具有广阔的前景,例如,用于诸如短波长发光二极管(LED)和激光器之类的光电器件,光存储介质中的介电层,电子基底以及需要高热导率的芯片载体,以及其他许多应用。原则上,A1N的性质可以允许实现低至约200纳米(nm)的波长的光发射。最近的工作表明,当在由块状A1N单晶制备的低缺陷A1N基底上制造时,紫外光(UV)LED具有卓越的性能。由于高热导率和低电导率,A1N基底的使用也有望改善由氮化物半导体制成的高功率射频(RF)器件。但是,基于A1N的半导体器件的商业可行性受到低缺陷的A1N单晶的稀缺性和高成本的限制。

[0005] 为了使单晶A1N基底更容易获得且具有成本效益,并使制造在其上的器件在商业上可行,期望以高生长速率(>0.5mm/h)生长A1N块状晶体,同时保持晶体质量。生长A1N块状单晶最有效的方法是“升华-再冷凝”法,该方法涉及将低质量(通常为多晶)的A1N源材料(source material)升华,再将生成的蒸气再冷凝以形成单晶A1N。美国专利No. 6,770,135(‘135专利)、No. 7,638,346(‘346专利)、No. 7,776,153(‘153专利)和No. 9,028,612(‘612专利),其全部公开内容通过引用并入本申请,描述了A1N的升华-再冷凝生长的各个方面,包括种子和非种子的。

[0006] 尽管A1N基底成为用于制造诸如LED之类的紫外光发光器件的平台,但是它们在此类应用中的性能通常受到其对紫外光的透明度(即“紫外光透明度”)的限制或缺乏紫外光透明性。具有高紫外光透明度的A1N基底通常难以生产,因为紫外光透明度会受到A1N生长过程中引入的污染和/或点缺陷的影响。已经通过在美国专利No. 8,012,257、No. 9,034,103和No. 9,447,519中公开的技术在有限的基础上解决了这些问题,其每一个的全部公开内容通过引用并入本申请。具体地,这些专利公开了用于在多晶A1N源材料制备和单晶A1N的升华-再冷凝生长期间控制氧杂质的引入的技术。虽然据报道这种技术使得能够生产具有低吸收系数并因此具有高紫外透明度的块状A1N晶体,但是,本发明人已经发现,此类技术不能充分解决深紫外波长(即,波长范围从大约210nm至大约280nm)下的紫外透明性。相关地,这些专利考虑了在单晶A1N中使用碳作为掺杂剂,并且最近碳被认为是引起高水平紫外吸收的杂质,特别是在265nm左右的波长下。

[0007] 例如,美国专利No. 9,447,519(‘519专利)的图6,本申请复制下来作为图1A,描述了利用在‘519专利中所述的氧控制技术和受控的生长后冷却生产的A1N晶体的吸收光谱。该A1N晶体对于300nm至350nm之间的波长范围具有小于约 10cm^{-1} 的吸收系数。但是,如图1A

所示,对于约300nm以下的波长,A1N晶体的吸收系数上升到远高于 10cm^{-1} 的值,并且在带边缘附近的吸收系数的斜率相对平缓或渐进,导致在带边缘附近的低波长处具有不均匀的吸收行为。

[0008] 此外,尽管氧和碳被认为是有助于A1N中有害的紫外吸收的杂质,但是从单晶A1N中可以消除的这种杂质的量存在实际的限制。

[0009] 鉴于前述内容,需要在深紫外波长处具有低紫外吸收系数的A1N单晶,以及用于制造这种晶体的技术。

发明内容

[0010] 在本发明的各种实施例中,通过气相生长、杂质控制、在生长系统内的生长后温度控制以及等温的或准等温的生长后退火技术来生产高度紫外透明的A1N单晶。对于230nm至280nm之间的波长,或者在各种实施例中,对于210nm至280nm之间的波长,所得到的单晶A1N有利地表现出低紫外吸收系数(例如,低于 10cm^{-1} ,或者甚至低于 8cm^{-1})。对于210nm和280nm之间的波长,单晶A1N还可以期望地表现出基本上“平的”紫外吸收光谱,例如,在该波长范围(或其一部分)内基本上恒定的紫外吸收系数,例如,在 $\pm 3\text{cm}^{-1}$ 、 $\pm 2\text{cm}^{-1}$ 或甚至 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 内恒定。这样的光谱可以促进光学器件(例如,诸如发光二极管和激光器等发光器件)的工程设计和改进的性能,因为用于这种器件的A1N单晶基底的光学性能将在深紫外波长范围内表现出基本恒定的光学特性。

[0011] 此外,根据本发明实施例的A1N单晶在其在A1N的带边缘附近的紫外吸收光谱中(例如,对于在约210nm至约230nm之间的波长)表现出陡峭的斜率(即,“急下降”)。该性质有利地有助于在深紫外波长处的低紫外吸收,并且有助于由A1N晶体制造的基底以及在其上制造的光学器件的更均匀的光学性能。

[0012] 此外,根据本发明实施例的退火技术有利地不需要从单晶A1N中将碳和氧消除至不合理的低的、不切实际的水平。具体地,本发明的实施例甚至对于氧和/或碳浓度范围在约 10^{18}cm^{-3} 至约 10^{19}cm^{-3} 的A1N晶体也成功地在深紫外波长处产生低紫外吸收。另外,根据本发明实施例的生长后退火技术可以与生长设备内的A1N晶体的高速率冷却相结合,以例如避免晶体的破裂,即使当这种冷却技术使得A1N晶体最初在某些波长下表现出高水平的紫外吸收。

[0013] 如上所述,碳杂质的存在会导致A1N晶体中高水平的紫外吸收。碳的掺入导致在265nm左右的波长处的紫外吸收,这会阻碍紫外发光器件的性能。(在‘519专利中,没有明确考虑控制碳的掺入,因为建议将碳既用作A1N制造的掺杂剂又用作坩埚材料。)此外,氧杂质(或相关的点缺陷)通常导致在310nm左右的波长下的紫外吸收。因此,尽管需要控制氧污染以实现紫外透明性,但是不足以在许多紫外波长下,特别是在光谱的深紫外部分中的那些波长下实现紫外透明性。本发明的实施例包括即使在A1N制造过程期间已经控制了氧和/或碳杂质浓度时也用于改善在A1N单晶中的紫外吸收的技术。

[0014] 根据本发明的实施例,可以通过升华-再冷凝由多晶A1N源材料制造单晶A1N,该多晶A1N源材料的氧和/或碳浓度的范围可以在大约 10^{18}cm^{-3} 至约 10^{19}cm^{-3} ,或甚至约 10^{18}cm^{-3} 或更小。如‘135专利、‘346专利、‘153专利和‘612专利中所述,升华-再冷凝生长过程理想地在陡峭的轴向(即,在晶体生长远离晶种的方向,如果存在晶种的话)温度梯度下进行,而径向

温度梯度可以用来控制生长晶体的直径并影响其晶体质量。在本发明的各种实施例中,晶体生长坩埚内用于促进和控制AlN材料的生长的径向和/或轴向热梯度可以以各种不同的方式进行控制。例如,围绕坩埚布置的各个加热元件可以被供电至不同的水平(且因此具有不同的温度)以在坩埚内建立热梯度。附加地或替代地,热绝缘可以选择性地布置在坩埚周围,使得较薄和/或较少的隔热绝缘位于较高期望温度的区域周围。如在‘612专利中详述的,热屏蔽件也可以以多种不同的布置中的任一种布置在坩埚周围,例如在坩埚上方和/或下方,以便在坩埚内建立期望的热梯度。

[0015] 在晶体生长期间利用的高径向和轴向热梯度必然导致晶体在非等温环境中形成。尽管热梯度使得能够形成大尺寸高质量的AlN晶体,但设置热屏蔽罩、绝缘以及在晶体生长期间负责形成热梯度的生长系统的相关方面也必定导致在晶体生长后晶体冷却期间在生长系统中的热梯度。尽管包括‘519专利在内的各种参考文献都建议以相当缓慢的速度冷却生长设备内生长中的晶体,以控制点缺陷的形成,但这种缓慢的冷却可能会由于热膨胀失配而导致AlN晶体破裂,特别是对于较大的AlN晶体(例如,直径超过约50mm的晶体)。因此,本发明的实施例包括以高冷却速率(例如,超过250°C/小时、300°C/小时、400°C/小时、甚至500°C/小时)将生长中的AlN晶体在生长室内冷却至大约室温(例如,约25°C),这与传统观点相抵触,尽管对晶体的紫外透明度有不利影响。来自生长温度的冷却也可以在没有来自生长系统的加热元件的任何附加施加的热量的情况下进行(例如,施加用于降低冷却速率,称为“受控冷却”)。晶体的冷却可以以仅受例如生长系统的热质量限制的速率进行,并且可以采取步骤以加速晶体的冷却。例如,在生长之后,可以使AlN晶体远离或移出生长系统的“热区”(即,生长系统的直接靠近加热元件或加热炉并由其加热的部分),和/或气体(例如,氮气和/或惰性气体,例如氩气)可以在系统内流动(例如,以高于在晶体生长期间使用的任何流动速率的流动速率)以增加冷却速率。

[0016] 在形成AlN单晶并从生长温度冷却之后,将得到的晶体(或其一部分,例如从结晶晶锭中分离出的晶片或基底)放入高温退火炉中,并在等温或准等温等条件下退火,确保基本均匀加热整个晶体。(如本文所用,炉内的“准等温”条件对应于炉内(或其专用加热区或“热区”)的温度恒定在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 或甚至 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 内,和/或炉内(或其专用加热区或热区)沿任何方向的任何温度梯度小于 $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、小于 $2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、小于 $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 或甚至小于 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$;在各种实施例中,这样的温度梯度可以为至少 0.05°C 或至少 0.1°C 。)即,退火条件优选地与在晶体生长坩埚和生长系统内最初生长和冷却AlN晶体的条件完全不同,所述退火条件理想地配置为在其中形成轴向和/或径向热梯度。例如,可以在配置用于等温退火的电阻加热或RF加热炉中而不是在最初生长晶体的生长设备内对晶体进行退火。退火后,将退火后的晶体从退火温度缓慢且能够控制地冷却至退火温度与室温之间的至少一部分温度范围,以保持退火周期内实现的低紫外吸收。在各种实施例中,在退火和/或冷却期间(例如,与晶体生长期间不同,在晶体生长期间,例如,经由晶种将晶体附接到晶体生长坩埚),晶体未附接或粘附至炉的任何部分。

[0017] 尽管本文已经提出了利用AlN作为根据本发明的实施例制造的示例性晶体材料,但是本发明的实施例也可以应用于其他晶体材料,例如碳化硅(SiC)和氧化锌(ZnO);因此,在其他实施例中,本文中对AlN的所有引用可以由SiC或ZnO代替。如本文所用,术语“直径”是指晶体、生长室或其他对象的横向尺寸(例如,最大横向尺寸),即使晶体、生长室或其他

对象不是圆形和/或横截面不规则。

[0018] 如本文所用,“基底”或“晶片”是先前生长的晶体晶锭的一部分,所述晶体晶锭具有顶表面和相对的、大致平行的底表面。晶锭(通常是本文所指的“单晶”或“块状晶体”)是三维块状晶体(与例如粉末颗粒或针状、针尖状微晶不同)。基底的厚度通常在200 μm 至1mm之间,且可以用作半导体层的外延生长及其上的半导体器件(例如,诸如激光器和发光二极管之类的发光器件、晶体管、功率器件等)的制造的平台。如本文所用,“室温”是25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 在一方面,本发明的实施例的特征在于在5.85eV至6.0eV的入射光子能量范围内具有在约0.2eV至约1.8eV的范围内的乌尔巴赫能量(Urbach energy)的AlN单晶。乌尔巴赫能量 E_U 定义为 $\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_U}\right)$ 。 α 为AlN单晶在入射光子能量 $h\nu$ 下的吸收系数, α_0 为与零

光子能量下的吸收系数相对应的常数。

[0020] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。乌尔巴赫能量的范围可以从约0.21eV到约1.0eV。AlN单晶可以是具有至少约25mm直径的基底。直径可以是至少约50mm。直径可以是至少约60mm、至少约65mm、至少约70mm、至少约75mm、至少约80mm、至少约85mm、至少约90mm、至少约95mm,或至少约100mm。直径可以不大于约150mm、不大于约125mm、不大于约110mm或不大于约100mm。

[0021] AlN单晶在室温下的热导率可以为约250W/m \cdot K或更高、约270W/m \cdot K或更高、约290W/m \cdot K或更高、约300W/m \cdot K或更高,或约320W/m \cdot K或更高。AlN单晶在室温下的热导率可以为约400W/m \cdot K或更低、约350W/m \cdot K或更低,或约300W/m \cdot K或更低。AlN单晶可以是基底。AlN基底的晶体取向可以基本平行于c轴。AlN基底的晶体取向可以相对于c轴成至少约10 $^{\circ}$ 、相对于c轴成至少约12 $^{\circ}$ 、相对于c轴成至少约15 $^{\circ}$,或者相对于c轴成至少约20 $^{\circ}$ 。AlN基底的晶体取向可以相对于c轴成最大角度约30 $^{\circ}$,相对于c轴成最大角度约25 $^{\circ}$,相对于c轴成最大角度约20 $^{\circ}$,或相对于c轴成最大角度约15 $^{\circ}$ 。

[0022] AlN单晶中的刃位错(threading edge dislocation)的密度可以小于5 $\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 、小于1 $\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 、小于5 $\times 10^4\text{cm}^{-2}$ 、小于1 $\times 10^4\text{cm}^{-2}$ 、小于5 $\times 10^3\text{cm}^{-2}$ 或小于1 $\times 10^3\text{cm}^{-2}$ 。AlN单晶中的刃位错的密度可以大于10 cm^{-2} 、大于100 cm^{-2} 、大于500 cm^{-2} 或大于1000 cm^{-2} 。AlN单晶中的螺位错(threading screw dislocation)的密度可以小于100 cm^{-2} 、小于50 cm^{-2} 、小于10 cm^{-2} 、小于5 cm^{-2} 或小于1 cm^{-2} 。AlN单晶中的螺位错的密度可以大于0.1 cm^{-2} 、大于0.5 cm^{-2} 、大于1 cm^{-2} 、大于2 cm^{-2} 或大于5 cm^{-2} 。

[0023] AlN单晶的硅浓度可以小于1 $\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于1 $\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于3 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于1 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于1 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的硅浓度可以大于1 $\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于5 $\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于1 $\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于5 $\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于1 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于5 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或大于1 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的氧浓度可以小于1 $\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于1 $\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于3 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于1 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于1 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的氧浓度可以大于1 $\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于5 $\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于1 $\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于5 $\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于1 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于5 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或大于1 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的碳浓度可以小于1 $\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于1 $\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于3 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于1 $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于5 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于1 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的碳浓度可以大于1 $\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于5 $\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于1 $\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于5 $\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于1 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于5

$\times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 或大于 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的碳浓度与AlN单晶的氧浓度的比率可以小于1、小于0.9、小于0.8、小于0.7、小于0.6、小于0.5、小于0.4或小于0.3。AlN单晶的碳浓度与AlN单晶的氧浓度的比率可以大于0.1、大于0.2、大于0.3或大于0.4。

[0024] 对于220nm至280nm的整个波长范围(即,对于220nm至280nm范围内的每个波长), AlN单晶的紫外(UV)吸收系数可以小于 10cm^{-1} 。对于220nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于220nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以在 $\pm 2 \text{cm}^{-1}$ 内恒定。对于220nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以在 $\pm 1 \text{cm}^{-1}$ 内恒定。对于210nm至220nm的整个波长范围,AlN单晶的紫外吸收系数可以小于 30cm^{-1} 。对于210nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于240nm至280nm的整个波长范围,AlN单晶的紫外吸收系数可以小于 8cm^{-1} 。对于240nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于215nm至220nm的整个波长范围,AlN单晶的紫外吸收系数可以小于 20cm^{-1} 。对于220nm的波长,紫外吸收系数可以小于 15cm^{-1} 。对于215nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于215nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 10cm^{-1} 。对于220nm至240nm的整个波长范围,AlN单晶的紫外吸收系数可以小于 15cm^{-1} 。对于220nm至230nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以小于 15cm^{-1} 。对于230nm的波长,紫外吸收系数可以小于 10cm^{-1} 。对于220nm至240nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。发光器件可以设置在AlN单晶上或上方。发光器件可以包括发光二极管或激光器,基本上由其组成,或由其组成。发光器件可以配置为发射紫外光。

[0025] 在另一方面,本发明的实施例的特征在于,对于220nm至280nm的整个波长范围,具有小于 10cm^{-1} 的紫外(UV)吸收系数的AlN单晶。

[0026] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。对于220nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。AlN单晶可以是具有至少约25mm直径的基底。直径可以是至少约50mm。直径可以是至少约60mm、至少约65mm、至少约70mm、至少约75mm、至少约80mm、至少约85mm、至少约90mm、至少约95mm,或至少约100mm。直径可以不大于约150mm、不大于约125mm、不大于约110mm或不大于约100mm。

[0027] AlN单晶在室温下的热导率可以为约 $250 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高、约 $270 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高、约 $290 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高、约 $300 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高,或约 $320 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高。AlN单晶在室温下的热导率可以为约 $400 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更低、约 $350 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更低,或约 $300 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更低。AlN单晶可以是基底。AlN基底的晶体取向可以基本平行于c轴。AlN基底的晶体取向可以相对于c轴成至少约 10° 、相对于c轴成至少约 12° 、相对于c轴成至少约 15° ,或者相对于c轴成至少约 20° 。AlN基底的晶体取向可以相对于c轴成最大角度约 30° ,相对于c轴成最大角度约 25° ,相对于c轴成最大角度约 20° ,或相对于c轴成最大角度约 15° 。

[0028] AlN单晶中的刃位错(threading edge dislocation)的密度可以小于 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 、小于 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 、小于 $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 、小于 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 、小于 $5 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 或小于 $1 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 。AlN单晶中的刃位错的密度可以大于 10cm^{-2} 、大于 100cm^{-2} 、大于 500cm^{-2} 或大于 1000cm^{-2} 。AlN单晶中的螺位错(threading screw dislocation)的密度可以小于 100cm^{-2} 、小于 50cm^{-2} 、小于 10cm^{-2} 、小于 5cm^{-2} 或小于 1cm^{-2} 。AlN单晶中的螺位错的密度可以大于 0.1cm^{-2} 、大于 0.5cm^{-2} 、大于 1cm^{-2} 、大于 2cm^{-2} 或大于 5cm^{-2} 。

[0029] AlN单晶的硅浓度可以小于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、小于5

$\times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 或小于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。AlN 单晶的硅浓度可以大于 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 或大于 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。AlN 单晶的氧浓度可以小于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 或小于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。AlN 单晶的氧浓度可以大于 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 或大于 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。AlN 单晶的碳浓度可以小于 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、小于 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 或小于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。AlN 单晶的碳浓度可以大于 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、大于 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 或大于 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。AlN 单晶的碳浓度与 AlN 单晶的氧浓度的比率可以小于 1、小于 0.9、小于 0.8、小于 0.7、小于 0.6、小于 0.5、小于 0.4 或小于 0.3。AlN 单晶的碳浓度与 AlN 单晶的氧浓度的比率可以大于 0.1、大于 0.2、大于 0.3 或大于 0.4。

[0030] 对于 220nm 至 280nm 的整个波长范围, 紫外吸收系数可以在 $\pm 2 \text{cm}^{-1}$ 内恒定。对于 220nm 至 280nm 的整个波长范围, 紫外吸收系数可以在 $\pm 1 \text{cm}^{-1}$ 内恒定。对于 210nm 至 218nm 的整个波长范围, 紫外吸收系数可以小于 30cm^{-1} 。对于 240nm 至 280nm 的整个波长范围, 紫外吸收系数可以小于 8cm^{-1} 。对于 215nm 至 218nm 的整个波长范围, 紫外吸收系数可以小于 20cm^{-1} 。对于 218nm 的波长, 紫外吸收系数可以小于 15cm^{-1} 。发光器件可以设置在 AlN 单晶上或上方。发光器件可以包括发光二极管或激光器, 基本上由其组成, 或由其组成。发光器件可以配置为发射紫外光。

[0031] 在又另一方面, 本发明的实施例的特征在于, 对于 210nm 至 220nm 的整个波长范围, 具有小于 30cm^{-1} 的紫外 (UV) 吸收系数的 AlN 单晶。

[0032] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。对于 210nm 至 220nm 的整个波长范围, 紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于 210nm 至 220nm 的整个波长范围, 紫外吸收系数可以不小于约 10cm^{-1} 。AlN 单晶可以是具有至少约 25mm 直径的基底。直径可以是至少约 50mm。直径可以是至少约 60mm、至少约 65mm、至少约 70mm、至少约 75mm、至少约 80mm、至少约 85mm、至少约 90mm、至少约 95mm, 或至少约 100mm。直径可以不大于约 150mm、不大于约 125mm、不大于约 110mm 或不大于约 100mm。

[0033] AlN 单晶在室温下的热导率可以为约 $250 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高、约 $270 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高、约 $290 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高、约 $300 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高, 或约 $320 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更高。AlN 单晶在室温下的热导率可以为约 $400 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更低、约 $350 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更低, 或约 $300 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 或更低。AlN 单晶可以是基底。AlN 基底的晶体取向可以基本平行于 c 轴。AlN 基底的晶体取向可以相对于 c 轴成至少约 10° 、相对于 c 轴成至少约 12° 、相对于 c 轴成至少约 15° 或者相对于 c 轴成至少约 20° 。AlN 基底的晶体取向可以相对于 c 轴成最大角度约 30° 、相对于 c 轴成最大角度约 25° 、相对于 c 轴成最大角度约 20° 、或相对于 c 轴成最大角度约 15° 。

[0034] AlN 单晶中的刃位错 (threading edge dislocation) 的密度可以小于 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 、小于 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 、小于 $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 、小于 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 、小于 $5 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 或小于 $1 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 。AlN 单晶中的刃位错的密度可以大于 10cm^{-2} 、大于 100cm^{-2} 、大于 500cm^{-2} 或大于 1000cm^{-2} 。AlN 单晶中的螺位错 (threading screw dislocation) 的密度可以小于 100cm^{-2} 、小于 50cm^{-2} 、小于 10cm^{-2} 、小于 5cm^{-2} 或小于 1cm^{-2} 。AlN 单晶中的螺位错的密度可以大于 0.1cm^{-2} 、大于 0.5cm^{-2} 、大于

1cm^{-2} 、大于 2cm^{-2} 或大于 5cm^{-2} 。

[0035] AlN单晶的硅浓度可以小于 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的硅浓度可以大于 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或大于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的氧浓度可以小于 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的氧浓度可以大于 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或大于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的碳浓度可以小于 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的碳浓度可以大于 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或大于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。AlN单晶的碳浓度与AlN单晶的氧浓度的比率可以小于1、小于0.9、小于0.8、小于0.7、小于0.6、小于0.5、小于0.4或小于0.3。AlN单晶的碳浓度与AlN单晶的氧浓度的比率可以大于0.1、大于0.2、大于0.3或大于0.4。

[0036] 对于240nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以小于 8cm^{-1} 。对于215nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以小于 20cm^{-1} 。对于220nm的波长,紫外吸收系数可以小于 20cm^{-1} 。对于220nm至240nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以小于 15cm^{-1} 。对于220nm至230nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以小于 15cm^{-1} 。对于230nm的波长,紫外吸收系数可以小于 10cm^{-1} 。发光器件可以设置在AlN单晶上或上方。发光器件可以包括发光二极管或激光器,基本上由其组成,或由其组成。发光器件可以配置为发射紫外光。

[0037] 另一方面,本发明的实施例的特征在于一种发光二极管(LED),其包括布置在单晶AlN基底上方的发光器件结构,该发光器件结构配置为发射波长(即,主波长和/或最大发射强度的波长)在228nm至238nm之间且外部量子效率在0.02%至0.5%之间的紫外(UV)光。

[0038] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。在5.85eV至6.0eV的入射光子能量范围内,AlN基底可以具有在约0.2eV至约1.8eV的范围内的乌尔巴赫能量。乌尔巴赫能量 E_U 可以定义为: $\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_U}\right)$,其中 α 为AlN单晶在入射光子能量 $h\nu$ 下的吸收系数, α_0 为与零光子能量下的吸收系数相对应的常数。AlN基底的乌尔巴赫能量的范围可以从约0.21eV到约1.0eV。对于220nm至280nm的整个波长范围,AlN基底可以具有小于 10cm^{-1} 的紫外(UV)吸收系数。对于220nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于220nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以在 $\pm 2\text{cm}^{-1}$ 内恒定。对于220nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以在 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 内恒定。对于210nm至220nm的整个波长范围,AlN基底可以具有小于 30cm^{-1} 的紫外吸收系数。对于210nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于240nm至280nm的整个波长范围,AlN基底可以具有小于 8cm^{-1} 的紫外吸收系数。对于240nm至280nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于215nm至220nm的整个波长范围,AlN基底可以具有小于 20cm^{-1} 的紫外吸收系数。对于215nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于215nm至220nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 10cm^{-1} 。对于220nm的波长,AlN基底可以具有小于 20cm^{-1} 的紫外吸收系数。对于220nm的波长,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。

对于220nm至240nm的整个波长范围,A1N基底可以具有小于 15cm^{-1} 的紫外吸收系数。对于220nm至240nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于220nm至230nm的整个波长范围,A1N基底可以具有小于 15cm^{-1} 的紫外吸收系数。对于220nm至230nm的整个波长范围,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。对于230nm的波长,A1N基底可以具有小于 10cm^{-1} 的紫外吸收系数。对于230nm的波长,紫外吸收系数可以不小于约 5cm^{-1} 。

[0039] A1N基底在室温下的热导率可以为约 $250\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更高、约 $270\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更高、约 $290\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更高、约 $300\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更高或约 $320\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更高。A1N基底在室温下的热导率可以为约 $400\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更低、约 $350\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更低或约 $300\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更低。A1N基底的晶体取向可以基本平行于c轴。A1N基底的晶体取向可以相对于c轴成至少约 10° 、相对于c轴成至少约 12° 、相对于c轴成至少约 15° 或者相对于c轴成至少约 20° 。A1N基底的晶体取向可以相对于c轴成最大角度约 30° 、相对于c轴成最大角度约 25° 、相对于c轴成最大角度约 20° 或相对于c轴成最大角度约 15° 。

[0040] A1N基底中的刃位错的密度可以小于 $5\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 、小于 $1\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 、小于 $5\times 10^4\text{cm}^{-2}$ 、小于 $1\times 10^4\text{cm}^{-2}$ 、小于 $5\times 10^3\text{cm}^{-2}$ 或小于 $1\times 10^3\text{cm}^{-2}$ 。A1N基底中的刃位错的密度可以大于 10cm^{-2} 、大于 100cm^{-2} 、大于 500cm^{-2} 或大于 1000cm^{-2} 。A1N基底中的螺位错的密度可以小于 100cm^{-2} 、小于 50cm^{-2} 、小于 10cm^{-2} 、小于 5cm^{-2} 或小于 1cm^{-2} 。A1N基底中的螺位错的密度可以大于 0.1cm^{-2} 、大于 0.5cm^{-2} 、大于 1cm^{-2} 、大于 2cm^{-2} 或大于 5cm^{-2} 。

[0041] A1N基底的硅浓度可以小于 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。A1N基底的硅浓度可以大于 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或大于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。A1N基底的氧浓度可以小于 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。A1N基底的氧浓度可以大于 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或大于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。A1N基底的碳浓度可以小于 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、小于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或小于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。A1N基底的碳浓度可以大于 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、大于 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 或大于 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。A1N基底的碳浓度与A1N基底的氧浓度的比率可以小于1、小于0.9、小于0.8、小于0.7、小于0.6、小于0.5、小于0.4或小于0.3。A1N基底的碳浓度与A1N基底的氧浓度的比率可以大于0.1、大于0.2、大于0.3或大于0.4。

[0042] 另一方面,本发明的实施例的特征在于一种多晶A1N陶瓷,其具有(i)至少约0.5cm且至多约2cm的宽度,和(ii)至多约60ppm的碳浓度。

[0043] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。碳浓度可以为至少约5ppm。碳浓度可以为在约5ppm至约26ppm之间。多晶A1N陶瓷可以具有小于100ppm的氧浓度。多晶A1N陶瓷可以包含少于0.1%的过量Al。在室温下通过测比重法测量的多晶A1N陶瓷的密度可以在约 3.25g/cm^3 至约 3.26g/cm^3 的范围内。在室温下通过测比重法测量的多晶A1N陶瓷的密度可以在约 2.95g/cm^3 至约 3.20g/cm^3 的范围内。

[0044] 一方面,本发明的实施例的特征在于一种改善单晶A1N块状晶体的紫外(UV)透明度的方法。A1N块状晶体设置在加热室内。在加热室内以约1bar至约2bar范围的压力提供气

体(例如,氮气)。加热室内的温度以约 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至约 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的上升速率上升到退火温度。退火温度的范围从约 2100°C 到约 2500°C 。在退火温度下将AlN块状晶体退火约0.5小时至约5小时的时间段。退火后,通过冷却循环使AlN块状晶体冷却。冷却循环包括以下所述,基本由以下所述组成或由以下所述组成:(i)使AlN块状晶体从退火温度冷却至 800°C 至 1250°C 的第一温度,持续10小时至100小时的时间段,以及(ii)之后,使AlN块状晶体冷却至约室温。

[0045] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。在将AlN块状晶体放置在加热室内之前,AlN块状晶体内的氧浓度的范围可以在约 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 至约 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 之间,和/或AlN块状晶体内的碳浓度的范围可以在约 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 至约 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 之间。加热室的内部可以包括一种或多种难熔金属,或基本上由一种或多种难熔金属组成,或由一种或多种难熔金属组成。加热室的内部可以包括W,基本上由W组成,或由W组成。在将AlN块状晶体放置在加热室内之前,可以在小于1bar的压力下将加热室的内部加热到不小于 2600°C 的温度。加热室的内部可以被加热约0.5小时至约2小时的时间范围。加热室可以包括电阻炉或射频炉,或基本上由电阻炉或射频炉组成,或由电阻炉或射频炉组成。

[0046] 可以在退火温度下至少准等温地对AlN块状晶体退火。在将AlN块状晶体放置在加热室内之前,AlN块状晶体可以在不同于加热室的晶体生长室内生长。可以将具有至少25mm的直径的单晶AlN基底与AlN块状晶体分离。发光器件可以在AlN基底的至少一部分上制造。发光器件可包括、基本上由或由发光二极管或激光器组成。发光器件可以配置为发射紫外光。AlN块状晶体可以包括直径至少25mm的单晶AlN基底,基本上由其组成或由其组成。发光器件可以在AlN基底的至少一部分上制造。发光器件可包括、基本上由或由发光二极管或激光器组成。发光器件可以配置为发射紫外光。

[0047] 本发明的实施例可以包括根据以上方法中的任一种形成或能够形成的AlN晶锭、基底和/或发光器件。

[0048] 另一方面,本发明的实施例的特征在于一种形成单晶氮化铝(AlN)的方法。提供了块状多晶AlN陶瓷。AlN陶瓷的至少一部分被置于第一坩埚中。AlN陶瓷的至少一部分在第一坩埚中退火和/或致密化,从而形成多晶AlN源。退火和/或致密化包括以下所述,基本由以下所述组成,或由以下所述组成:(i)将AlN陶瓷的至少一部分在 1100°C 至 2000°C 的第一温度下加热从2小时至25小时的第一时间,以及(ii)之后,将AlN陶瓷的至少一部分在 1900°C 至 2250°C 的第二温度下加热3小时至15小时,第二温度大于第一温度,或者(i)在5小时至25小时的第三时间内,在温度上升至从 1900°C 至 2250°C 的第三温度期间,加热AlN陶瓷的至少一部分,以及(ii)之后,将AlN陶瓷的至少一部分在 1900°C 至 2250°C 的第四温度下加热从3小时至25个小时的第四时间。将AlN源冷却至约室温。将包含AlN源和晶种的第二坩埚放置在炉内。所述晶种可以包括单晶AlN,基本上由单晶AlN组成,或由单晶AlN组成。用炉将第二坩埚加热到至少 2000°C 的生长温度。将第二坩埚保持在生长温度下一段浸热时间(soak time)。浸热时间可以在1小时到10小时的范围内。在浸热时间之后,当第二坩埚处于生长温度时,(i)包含铝和氮、基本上由铝和氮组成或由铝和氮组成的蒸气在晶种上冷凝,从而形成从晶种延伸出的单晶AlN晶锭,以及(ii)第二坩埚相对于炉移动。AlN晶锭的生长速率可以大约等于第二坩埚和炉之间的相对运动的速率。此后,将AlN晶锭冷却至大约室温。

[0049] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。在退火和/

或致密化之前,AlN陶瓷的至少一部分可以具有(i)小于约1%的过量Al和/或(ii)小于 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的氧浓度。第一温度可以为1100°C至1900°C的范围。第二温度可以为2000°C至2250°C的范围。第三温度可以为2000°C至2250°C的范围。第四温度可以为2000°C到2250°C的范围。

[0050] 生长温度可以为约2300°C或以下、约2200°C或以下,或约2100°C或以下。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为至少约25mm,至少约35mm,至少约50mm,至少约75mm或至少约100mm。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为至多约150mm,至多约125mm,至多约100mm或至多约75mm。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为约50mm。

[0051] 在将AlN陶瓷的至少一部分置于第一坩埚中之前,可以将AlN陶瓷破碎成碎片。可以选择一个或多个碎片作为AlN陶瓷的至少一部分。碎片中的一个或多个(或甚至每个)的宽度(或直径、或长度、或其他尺寸)可以大于约0.1cm、大于约0.2cm、大于约0.3cm、大于约0.4cm、大于约0.5cm、大于约0.7cm或大于约1cm。碎片中的一个或多个(或甚至每个)的宽度(或直径、或长度、或其他尺寸)可以小于约5cm、小于约4cm、小于约3cm、小于约2cm、小于约1.5cm或小于约1cm。晶种的晶体取向可以基本平行于c轴。第一坩埚和第二坩埚可以是相同的坩埚。第一坩埚和第二坩埚可以是不同的坩埚。

[0052] 生长速率可以为至少0.1mm/h、至少0.2mm/h、至少0.3mm/h、至少0.4mm/h、至少0.5mm/h、至少0.7mm/h或至少1mm/h。生长速率可以为至多3mm/h、至多2.5mm/h、至多2mm/h、至多1.5mm/h或至多1mm/h。浸热时间可以是至少约2小时,至少约3小时,至少约4小时,至少约5小时,至少约8小时或至少约10小时。浸热时间可以是至多约20小时,至多约18小时,至多约17小时,至多约16小时或至多约15小时。浸热时间可以为约5小时。浸热时间可以为约5小时。浸热时间可以为约5-10小时。浸热时间可以为约1-5小时。晶种的直径可以为约25mm或更大,约30mm或更大,约35mm或更大,约40mm或更大,约45mm或更大,或约50mm或更大。晶种的直径可以为约150mm或更小,约100mm或更小,约75mm或更小,或约50mm或更小。

[0053] 可以将AlN晶锭切片以形成直径为至少25mm、至少30mm、至少35mm、至少40mm、至少45mm或至少50mm的单晶AlN基底。单晶AlN基底的直径可以为约150mm或更小,约100mm或更小,约75mm或更小,或约50mm或更小。单晶AlN基底的直径可以为约50mm。可以在AlN基底的至少一部分上制造发光器件。发光器件可以配置为发射紫外光。在形成发光器件的至少一部分(例如,外延发光层结构的全部或部分)之后,AlN基底的至少一部分(或甚至全部)可以从发光器件移除。发光器件可以包括发光二极管或激光器,基本上由其组成,或由其组成。

[0054] 在将AlN晶锭冷却至约室温之后,可以对AlN晶锭的至少一部分进行处理。AlN晶锭的至少一部分可以设置在与第一坩埚和第二坩埚不同的加热室内。可以在加热室内以约0.5bar至约2bar范围的压力提供气体(例如,氮气)。加热室内的温度可以以约1°C/min至约50°C/min的上升速率上升到退火温度。退火温度的范围可以从约2100°C到约2500°C。在退火温度下将AlN晶锭的至少一部分退火约0.5小时至约100小时的时间段。此后,AlN晶锭的至少一部分可以经由冷却循环来冷却。冷却循环可以包括以下所述,基本由以下所述组成,或由以下所述组成:(i)在10小时至100小时的时间段内,使AlN晶锭的至少一部分从退火温度冷却至800°C至1250°C的第五温度,以及(ii)然后,使AlN晶锭的至少一部分冷却至约室

温。可以在加热室内以约1bar至约2bar范围的压力提供气体(例如,氮气)。可以将AlN晶锭的至少一部分退火约0.5小时至约5小时的时间段。在冷却循环期间,可以在10小时至20小时的时间段内将AlN晶锭的至少一部分从退火温度冷却至第五温度。在将至少一部分AlN晶锭放置在加热室内之前,可以将一个或多个AlN基底与AlN晶锭分离,并且至少一部分AlN晶锭可以包括以下所述,基本上由以下所述组成,或由以下所述组成:至少一个(或至少一个的至少一部分)AlN基底。AlN晶锭的至少一部分可以包括AlN晶锭(有或没有晶种)、基本上由其组成,或由其组成。在将AlN晶锭的至少一部分置于加热室内之前,AlN晶锭的至少一部分的氧浓度可以在约 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 至约 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的范围内,和/或AlN晶锭的至少一部分的碳浓度可以在约 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 至约 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的范围内。在将AlN晶锭的至少一部分置于加热室内之前,AlN晶锭的至少一部分的氧浓度可以在约 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 至约 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的范围内,和/或AlN晶锭的至少一部分的碳浓度可以在约 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 至约 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的范围内。加热室的内部可以包括一种或多种难熔金属,或基本上由一种或多种难熔金属组成,或由一种或多种难熔金属组成。加热室的内部可以包括W,基本上由W组成,或由W组成。在将AlN晶锭的至少一部分放置在加热室内之前,可以在小于1bar的压力下将加热室的内部加热到不小于 2600°C 的温度。加热室的内部可以被加热约0.5小时至约2小时的时间范围。加热室可以包括电阻炉或射频炉,或基本上由电阻炉或射频炉组成,或由电阻炉或射频炉组成。可以在退火温度下至少准等温地对AlN晶锭的至少一部分退火。

[0055] 本发明的实施例可以包括根据以上方法中的任一种形成或能够形成的AlN晶锭、基底和/或发光器件。

[0056] 另一方面,本发明的实施例的特征在于一种形成单晶氮化铝(AlN)的方法。提供了块状多晶AlN陶瓷。AlN陶瓷的至少一部分被置于晶体生长坩埚中。将晶种放置在晶体生长坩埚中。所述晶种可以包括单晶AlN,基本上由单晶AlN组成,或由单晶AlN组成。将晶体生长坩埚放置在炉中。利用炉将晶体生长坩埚加热至至少 2000°C 的生长温度。将晶体生长坩埚保持在生长温度下一段浸热时间。浸热时间可以在1小时到10小时的范围内。在浸热时间之后,当晶体生长坩埚处于生长温度时,(i) 包含铝和氮、基本上由铝和氮组成或由铝和氮组成的蒸气在晶种上冷凝,从而形成从晶种延伸出的单晶AlN晶锭,以及(ii) 晶体生长坩埚相对于炉移动。AlN晶锭的生长速率可以大约等于晶体生长坩埚和炉之间的相对运动的速率。此后,将AlN晶锭冷却至大约室温。在将AlN晶锭冷却至大约室温之后,将AlN晶锭的至少一部分放置在与晶体生长坩埚不同的加热室内。在加热室内以约0.5bar至约2bar范围的压力提供气体(例如,氮气)。加热室内的温度以约 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至约 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的上升速率上升到退火温度。退火温度的范围从约 2100°C 到约 2500°C 。在退火温度下将AlN晶锭的至少一部分退火约0.5小时至约100小时的时间段。此后,AlN晶锭的至少一部分经由冷却循环来冷却。冷却循环包括以下所述,基本由以下所述组成,或由以下所述组成:(i) 在10小时至100小时的时间段内,使AlN晶锭的至少一部分从退火温度冷却至 800°C 至 1250°C 的中间温度,以及(ii) 然后,使AlN晶锭的至少一部分冷却至约室温。

[0057] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。生长温度可以为约 2300°C 或以下、约 2200°C 或以下,或约 2100°C 或以下。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为至少约25mm,至少约35mm,至少约50mm,至少约75mm或至少约100mm。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为至多约150mm,至多约125mm,至多约100mm或

至多约75mm。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为约50mm。

[0058] 在将AlN陶瓷的至少一部分置于第一坩埚中之前,可以将AlN陶瓷破碎成碎片。可以选择一个或多个碎片作为AlN陶瓷的至少一部分。碎片中的一个或多个(或甚至每个)的宽度(或直径、或长度、或其他尺寸)可以大于约0.1cm、大于约0.2cm、大于约0.3cm、大于约0.4cm、大于约0.5cm、大于约0.7cm或大于约1cm。碎片中的一个或多个(或甚至每个)的宽度(或直径、或长度、或其他尺寸)可以小于约5cm、小于约4cm、小于约3cm、小于约2cm、小于约1.5cm或小于约1cm。晶种的晶体取向可以基本平行于c轴。

[0059] 生长速率可以为至少0.1mm/h、至少0.2mm/h、至少0.3mm/h、至少0.4mm/h、至少0.5mm/h、至少0.7mm/h或至少1mm/h。生长速率可以为至多3mm/h、至多2.5mm/h、至多2mm/h、至多1.5mm/h或至多1mm/h。浸热时间可以是至少约2小时,至少约3小时,至少约4小时,至少约5小时,至少约8小时或至少约10小时。浸热时间可以是至多约20小时,至多约18小时,至多约17小时,至多约16小时或至多约15小时。浸热时间可以为约5小时。浸热时间可以为约5小时。浸热时间可以为约5-10小时。浸热时间可以为约1-5小时。晶种的直径可以为约25mm或更大,约30mm或更大,约35mm或更大,约40mm或更大,约45mm或更大,或约50mm或更大。晶种的直径可以为约150mm或更小,约100mm或更小,约75mm或更小,或约50mm或更小。

[0060] 可以将AlN晶锭切片以形成直径为至少25mm、至少30mm、至少35mm、至少40mm、至少45mm或至少50mm的单晶AlN基底。单晶AlN基底的直径可以为约150mm或更小,约100mm或更小,约75mm或更小,或约50mm或更小。单晶AlN基底的直径可以为约50mm。可以在AlN基底的至少一部分上制造发光器件。发光器件可以配置为发射紫外光。在形成发光器件的至少一部分(例如,外延发光层结构的全部或一部分)之后,AlN基底的至少一部分(或甚至全部)可以从发光器件移除。发光器件可以包括发光二极管或激光器,基本上由其组成,或由其组成。

[0061] 可以在加热室内以约1bar至约2bar范围的压力提供气体(例如,氮气)。可以将AlN晶锭的至少一部分退火约0.5小时至约5小时的时间段。在冷却循环期间,可以在10小时至20小时的时间段内将AlN晶锭的至少一部分从退火温度冷却至中间温度。在将AlN晶锭的至少一部分放置在加热室内之前,AlN基底的一个或多个可以从AlN晶锭分离,且AlN晶锭的至少一部分可以包括AlN基底的至少一个(或至少一个的至少一部分),基本上由其组成,或由其组成。AlN晶锭的至少一部分可以包括AlN晶锭(有或没有晶种),基本上由其组成,或由其组成。

[0062] 加热室的内部可以包括一种或多种难熔金属,或基本上由其组成,或由其组成。加热室的内部可以包括W,基本上由W组成,或由W组成。在将AlN晶锭的至少一部分放置在加热室内之前,可以在小于1bar的压力下将加热室的内部加热到不小于2600°C的温度。加热室的内部可以被加热约0.5小时至约2小时的时间范围。加热室可以包括电阻炉或射频炉,或基本上由电阻炉或射频炉组成,或由电阻炉或射频炉组成。可以将AlN晶锭的至少一部分在退火温度下至少准等温地(即,等温或准等温地)退火。

[0063] 本发明的实施例可以包括根据以上方法中的任一种形成或能够形成的AlN晶锭、基底和/或发光器件。

[0064] 另一方面,本发明的实施例的特征在于一种形成单晶氮化铝(AlN)的方法。提供了块状多晶AlN陶瓷。将块状多晶AlN陶瓷破碎成碎片。选择一个或多个各自具有大于约0.5cm

且小于约2cm的宽度的碎片作为AlN源材料。AlN源材料被置于晶体生长坩埚中。将晶种放置在晶体生长坩埚中。所述晶种可以包括单晶AlN,基本上由单晶AlN组成,或由单晶AlN组成。将晶体生长坩埚放置在炉中。利用炉将晶体生长坩埚加热至至少2000°C的生长温度。将晶体生长坩埚保持在生长温度下一段浸热时间。浸热时间可以在1小时到10小时的范围内。在浸热时间之后,当晶体生长坩埚处于生长温度时,(i)包含铝和氮、基本上由铝和氮组成或由铝和氮组成的蒸气在晶种上冷凝,从而形成从晶种延伸出的单晶AlN晶锭,以及(ii)晶体生长坩埚相对于炉移动。AlN晶锭的生长速率可以大约等于晶体生长坩埚和炉之间的相对运动的速率。此后,将AlN晶锭冷却至大约室温。

[0065] 本发明的实施例可以包括以下各种组合中的任何一种的一个或多个。提供块状多晶AlN陶瓷可以包括以下所述,基本上由以下所述组成或由以下所述组成:(a)在反应坩埚内提供包括Al、基本上由Al组成或由Al组成的粒料,(b)在反应温度和反应压力下使粒料与氮反应,并重复步骤(a)和(b)以形成块状多晶AlN陶瓷。在将AlN源材料置于晶体生长坩埚中之前,不可以对块状多晶AlN陶瓷或AlN源材料进行升华-再冷凝处理。当步骤(c)之后块状多晶AlN陶瓷达到约室温时,块状多晶AlN陶瓷可以具有(i)小于约1%的过量Al和/或(i)小于约100ppm的氧浓度。反应温度的范围可以从约1600°C至约2200°C。反应温度的范围可以从约1900°C至约2200°C。反应压力可以在约1bar至约60bar的范围内。粒料可以在以下环境中反应:(i)包括氮气,基本上由氮气组成,或由氮气组成和/或(i)基本上不含氢。块状多晶AlN陶瓷可以具有范围为从约100ppm至约300ppm的碳浓度。AlN源材料的碳浓度可以在从约5ppm至约60ppm的范围内。AlN源材料的碳浓度可以在从约5ppm至约26ppm的范围内。

[0066] 生长温度可以为约2300°C或以下、约2200°C或以下,或约2100°C或以下。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为至少约25mm,至少约35mm,至少约50mm,至少约75mm或至少约100mm。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为至多约150mm,至多约125mm,至多约100mm或至多约75mm。AlN晶锭的至少一部分(或甚至全部)的直径可以为约50mm。

[0067] 晶种的晶体取向可以基本平行于c轴。生长速率可以为至少0.1mm/h、至少0.2mm/h、至少0.3mm/h、至少0.4mm/h、至少0.5mm/h、至少0.7mm/h或至少1mm/h。生长速率可以为至多3mm/h、至多2.5mm/h、至多2mm/h、至多1.5mm/h或至多1mm/h。浸热时间可以是至少约2小时,至少约3小时,至少约4小时,至少约5小时,至少约8小时或至少约10小时。浸热时间可以是至多约20小时,至多约18小时,至多约17小时,至多约16小时或至多约15小时。浸热时间可以为约5小时。浸热时间可以为约5小时。浸热时间可以为约5-10小时。浸热时间可以为约1-5小时。晶种的直径可以为约25mm或更大,约30mm或更大,约35mm或更大,约40mm或更大,约45mm或更大,或约50mm或更大。晶种的直径可以为约150mm或更小,约100mm或更小,约75mm或更小,或约50mm或更小。

[0068] 可以将AlN晶锭切片以形成直径为至少25mm、至少30mm、至少35mm、至少40mm、至少45mm或至少50mm的单晶AlN基底。单晶AlN基底的直径可以为约150mm或更小,约100mm或更小,约75mm或更小,或约50mm或更小。单晶AlN基底的直径可以为约50mm。可以在AlN基底的至少一部分上制造发光器件。发光器件可以配置为发射紫外光。在形成发光器件的至少一部分(例如,外延发光层结构的全部或一部分)之后,AlN基底的至少一部分(或甚至全部)可以从发光器件移除。发光器件可以包括发光二极管或激光器,基本上由其组成,或由其组

成。

[0069] 在将AlN晶锭冷却至约室温之后,可以对AlN晶锭的至少一部分进行处理。AlN晶锭的至少一部分可以设置在与晶体生长坩埚不同的加热室内。可以在加热室内以约0.5bar至约2bar范围的压力提供气体(例如,氮气)。加热室内的温度可以以约1°C/min至约50°C/min的上升速率上升到退火温度。退火温度的范围可以从约2100°C到约2500°C。在退火温度下将AlN晶锭的至少一部分退火约0.5小时至约100小时的时间段。此后,AlN晶锭的至少一部分可以经由冷却循环来冷却。冷却循环可以包括以下所述,基本由以下所述组成,或由以下所述组成:(i)在10小时至100小时的时间段内,使AlN晶锭的至少一部分从退火温度冷却至800°C至1250°C的中间温度,以及(ii)然后,使AlN晶锭的至少一部分冷却至约室温。可以在加热室内以约1bar至约2bar范围的压力提供气体(例如,氮气)。可以将AlN晶锭的至少一部分退火约0.5小时至约5小时的时间段。在冷却循环期间,可以在10小时至20小时的时间段内将AlN晶锭的至少一部分从退火温度冷却至中间温度。在将至少一部分AlN晶锭放置在加热室内之前,可以将一个或多个AlN基底与AlN晶锭分离,并且至少一部分AlN晶锭可以包括以下所述,基本上由以下所述组成,或由以下所述组成:至少一个(或至少一个的至少一部分)AlN基底。AlN晶锭的至少一部分可以包括AlN晶锭(有或没有晶种),基本上由其组成,或由其组成。加热室的内部可以包括一种或多种难熔金属,或基本上由其组成,或由其组成。加热室的内部可以包括W,基本上由W组成,或由W组成。在将AlN晶锭的至少一部分放置在加热室内之前,可以在小于1bar的压力下将加热室的内部加热到不小于2600°C的温度。加热室的内部可以被加热约0.5小时至约2小时的时间范围。加热室可以包括电阻炉或射频炉,或基本上由其组成,或由其组成。可以在退火温度下至少准等温地对AlN晶锭的至少一部分退火。

[0070] 本发明的实施例可以包括根据以上方法中的任一种形成或能够形成的AlN晶锭、基底和/或发光器件。

[0071] 通过参考以下描述、附图和权利要求,本文公开的本发明的这些和其他目的以及优点和特征将变得更加显而易见。此外,应当理解,本文描述的各种实施例的特征不是相互排斥的,并且可以以各种组合和置换的形式存在。如本文所使用的,术语“近似”、“约”和“基本”是指 $\pm 10\%$,在一些实施例中为 $\pm 5\%$ 。除非另有说明,否则本文指定的所有数值范围均包括其端点。除非本文另有定义,否则术语“基本上由.....组成”意指排除有助于功能的其他材料。尽管如此,这些其他材料可以以痕量共同或单独存在。

附图说明

[0072] 在附图中,不同视图中相同的附图标记通常代表相同的部件。而且,附图并不是一定按照比例,而是在于重点说明本发明的原理。在接下来的说明书中,参考以下附图对本发明的各种实施例进行描述,其中:

[0073] 图1A为针对利用常规生长技术生产的单晶AlN的紫外吸收系数与波长的关系图线;

[0074] 图1B-1D为根据本发明的各种实施例,用于形成多晶陶瓷源材料的反应器的示意图;

[0075] 图1E和1F为根据本发明的各种实施例,用于形成多晶陶瓷源材料的坩埚的示意

图；

[0076] 图1G为根据本发明的各种实施例制备和破碎的多晶AlN陶瓷的不同部分的碳浓度的图线；

[0077] 图1H和1I为根据本发明的各种实施例,用于多晶源材料的可选的致密化的示例热处理的图线；

[0078] 图2为根据本发明的各种实施例,用于单晶AlN的生长的设备的示意图；

[0079] 图3A为根据本发明的各种实施例,针对从生长温度快速冷却的单晶AlN,紫外吸收系数与波长的关系图线；

[0080] 图3B为常规单晶AlN与根据本发明的各种实施例生长和退火的单晶AlN的紫外吸收系数与波长的关系的比较图线；

[0081] 图4为根据本发明的各种实施例,用于估计图3B的AlN样本的乌尔巴赫能量的图线；

[0082] 图5为根据本发明的各种实施例,用于确定紫外吸收光谱和乌尔巴赫能量的光的各个分量的示意图；

[0083] 图6为根据本发明的各种实施例,对于发射峰值波长在约217nm的光的模拟LED,发射强度与波长的关系的比较图线；

[0084] 图7为图6的发射光谱的比较图线,其中LED的相对强度已被独立地标准化为相同的值,以便证明根据本发明的实施例的器件的较窄的强度峰值；

[0085] 图8A和8B为根据本发明的各种实施例的发光器件的示意性截面图；

[0086] 图9A和9B为根据本发明的各种实施例的在移除基底之后的发光器件的示意性截面图；

[0087] 图10A为根据本发明的各种实施例制造的发光器件的示意图；以及

[0088] 图10B为根据本发明的各种实施例,图10A的发光器件在发射具有约230nm的峰值波长的光期间的平面照片。

具体实施方式

[0089] 本发明的实施例使得能够制造高度紫外透明、甚至在深紫外波长下也高度紫外透明的高质量单晶AlN块状晶体(即,晶锭和/或基底)。在各种实施例中,这种AlN块状晶体的生产始于高度化学计量的多晶AlN源材料的制造,多晶AlN源材料可以用于气相运输生长过程(例如,升华-再冷凝)以形成AlN块状晶体。AlN源材料还理想地具有相当低的氧含量,例如,约100ppm至约400ppm的浓度。例如,多晶AlN源材料可以根据‘519专利中描述的技术来制造,该专利报道了氧含量为约100ppm或更少并且具有高化学计量度即小于约0.1%的过量Al的多晶AlN陶瓷材料。AlN源材料也可以根据C.Hartmann等人的“Preparation of deep UV transparent AlN substrates with high structural perfection for optoelectronic devices(用于光电子器件的具有高结构完美度的深紫外透明AlN基底的制备)”,晶体工程通讯(CrystEngComm),2016,19,3488-3497(“Hartmann参考文献”)中所述的技术形成,其中描述了通过多个升华-重结晶步骤生产的多晶AlN源,其呈现出100ppm-140ppm残留氧。

[0090] 尽管所得的多晶AlN陶瓷可以有利地包含低浓度的氧,但是本发明的各种实施例

的特征在于额外的制备,其降低或最小化了诸如碳等的其他污染物的浓度。碳通常很难从AlN中去除。例如,据报道甚至从日本东京的德山公司可商购的E级AlN粉末通常具有200ppm的碳浓度。在各种实施例中,可以根据‘519专利中描述的技术,即使用高纯度Al粒料的“粒料掉落(pellet-drop)”技术来制造多晶AlN陶瓷。例如,参考图1B-1F,反应器100可以用于形成多晶AlN陶瓷195,其包括高纯度AlN,基本上由其组成,或由其组成。反应器100可以包括反应容器110,其可以由双壁不锈钢制成并且可以是水冷的。反应容器110能够具有大约每平方英寸(psi)45磅的最大内部气压,并且可以例如通过涡轮泵111(由机械泵112支持)抽空至约 10^{-7} 托。进料机构120连接至反应容器110的顶部,并且可以用与反应容器110相同的气体和压力抽空和加压。进料机构120可以通过隔离阀122与反应容器110隔离。从进料机构120释放的粒料(其可以包括高纯度(例如,99.999%)未掺杂Al,基本上由其组成,或由其组成,并且可以成形为近似圆柱形)可以通过上漏斗132和下漏斗134被导向坩埚130。

[0091] 在各种实施例中,坩埚130包括底塞136和箔包裹物137,基本上由其组成,或由其组成。底塞136可以为近似圆柱形的,具有例如约2英寸的直径和约0.5英寸的高度。底塞136可以包括钨(W)或对AlN呈惰性的另一种高熔点材料,基本上由其组成,或由其组成。箔包裹物137缠绕底塞136,形成在顶部开口且在底部被底塞136密封的圆柱体。箔包裹物137可以包括W或对AlN呈惰性的另一种高熔点材料,基本上由其组成,或由其组成,并且可以具有约0.001英寸的厚度。在一个实施例中,箔包裹物137可以围绕底塞136缠绕多次,例如,通过将W箔围绕底塞137包裹三次来形成三层箔包裹物137。箔包裹物137可以通过线138保持在适当位置。线138可以包括钨铍合金(例如,25%的铍),基本上由其组成,或由其组成,并且具有约0.01英寸的厚度。

[0092] 如图所示,坩埚130设置在反应区140内并在坩埚架142的顶部。反应区140和坩埚架142都可以包括W,基本上由W组成,或由其组成。下漏斗134设置在坩埚130的顶部开口上方,并且可以包括W,基本上由W组成,或由其组成。下漏斗134的形状为将粒料从进料机构120和上漏斗132引导至坩埚130中。

[0093] 反应器100包括感应加热线圈150,其缠绕在绝缘层160上。绝缘层160可以包括能够从纽约佛罗里达州的Zircar Ceramics公司获得的泡状氧化铝,基本上由其组成,或由其组成,该泡状氧化铝被保持在石英保持器内。感应加热线圈150可以为能够从宾夕法尼亚州N.Huntingdon的Mesta Electronics公司获得的10kHz、20KW的感应加热系统,并且可以加热至高达约2300°C的温度。光学高温计端口162使得能够通过高温测定法测量由感应加热线圈150限定的反应区内的温度。来自一系列气罐的以168表示的气体从底部入口170和/或顶部入口172流入反应器100。气体可以包括氮气或合成气体(forming gas),基本上由其组成,或由其组成,且气体由气体过滤器174过滤,气体过滤器174将诸如氧气、水蒸气和碳氢化合物等污染物的水平降低至小于10ppb。垂直驱动器180用于将坩埚130移入和移出由感应加热线圈150产生的热区。常规控制站190包括用于与反应器100相关的所有组件的电子控制和动力供应。

[0094] 为了形成多晶陶瓷195,清洗粒料以准备装入进料机构120。首先,将粒料过筛(加水或不加水),以便除去形状异常的粒料或小碎屑。在各种实施例中,可以利用改进的清洁程序来降低粒料上的碳量。半导体级的Al粒料可商购,当收到这些粒料时,其碳浓度通常在25ppm至约40ppm质量分数的范围内,如通过仪器气体分析(IGA)(例如,在纽约利物浦EAG

实验室等供应商处)测量。粒料可以在异丙醇(IPA)中超声清洗(例如,大约20分钟的时间),在盐酸(HCl)中蚀刻(例如,大约7分钟的时间),然后在蒸馏水中漂洗几次(例如3次)。在IPA中进行另一次超声清洗后(例如,大约20分钟的时间),将粒料在室温下浸入HF和HNO₃的混合物(例如,体积百分比为50%-50%的溶液)中(例如,大约2分钟的时间)。最后,将粒料在蒸馏水中漂洗,并在IPA中漂洗多次,然后在装入进料机构120之前,可以将它们存放在惰性或氮气环境中。清洗后,通过IGA测得,粒料的平均碳含量按重量计可以为约5ppm。

[0095] 将坩埚130装入反应器100,并将粒料装入进料机构120。将反应室110和进料机构120抽真空至例如小于约 5×10^{-5} 托的压力,并用合成气体再填充至约6psi的压力。氮气(N₂)或合成气体以约0.25lpm的速率从底部入口170和/或顶部入口172流入反应室110。气流在反应室110中提供足够量的氮气以将粒料转化为AlN(如下所述)。感应加热线圈150可以将坩埚130加热至大约1900-2200°C,尽管也可以使用更高的温度。在一个实施例中,感应加热线圈150将坩埚130加热至大约2000-2050°C。已经发现在该范围内的温度足以使粒料完全反应成化学计量的AlN(其包括少于约1%的未反应Al),并驱走可能存在于多晶陶瓷130内并产生光吸收的较高蒸气压力杂质。坩埚130处的温度可以通过光学高温计端口162通过高温测定法来测量。一旦坩埚130达到期望温度,反应器100内的温度和气体流动条件就在预沉浸循环(例如,约3小时)保持恒定。在引入Al粒料之前,预沉浸清洁坩埚130和反应器100的其他部分的污染物,例如氧化物。

[0096] 然后执行反应循环以形成多晶陶瓷195。粒料从进料机构120穿过上漏斗132和下漏斗134落入坩埚130中。粒料可以各自重约0.23克,并且可以以约每90秒1的速率落下。进料机构120可以包括光学计数器,对实际的粒料滴进行计数,并且可以在装载错误的情况下使进料机构120循环以使另外的粒料落下。粒料落在底塞136(或在其上已经产生的多晶陶瓷195的一部分)上,熔化并与氮气反应形成多晶陶瓷195。从进料机构120掉落的每个后续粒料都发生反应并增加多晶陶瓷195的大小和体积。在一个实施例中,每个粒料的基本上全部反应形成多晶陶瓷195。在使所需数量的粒料反应以形成多晶陶瓷195之后,反应气体的流速和温度保持一段时间(例如,约1小时)以确保反应完成。

[0097] 在反应循环之后,可以使坩埚130(和多晶陶瓷195)冷却至正氮气压力下的大约室温(例如,在大约1小时的时间段内)。如此形成的多晶陶瓷195包括高纯度AlN,基本上由其组成,或由其组成。在一个实施例中,多晶陶瓷195的氧浓度(和/或诸如硼或过渡金属等其他杂质的浓度)按重量计小于约400ppm,并且甚至可以小于约100ppm。在各种实施例中,通过仪器气体分析(IGA)测量的多晶陶瓷195的氧浓度的范围为约 $5.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 至约 $6.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。在各种实施例中,通过IGA测量的多晶陶瓷195的碳浓度的范围为约230ppm至约280ppm。

[0098] 多晶陶瓷195包括AlN,基本上由AlN组成,或由AlN组成,AlN为大约化学计量的,即,AlN包含少于约1%的过量Al,少于约0.5%的过量Al,或甚至少于约0.1%的过量Al。形成之后,可以将多晶陶瓷195存储在惰性环境中,以准备用于制造高质量的多晶AlN源材料。

[0099] 如上所述,本发明的各种实施例的特征在于多晶AlN陶瓷的额外制备,其降低或最小化了诸如碳的污染物的浓度。在各种实施例中,将陶瓷破碎成碎片以促进从其中除去很多碳。陶瓷可以通过例如施加机械力而破碎。本发明人已经发现,令人惊讶的是,多晶AlN陶瓷中存在的许多碳保持在由于破碎过程产生的较小的碎片和/或粉尘上(例如,具有大的聚

集表面积和/或直径小于约2mm的颗粒),而较大的碎片(例如,宽度、直径或其他横向尺寸在0.5cm至2cm范围之间的那些)表现出较小的碳浓度。在各种实施例中,可以使用一个或多个筛子基于尺寸分离AlN陶瓷的碎片,和/或可以将压缩空气或另一种流体(例如,氮气或例如氩气等惰性气体)施加到碎片上,以最小化或降低其上的粉尘或其他微粒的量。

[0100] 如图1G所示,在各种实施例中,在破碎和分离后,较大的碎片(或如图1G所示的“块”)的碳浓度范围为约5ppm至约60ppm,平均碳浓度为约26ppm。与之形成鲜明对比的是,所得的粉末和较小的碎片的碳浓度为约108ppm至约1800ppm的范围,平均碳浓度为约823ppm。图1G描绘了来自由于不同的多晶AlN陶瓷破碎产生的16组不同的碎片和粉末的数据。

[0101] 根据本发明的各种实施例,一旦与较小的碎片和粉末分离,AlN多晶陶瓷中的一个或多个较大的碎片就可以直接用作形成单晶AlN的源材料(如下所述)。在其他实施例中,收集碎片的一个或多个(通常是多个)并将其放入坩埚(例如钨(W)容器)中用于后续热处理。(尽管在较优选的实施例中,仅对多晶AlN陶瓷的较大的碎片进行热处理,但是本发明的实施例的确包括对整个未破碎的陶瓷的热处理。)

[0102] 在各种实施例中,可选的后续制备阶段涉及对多晶陶瓷195的至少一部分(例如,陶瓷195的一个或多个较大碎片)的退火和致密化处理,以形成高质量的多晶AlN源材料。如图1H所示,根据本发明的各种实施例,可以将AlN陶瓷(或其一部分)加热到范围为1100°C至2000°C的第一温度T1,并且在例如2个小时至25个小时的时间段t1保持在温度T1。此后,可以将陶瓷(或其一部分)加热至较高的第二温度T2(例如,范围从2000°C至2250°C的温度),并在温度T2下保持例如3小时至15小时的时间段t2。在热处理期间,将陶瓷(或其一部分)退火并致密化,以形成可用于随后形成单晶AlN块状晶体成的多晶AlN源材料。因为多晶AlN源材料通常是具有低杂质浓度的近似化学计量的AlN,所以它可以用于形成AlN块状晶体而无需进一步制备(例如,没有中间的升华-再冷凝步骤)。

[0103] 图1I示意性地示出了图1H中所示的热处理的替代方案,其中利用至温度T2的更长的斜坡来代替温度T1下的第一退火步骤。如图1I中所示,根据本发明的各种实施例,可以在例如从5个小时至25个小时范围的时间段t1将AlN陶瓷(或其一部分)升高到温度T2(例如,温度范围从2000°C到2250°C)。此后,可以将陶瓷(或其一部分)在温度T2下保持例如3小时至25小时的时间段t2。在热处理期间,将陶瓷(或其一部分)退火并致密化,以形成多晶AlN源材料,可以用于随后形成高质量单晶AlN块状晶体。因为多晶AlN源材料通常是具有低杂质浓度的近似化学计量的AlN,所以它可以用于形成AlN块状晶体而无需进一步制备(例如,没有中间的升华-再冷凝步骤)。

[0104] 在各种实施例中,通过仪器气体分析(IGA)测量的多晶AlN源材料的碳浓度的范围在从约 $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至约 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、约 $3.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至约 $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 或甚至从约 $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至约 $9.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。在可选的致密化热处理之后,在室温下通过测比重法测量的多晶AlN源材料的密度可以大约等于单晶AlN的密度,即,约 3.25 g/cm^3 至 3.26 g/cm^3 。在各种实施例中,未经致密化热处理的AlN陶瓷的测量密度可以较低,例如,约 2.95 g/cm^3 至约 3.20 g/cm^3 。在各种实施例中,在可选的致密化热处理之后,多晶AlN源材料通常具有琥珀色并且由相当大的晶粒(例如,平均晶粒直径在约0.1mm至约5mm的范围内)组成。

[0105] 图2示出了根据本发明的各种实施例的适用于单晶AlN的生长的晶体生长设备

200。如图所示,设备200包括位于基座215内的坩埚架210顶部的坩埚205。坩埚205和基座215都可以具有任何合适的几何形状,例如圆柱形。在典型的生长过程期间,A1N晶锭220通过蒸气225冷凝形成,蒸气225包括A1N晶锭220的元素前体,即Al和N原子和/或N₂分子,或基本上由以上所述组成。在典型的实施例中,蒸气225源自源材料230的升华,所述源材料230可以包括上述多晶AlN源材料,基本上由以上所述组成,或由以上所述组成。AlN晶锭220可以在晶种235上形成并从其延伸。(或者,AlN晶锭220可以在坩埚205本身的一部分上成核并从其延伸。)晶种235可以是单晶(例如,抛光晶片),所述单晶包括AlN,基本上由AlN组成,或由AlN组成。在各种实施例中,晶种235的直径(或宽度或其他横向尺寸)为至少约10mm,至少约25mm,至少约35mm或甚至至少约50mm。在各种实施例中,晶种235的直径(或宽度或其他横向尺寸)为约150mm或更小,并且从其生长的单晶AlN的直径(或宽度或其他横向尺寸)为约150mm或更小。在各种实施例中,晶种235的晶体取向基本平行于c轴。在其他实施例中,晶种235的晶体取向远离c轴至少约5°,或者甚至至少约10°;晶种235的取向可以朝向非极性方向。

[0106] 坩埚205可以包括诸如钨、铼和/或氮化钽等的一种或多种耐火材料,基本上由其组成,或由其组成。如‘135专利和‘153专利中所述,坩埚205可以具有一个或多个表面(例如,壁),配置为选择性地允许氮穿过其扩散并且选择性地防止铝穿过其扩散。

[0107] 根据本发明的实施例,可以在晶体生长和AlN晶锭220的形成之前对晶体生长设备200的一个或多个内部部件(例如,坩埚205、基座215和/或坩埚架210)进行退火,这样的退火可以有利地降低AlN晶锭220中的碳浓度(和/或氧浓度)。在各种实施例中,晶体生长设备200的一个或多个内部部件可以在例如约1000°C至约1800°C的温度下退火约5小时至约50小时的时间段。

[0108] 在本发明的各种实施例中,可以通过在AlN晶锭220的生长之前和期间在坩埚205内引入一种或多种吸气材料来降低AlN晶锭220内的氧和/或碳的浓度。可以将吸气材料作为晶体生长设备200的一个或多个组件(例如,坩埚205、位于坩埚205内并靠近其内表面或壁的衬里、基座215和/或坩埚架210)的一部分或全部引入,和/或吸气材料可以作为晶体生长设备200内离散的材料块引入。吸气材料可以设置在源材料230和生长的AlN晶锭220之间,以便例如从流向AlN晶锭220(即,朝向晶种235)的蒸气中吸气或吸收诸如碳和/或氧等污染物。在各种实施例中,吸气材料在生长温度(例如,大于约2000°C)下稳定并且具有高于生长温度的熔点,并且具有低蒸气压,以防止生长的AlN晶锭220被吸气材料本身污染。在各种实施例中,吸气材料具有与AlN的共晶熔点,大于生长温度(例如,大于约2000°C)。根据本发明实施例的吸气材料的例子包括硼(熔点约2300°C)、铈(熔点约2410°C)、铈(熔点约2468°C)、钼(熔点约2617°C)、钽(熔点约2996°C)、铪(熔点约3180°C)和/或钨(熔点约3410°C)。在各种实施例中,吸气材料(或设备200的部件或其一部分)可以包括一种或多种具有至大约2300°C的熔化温度的非钨材料,基本上由其组成,或由其组成。

[0109] 在各种实施例中,TaC材料可以用作吸气材料以降低AlN单晶中的氧浓度;TaC可以有利地将晶体生长设备200内的Al₂O₃转化为在AlN晶锭220的生长温度下稳定的CO气体,如Hartman n参考文献中所述。在各种实施例中,钨(例如,一个或多个W板)可以用作吸气材料以降低AlN晶锭220中的碳浓度,如Hartmann参考文献中所述。如Hartmann参考文献中所述,晶体生长设备200中使用的TaC和W材料将所得AlN晶体中的氧和碳浓度分别降低至约7×

10^{18}cm^{-3} 和 $1.5-2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$;所得的265nm下的紫外吸收系数为 14cm^{-1} ,紫外吸收系数从AlN带边缘的下降是逐渐的。因此,尽管在Hartmann参考文献中所描述的技术可能有益于降低污染和产生的紫外吸收至适度水平,单独使用这样的技术似乎不足以在从AlN带边缘急剧下降的情况下将AlN晶锭220的紫外吸收降低到低于 10cm^{-1} 的水平。

[0110] 如图2所示,在形成AlN晶锭220期间,多晶材料240可以形成在坩埚205内未被晶种235覆盖的一个或多个位置处。然而,AlN晶锭220的直径(或其他径向尺寸)可以在形成AlN晶锭220期间扩张(即,增大),从而使多晶材料240的区域不撞击蒸气225并且基本上限制甚至消除它们的生长。如图2所示,AlN晶锭220的直径可以扩大到(或者甚至开始于在使用更大的晶种235的实施例中)基本上等于坩埚205的内直径(在这种情况下,可以没有AlN晶锭220的进一步横向扩大)。AlN晶锭220的长度取决于一个或多个因素,例如坩埚205的侧面,坩埚205中存在的多晶源材料的量和/或生长时间。在各种实施例中,AlN晶锭220的长度可以为至少0.5cm、至少1cm、至少2cm、至少5cm、至少10cm、至少20cm或至少50cm。

[0111] AlN晶锭220沿着生长方向245的生长通常是由于在坩埚205内形成的相对较大的轴向热梯度(例如,从约 $5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 至约 $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的范围)而进行的。加热设备(为清楚起见未在图2中示出),例如RF加热器,一个或多个加热线圈和/或其他加热元件或炉,将基座215(以及因此坩埚205)加热至升高的温度,升高的温度的范围通常为约 1800°C 至约 2300°C 之间的范围。在开始生长之前,坩埚205及其内容物(即,晶种235,如果存在的话,以及源材料230)可以保持在大约等于期望的生长温度的温度下预定的浸热时间(例如,在约1小时至约10小时之间)。在各种实施例中,在温度下的这种保温稳定了坩埚205内的热场,促进了晶种235上的有效成核,以及促进了单晶AlN从成核到块状生长的高质量转变。

[0112] 设备200可以具有一组或多组顶部热屏蔽件250和/或一组或多组底部轴向热屏蔽件255,其布置成产生大的轴向热梯度(例如,通过相较于坩埚205的顶端和生长的AlN晶锭220更好地隔离坩埚205的底端和源材料230的热量损失)。在生长过程期间,基座215(以及因此坩埚205)可以通过驱动机构260在由加热设备产生的加热区域内平移,以便保持生长的AlN晶锭220表面附近的轴向热梯度。一个或多个高温计265(或其他表征装置和/或传感器)可以用于监视基座215内一个或多个位置处的温度。顶部热屏蔽件250和/或底部热屏蔽件255可以包括一种或多种耐火材料(例如,钨),基本上由其组成,或由其组成,并且可以相当薄(例如,在约0.125mm至0.5mm厚之间)。如'612专利中详述的那样,顶部热屏蔽件250和/或底部热屏蔽件255可以以各种配置布置和/或具有各种特征(即,不同数量的屏蔽件,不同的屏蔽件间隔,不同的厚度,其中限定的不同尺寸的孔、不同的尺寸等),以便在坩埚205内形成各种不同的轴向和径向热梯度,以及从而形成AlN晶锭220的生长(例如,生长速率、生长期间径向扩张程度(如果有)等)。

[0113] 在各种实施例中,坩埚205具有盖子270,盖子270具有足够的辐射透过性,以使得能够通过顶部热屏蔽件250的布置来至少部分地控制坩埚205内的热分布。此外,在以晶种235为特征的实施例中,通常在AlN晶锭220生长之前将晶种235安装在盖子270上。盖子270通常在生长温度(例如,高达约 2300°C)下机械稳定,并且可以基本上防止含铝蒸气通过其扩散。盖子270通常包括一种或多种耐火材料(例如,钨、铼和/或氮化钼),基本上由其组成,或由其组成,并且可以相当薄(例如,小于约0.5mm厚)。

[0114] 如图2所示,顶部热屏蔽件的每个通常具有穿过其中的开口275。开口275通常与坩

坩205的几何形状相似和/或对称(例如,对于圆柱形坩205,开口275可以是基本上圆形的)。每个开口275的尺寸可以变化;通常,该尺寸的范围为比坩205的直径小最小10mm,最大约5mm(或者甚至2mm)。

[0115] 例如,在一个实施例中,使用五个热屏蔽件250,每个热屏蔽件250具有68.5mm的直径和45mm的开口尺寸(直径)。每个热屏蔽件250的厚度为0.125mm,并且热屏蔽件250彼此间隔约7mm。在2065°C的典型生长温度下,该屏蔽件布置产生27°C/cm的径向热梯度(从半导体晶体的中心至坩的内边缘测量)。

[0116] 如图2所示,顶部热屏蔽件250可以具有比底部热屏蔽件255中存在的任何此类开口大的开口275,和/或顶部热屏蔽件250可以堆叠成在屏蔽件之间具有一个或多个间隔,该间隔大于各个底部热屏蔽件255之间的间隔。间隔的范围可以在约1mm至约20mm之间,或者甚至在约7mm至约20mm之间。同样如图示,顶部热屏蔽件250中的开口275可以全部基本彼此相等。取决于所需的生长条件(例如,压力、温度、坩尺寸、晶种与源材料之间的距离等),顶部热屏蔽件250的数量、屏蔽件250之间的间距和/或开口275的尺寸可以改变以形成期望的径向热梯度。例如,响应于基于确定生长期间的径向热梯度的反馈,在AlN晶锭220生长期间,径向热梯度甚至可以实时地变化(例如,通过控制提供给炉的全部或一个或多个部分或其加热元件的功率以及由此产生的温度)。例如,可以基于盖270和坩215的一侧或多侧的温度来确定径向热梯度(例如,如图2所示,通过高温计265测量)。

[0117] 类似地,尽管每个顶部热屏蔽件250可以具有小于0.5mm的厚度,但是屏蔽件250中的一个或多个的厚度可以相对于其他屏蔽件改变。例如,一个或多个顶部热屏蔽件250可以具有约0.25mm的厚度,而一个或多个其他热屏蔽件250具有约0.125mm的厚度。顶部热屏蔽件250的厚度甚至可以根据距盖子270的距离而变化(即,增大或减小)。具有不同厚度的这种热屏蔽件250可以用于调节坩215之上和之内的热场。例如,较厚的屏蔽件可以用于阻断更多的辐射热流,但通常将在热通量由热传导性支配的温度下(较低的温度,例如<1500°-1800°)具有较高的热冲击。因此,所得的径向热梯度可以根据生长温度而变化,即使是在具有相同的顶部热屏蔽件250的相同布置的情况下。

[0118] 在AlN晶锭220生长之后,可以将AlN晶锭220冷却至大约室温,用于随后从晶体生长设备200移除。例如,AlN晶锭220可以在两阶段过程中冷却,如'519专利中所描述的那样。然而,在本发明的各种实施例中,AlN晶锭220可以简单地以任意速率在单个阶段中从生长温度冷却下来,因为下面详细描述的热处理消除了对'519专利的两阶段过程的需要。实际上,在本发明的各种实施例中,使AlN晶锭220以高速率(例如,大于70°C/小时、大于80°C/小时、大于100°C/小时、大于150°C/小时、大于200°C/小时、大于250°C/小时、大于300°C/小时、大于400°C/小时,甚至大于500°C/小时;在各个实施例中,速率可以不大于2000°C/小时、1500°C/小时或1000°C)从生长温度冷却至大约室温,而无需通过向晶体生长设备200的加热元件施加功率来实现任何“受控冷却”。在本发明的各种实施例中,气体(例如,氮气和/或惰性气体)以高速率(例如,大约等于或高于在晶体生长期间使用的任何气体流速率)在晶体生长设备200内流动,以便冷却AlN晶锭220。例如,在晶体生长期间使用的气体流速率可以为约4s1m或更小、约3s1m或更小、约2s1m或更小或约1s1m或更小。晶体生长期间使用的气体流速率可以为约0.1s1m或更高、约0.5s1m或更高、约1s1m或更高或约2s1m或更高。在各种实施例中,在冷却期间使用的气体流速率可以为约5s1m或更大、约10s1m或更大、约15s1m

或更大、约20slm或更大或约25slm或更大。冷却期间利用的气体流速率可以为约30slm或更小、约25slm或更小、约20slm或更小、约15slm或更小或约10slm或更小。另外,在本发明的实施例中,可以将坩埚205(以及因此在其中的AlN晶锭220)移动至由晶体生长设备200的加热元件形成的热区的边缘或者热区的上方,以便更快地冷却AlN晶锭220。

[0119] 有利地,AlN晶锭220的高速率冷却最小化或消除了AlN晶锭220内的破裂的形成,特别是当AlN晶锭220具有约50mm或更大的直径时。然而,高冷却速率还可能导致在一个或多个波长(例如,约310nm左右的波长)下AlN晶锭220内有害的高紫外吸收。图3A示出了如本文详述的从生长温度快速冷却的示例性AlN晶锭220的紫外吸收光谱。如图所示,该光谱在约310nm处出现升高的峰,这损害了晶体在很宽的波长范围内的紫外透明度,并且在210nm至400nm的整个波长范围内,紫外吸收系数大于 20cm^{-1} 。在210nm至380nm的波长范围内,紫外吸收系数也大于 30cm^{-1} 。因此,根据本发明的各种实施例,在所得的AlN晶体的生长期间以及在所得的AlN晶体内控制各种杂质浓度(例如,碳和/或氧)不足以实现低紫外吸收系数,特别是在深紫外波长(例如,在210nm和280nm之间、在230nm和280nm之间或在210nm和250nm之间)下。

[0120] 在冷却至室温后,可以对AlN晶锭220或其一部分进行热处理以进一步改善其紫外透明度,特别是在深紫外波长下。例如,如下文进一步详述,可以将一个或多个基底(或“晶片”)从AlN晶锭220分离,并且可以对基底中的一个或多个进行热处理以改善紫外透明度。随后的描述指向对AlN晶锭220的热处理,但是应当理解,仅对晶锭的一个或多个部分(例如,一个或多个基底)进行热处理,而不是对整个晶锭进行热处理。另外,即使没有如本文所述的最初的生长和冷却,也可以对各种不同的AlN晶体(例如,AlN单晶)进行如本文详述的热处理,以改善紫外吸收。

[0121] 在本发明的各种实施例中,AlN晶锭220在被配置用于基本等温或准等温加热的加热设备(例如,诸如电阻炉或射频(RF)炉等的炉)中退火。炉的内部(至少在加热或“热”区中)以及炉内的任何硬件(例如,平台或其他支撑件)可以包括一个或多个熔点超过约2800°C或甚至超过约3000°C的耐火材料(例如,W或其他耐火金属),基本上由其组成,或由其组成。在各种实施例中,炉的内部(至少在加热或“热”区中)以及炉内的硬件(例如,平台或其他支撑件)可以不含碳、碳基或包含碳的材料、石墨、石英、氧化铝和/或钼。在将AlN晶锭220放置在炉内之前,可以在高温下对炉进行烘烤,以降低或最小化其中的任何污染物的存在。例如,可以在真空下将炉加热至约2600°C,持续例如约0.5小时至约2小时的时间段。在炉已经冷却之后,可以将AlN晶锭220放置在炉内,然后可以在例如约1bar至约2bar的压力下用氮气进行填充。AlN晶锭220可以“松散地”放置(即,未附接、未附着或未固定)在炉内的平台上,该平台可以包括W或另一种难熔金属,基本上由其组成,或由其组成。在各种实施例中,松散放置AlN晶锭220降低或基本消除了由于在AlN晶锭220与平台之间的任何不同的热膨胀而引起的应力。

[0122] 然后可以以例如约 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至约 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将炉内的温度升高至所需的退火温度。在各种实施例中,退火温度在约2100°C至约2500°C之间,例如,约2400°C。在各种实施例中,退火温度在约2150°C至约2400°C之间。本发明人已经发现,较低的退火温度(例如,约2000°C)通常不足以将AlN晶锭220在深紫外波长处的紫外透明度提高至所需水平。一旦达到期望的退火温度,就在该温度下对AlN晶锭220退火一时间段,例如,约0.5小时至约

100小时、约0.5小时至约5小时或约1小时。退火后,以约60°C/小时至约120°C/小时之间的速率使炉温缓慢降低至中间温度(例如,约800°C至约1200°C之间,例如约1000°C)。例如,可以在15小时的时间段内使炉从示例性退火温度2200°C冷却至1000°C。这种缓慢的冷却可以通过受控地施加利用炉的加热来实现(例如,以低功率水平)。此后,炉可以关闭,可以使炉和AlN晶锭220冷却至室温。因此,在本发明的各种实施例中,AlN晶锭220的整个退火循环,包括从其冷却下来,都在基本上等温或准等温的条件下进行。

[0123] 如上所述,在退火之后(或在一些实施例中,之前),可以通过使用例如金刚石环形锯或线锯将一个或多个基底(或“晶片”)从AlN晶锭220分离。在一个实施例中,由此形成的基底的晶体取向可以在(0001)面(即,c面)的约2°之内(或者甚至在约1°之内,或者在约0.5°之内)。这种c面晶片可以具有A1极性表面或N极性表面,并且可以随后如美国专利No.7,037,838中所述进行制备,该专利的全部公开内容通过引用并入本申请。在其他实施例中,如果沿不同的方向切割AlN晶锭220,则基底可以取向为在m面或a面方向(因此具有非极性方向)的大约2°内,或者可以具有半极性方向。这些晶片的表面也可以如美国专利No.7,037,838中所述制备。基底可以具有直径大于约50mm的大致圆形的横截面。基底的厚度可以大于约100μm、大于约200μm或甚至大于约2mm。如本申请所述,基底通常具有AlN晶锭220的性质。在基底已经从AlN晶锭220切下之后,例如,一个或多个外延半导体层和/或一个或多个发光器件,例如紫外发射发光二极管或激光器,可以在基底上制造,例如如在美国专利No.8,080,833和No.9,437,430中描述的,其全部公开内容通过引用并入本申请。

[0124] 图3B为对应于图1A中出现的来自‘519专利的紫外吸收光谱的紫外吸收光谱300和根据本发明的实施例制造和退火的AlN单晶的紫外吸收光谱310的图线比较。如图所示,在整个波长范围内,根据本发明的实施例的晶体表现出较低的吸收系数,并且对于210nm至280nm之间的波长,光谱是基本上恒定的(或“平的”)。在约230nm处,根据本发明实施例的晶体具有小于 10cm^{-1} 的吸收系数(在所示示例中,为约 7cm^{-1} - 8cm^{-1}),大大低于通过‘519专利或Hartmann参考文献获得结果。另外,如下面更详细地描述的,吸收系数作为波长的函数的斜率在带边缘附近要陡得多。

[0125] 如上所述,本发明的实施例包括并且使得能够生产在带边缘附近的吸收系数急剧下降的单晶AlN,即,具有低乌尔巴赫能量的AlN。“乌尔巴赫带尾(Urbach tail)”是吸收系数曲线在光学带边缘附近的指数部分,与晶体无序和延伸到带隙中的局部电子态有关。吸收系数(α)和光子能量($h\nu$)的光谱相关性称为乌尔巴赫经验法则(Urbach empirical rule),由以下等式给出:

$$[0126] \quad \alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)$$

[0127] (请参见Franz Urbach,“The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids(感光度和固体电子吸收的长波长边缘)”,Phys.Rev.92(1953)1324,其全部公开内容通过引用并入本申请。 α_0 为常数, E_U 为乌尔巴赫能量,即带尾的能量。以上等式可以改写为:

$$[0128] \quad \ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_U}\right)$$

[0129] 且当 $\ln(\alpha)$ 被绘制成入射光子能量 $h\nu$ 的函数时,乌尔巴赫能量可以通过线的斜率

来确定；在这样的图上， $\ln(\alpha_0)$ 为线的y截距，且因此对应于理论上光子能量为零时的 $\ln(\alpha)$ 。具体而言，乌尔巴赫能量为斜率的倒数。

[0130] 图4为用于确定来自‘519专利具有图1A所示的吸收光谱的样本的乌尔巴赫能量（且因此图3B所示的吸收光谱300）以及根据本发明实施例具有图3B所示的吸收光谱310的样本的乌尔巴赫能量的图线。如图所示，本发明样本的所得曲线400的斜率陡得多（该斜率约为4.7/eV），产生在5.85eV至6.00eV的光子能量范围内约0.21eV的乌尔巴赫能量。与之形成鲜明对比的是，对应于来自图1A的样本的曲线410表现出约0.5/eV的斜率，产生约2.0eV的乌尔巴赫能量。根据本发明的实施例，本发明人制造了乌尔巴赫能量在从约0.2eV至约1.8eV（例如，从约0.21eV至约1.0eV）的范围的样本，其显著低于常规样本和文献中报道的样本。

[0131] 通常，紫外吸收光谱（以及从中得出的乌尔巴赫能量）可以通过使用分光计测量入射光在样本上的反射来确定。例如，根据本发明实施例的样本的紫外吸收光谱使用来自Jasco公司的V-670（I类）光谱仪和XY平台进行测量。使用来自Chuo Precision Industrial Co., Ltd.的两轴平台控制器测量每个样本的52个点。测量了200nm至800nm的波长，但是使用此装置可以获取高达2000nm的波长的测量值。考虑到从样本的两个表面朝着光发射反射回去的光，基于入射到样本上的光和样本透射的光来估计厚度为L的样本的吸收光谱。可以使用例如量规（例如，ACANTO、CERTO、METRO或SPECTO长度规以及相关的GAGE-CHEK评估电子设备，可从伊利诺伊州绍姆堡的海登海恩公司获得）或诸如可从马萨诸塞州洛厄尔市的MicroSense, LLC获得的ULTRA-MAP 100B或ULTRA-MAP C200等的光学系统来测量厚度L。图5总结了该计算过程，可以从以下公式计算入射光 λ 的在特定波长处的吸收系数 α ：

$$[0132] \quad \frac{I_T}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha L}$$

[0133] 其中 I_T 为透射光的强度， I_0 为入射光的强度。反射率R可以从以下公式确定：

$$[0134] \quad R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

[0135] 其中折射率n可由色散公式确定：

$$[0136] \quad n^2 - 1 = 2.1399 + \frac{1.3786\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1715^2} + \frac{3.861\lambda^2}{\lambda^2 - 15.03^2}$$

[0137] 且其中色散公式来自J. Pastrňák和L. Roskocová，“Refraction index measurements on AlN single crystals（AlN单晶的折射率测量）”，Phys. Stat. Sol. 14, K5-K8（1966），其全部公开内容通过引用并入本申请。

[0138] 本发明的实施例使得能够制造大直径（例如，直径范围从约25mm至约150mm，或者甚至约50mm至约150mm）的无裂纹AlN块状单晶，并且除了高紫外透明度（尤其是在深紫外波长下）之外，还具有各种有益的特征。例如，根据本发明的实施例生产的AlN块状晶体（例如，晶锭和/或晶片）可以具有蚀刻凹坑密度测量值（即，揭示诸如与晶体表面相交的线位错（threading dislocation）的缺陷的蚀刻测量值），范围从约 $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 至约 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。根据本发明实施例的AlN晶体可以具有约 $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 至约 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 的刃位错的密度以及约 1 cm^{-2} 至约 10 cm^{-2} 的螺位错的密度，例如，总的线位错密度小于约 10^4 cm^{-2} 。当通过X射线衍射进行测量时，根据本发明实施例的AlN晶体的X射线摇摆曲线（rocking curve）（例如，沿

(0002) 和/或 (10-12)) 可以具有小于50弧秒的半峰全宽 (FWHM) 值 (例如, 从约30弧秒至约50弧秒, 或从约40弧秒至约50弧秒)。如通过次级离子质谱分析法 (SIMS) 测量的, 根据本发明实施例的AlN单晶可以具有约 $1.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ - $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的碳浓度以及约 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ - $7.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的氧浓度。在各种实施例中, 碳浓度可以在约 $1.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 至约 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 的范围内。根据美国试验材料学会 (ASTM) 标准E1461-13 (Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method (通过闪速法的热扩散率的标准测试方法)) 测量的, 根据本发明实施例的AlN单晶的热导率可以大于约290瓦/米·开尔文 (W/m·K), 其全部公开内容通过引用合并于此, 并且由诸如宾夕法尼亚州埃克斯顿的NETZSCH公司等商业供应商提供。

[0139] 本发明实施例的改进的紫外吸收光谱实现制造在具有改进的光谱 (特别是在短波长下) 的AlN基底上的发光器件 (例如, 激光器和发光二极管 (LED)) 的增强的性能。图6为在约217nm处模拟的LED发射的LED器件发射强度随波长变化的曲线图。上曲线600为在通过本发明实施例实现的具有改善的吸收光谱 (在本示例中, 紫外吸收光谱310在图3B中示出) 的基底上制造的LED的发射强度与波长的函数。下曲线610对应于在具有图1A的吸收光谱 (即, 图3B的紫外吸收光谱300) 的基底上制造的相同LED结构。如图6所示, 通过本发明的实施例实现的发射强度在约217nm的峰值发射波长处增大近两倍, 并且在整个波长范围内更高。图7为在较小波长范围内的相同光谱的曲线图, 其中LED的相对强度已被独立地标准化为相同的值, 以便证明根据本发明实施例的器件的较窄的强度峰值。这个较窄的峰值实现了出色的LED性能。图6和7中示出的器件的模拟表明, 对于在模拟中使用的0.55mm厚度的基底, 根据本发明实施例的器件的发射功率将增大至少1.6倍。由于改善的紫外吸收, 对于较大的基底厚度, 该优势将更大。另外, 当利用反射器将由器件发射的光反射到优选方向时, 对于由反射光传播的每次穿过基底, 器件的功率将增大。例如, 当反射光穿过具有改善的吸收光谱的基底三次时, 由本发明实施例实现的器件发射功率的提升可以为约 $2 \times (1.6)^3$, 或约8倍。

[0140] 图8A示意性地示出了根据本发明实施例的发光器件结构800。根据本发明实施例的发光器件结构800可以包括例如发光二极管或激光器, 基本上由例如发光二极管或激光器组成, 或由例如发光二极管或激光器组成。如图所示, 器件结构800包括基底805, 在各种实施例中, 基底805包括例如单晶氮化铝, 基本上由例如单晶氮化铝组成, 或由例如单晶氮化铝组成。在各种实施例中, 基底805为在其形成之后与根据本发明实施例生长的单晶AlN分离的单晶基底。在各种实施例中, 基底805对于由器件结构800发射的所有辐射 (例如, 紫外辐射) 可能不是透明的 (至少不是完全透明的), 取决于由器件结构800发射的波长。基底805可能被误切成使得其c轴与其表面法线之间的角度在约 0° 至约 4° 之间。在各种实施例中, 基底805的表面的取向错误小于约 0.3° , 例如对于没有故意或能够控制地误切的基底805。在其他实施例中, 基底805的表面的取向错误大于约 0.3° , 例如对于故意地和能够控制地误切的基底805。在各种实施例中, 误切的方向朝向a轴。

[0141] 基底805的表面可以具有III族极性 (例如, Al极性), 并且可以例如通过化学机械抛光而平面化。对于 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 的面积, 基底805的RMS表面粗糙度可以小于约0.5nm。在一些实施例中, 当用原子力显微镜探测时, 在表面上能够检测到原子级台阶 (atomic-level step)。可以使用例如在 450°C 下5分钟的KOH-NaOH共晶蚀刻之后的蚀刻凹坑密度测量来测量基底805的线位错密度。在各种实施例中, 线位错密度小于约 $2 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 。在一些实施例

中,基底805具有甚至更低的线位错密度。基底805可以在顶部具有同质外延层(未示出),该同质外延层可以包括掺杂的或未掺杂的AlN,基本上由掺杂的或未掺杂的AlN组成,或由掺杂的或未掺杂的AlN组成。

[0142] 设置在基底805上方的器件结构800的各个层可以通过多种不同技术中的任一种来形成,例如,外延生长技术,诸如化学气相沉积(CVD)方法,诸如金属有机气相沉积(MOCVD)。

[0143] 根据本发明的实施例,可选的释放层810可以设置在基底805上方,以利于稍后从器件结构800的其余部分去除基底805的全部或部分,例如,如2018年5月11日提交的美国专利申请序列No.15/977,031(‘031专利申请)中所述,其全部公开内容通过引用合并于此。在各种实施例中,释放层810与基底805基本晶格匹配。使释放层810和基底805之间的晶格失配最小化有利地减少或消除例如在释放层810的生长期间在释放层810以及岛的形成(即,三维生长)中裂纹和/或缺陷的引入。(如本文所使用的,与基底或另一层“基本上晶格匹配”的层具有足够接近于基底或其他层的晶格参数的无应变晶格参数,以使得在其上的该层能够外延生长,使得该层约为晶格松弛的,或拉伸或压缩应变的而没有明显的应变松弛(例如,松弛率小于20%,甚至松弛率小于10%),和/或使层能够外延生长而不引入密度超过存在于下层基底或层中的密度的裂纹和/或缺陷(例如位错)。在各种实施例中,释放层810和基底805之间的晶格失配小于 $\pm 5\%$ 、小于 $\pm 3\%$ 、小于 $\pm 2\%$ 、小于 $\pm 1\%$ 、小于 $\pm 0.5\%$ 、小于 $\pm 0.2\%$ 或小于 $\pm 0.1\%$ 。在各种实施例中,当释放层810被拉伸应变时(即,释放层810的未应变的、固有的面内晶格间距小于基底805的晶格间距),可能优选的是减小晶格失配,以便最小化或消除释放层810中的应力消除裂纹(stress-relieving cracking)。在各种实施例中,当释放层810压缩应变时,与基底805的晶格失配可能更大,但是可以是释放层810的厚度的函数。例如,在层生长期间,与基底805具有太大的晶格失配并且厚度太大的压缩应变的释放层810可能孤立。因此,在各种实施例中,与基底805具有约3%的压缩晶格失配的释放层810可以具有不大于约10nm的厚度。对于晶格失配较小的层,厚度可以更大。

[0144] 在各种实施例中,释放层810包括掺杂有一种或多种杂质的AlN或AlGaIn,基本上由其组成,或由其组成,所述掺杂有一种或多种杂质的AlN或AlGaIn在释放层810内形成对于未被基底805本身强烈地吸收的光的波长的吸收带。例如,释放层810可以包括掺杂有氧的AlN,基本上由其组成,或由其组成,所述掺杂有氧的AlN具有在约310nm处的吸收带。由于AlN基底805不会强烈吸收波长大于约300nm的光,因此释放层810内的光吸收以及伴随的局部加热可以用于从器件结构800去除基底805。在各种实施例中,释放层810可以掺杂有氧(O)和/或一种或多种其他掺杂剂,例如碳(C)、铁(Fe)、锰(Mn)或钆(Gd)。这样的掺杂剂可以在释放层810的外延生长期间引入(例如,作为另外的气态物质)。在其他实施例中,在释放层810的至少一部分外延生长之后,掺杂剂中的一些或全部可以通过诸如离子注入或掺杂剂扩散(例如,从固体或气体源)等技术引入。在本发明的各种实施例中,掺杂剂中的一种或多种可以以至少例如约 10^{17}cm^{-3} 、至少约 10^{18}cm^{-3} 或甚至至少 10^{19}cm^{-3} 的浓度引入和/或存在于释放层810内。在本发明的各种实施例中,掺杂剂中的一种或多种可以以至多例如约 10^{20}cm^{-3} 或至多约 10^{21}cm^{-3} 的浓度引入和/或存在于释放层810内。

[0145] 在示例性实施例中,包括掺杂有氧的AlN或基本上由其组成或由其组成的释放层810可以表现出在约310nm的波长处的吸收带,且掺杂有碳的AlN或基本上由其组成或由其

组成的释放层810可以表现出在约265nm的波长处的吸收带。在这样的实施例中,可以通过例如KrF激光器(约248nm的发射波长)或XeCl激光器(约308nm的发射波长)施加用于基底分离的辐射。

[0146] 在各种实施例中,释放层810可以包括除AlN之外的半导体(例如,AlGa_xN),基本上由其组成,或由其组成,并且其可以包含一种或多种掺杂剂,形成一个或多个对未被基底805强烈吸收的光的吸收带。在各种实施例中,释放层810可以包括包含硼、铝、镓和/或铟中的一种或多种的氮化物合金,基本上由其组成,或由其组成。释放层810甚至可以包括碳化硅或金属氮化物(其中所述金属为例如Sc、Y、La、Ti或Ta中的一种或多种),基本上由其组成,或由其组成。例如,包括碳化硅或基本上由其组成或由其组成的释放层810可以表现出在约376nm的波长处的吸收带,且包括氮化钛或基本上由其组成或由其组成的释放层810可以表现出在约365nm的波长处的吸收带。在各种实施例中,释放层810与基底805基本晶格匹配。

[0147] 在各种实施例中,多个释放层810可以存在于器件结构300内,并且每个释放层810可以具有与其他释放层810中的一个或所有吸收带不同的一个或多个吸收带。例如,可以形成(例如,外延生长)包括AlN或AlGa_xN、基本上由其组成或由其组成的多个释放层810,其中每个释放层810掺杂有上述掺杂剂中不同的一种。在各种实施例中,一个或多个释放层810可以相对于基底805拉伸应变,和/或一个或多个释放层810可以相对于基底805压缩应变。

[0148] 在本发明的各种实施例中,释放层810不存在于器件结构800内。如本文中详细描述,根据本发明实施例制备的基底805可以有利地具有低紫外吸收系数,特别是在深紫外波长处。因此,对于器件结构800(特别地,例如,配置为以深紫外波长范围发射光的器件结构800),表现出令人惊讶的高性能和效率可能不需要去除基底805的全部或部分。

[0149] 如图8A所示,如果存在释放层810,器件结构800还包括布置在释放层810上方的有源发光结构815。例如,有源结构815可以包括底部接触层820。在各种实施例中,底部接触层820是n型掺杂的,例如,掺杂有诸如P、As、Sb、C、H、F、O、Mg和/或Si等杂质。底部接触层820可以包括例如AlN或Al_xGa_{1-x}N,或基本上由其组成,或由其组成。在一个实施例中,可选的梯度缓冲层(未示出)设置在基底805之上和底部接触层820之下(并且,在各种实施例中,如果存在释放层810,则在释放层810之下)。梯度缓冲层可以包括一种或多种半导体材料(例如,Al_xGa_{1-x}N),基本上由其组成或由其组成。在各种实施例中,梯度缓冲层的成分近似等于在梯度缓冲层的底部界面处的基底805的成分,以便促进二维生长并避免有害的孤立(这种孤立可能导致不期望的弹性应变消除和/或在梯度缓冲层和随后的生长层中的表面粗糙化)。在与底部接触层820(或释放层810,如果存在的话)的界面处的梯度缓冲层的成分可以选择为接近(例如,近似等于)器件的期望有源区域的成分(例如,将产生从发光器件发出期望波长的Al_xGa_{1-x}N浓度)。在一个实施例中,梯度缓冲层包括掺杂或未掺杂的Al_xGa_{1-x}N,其梯度从约100%的Al浓度x至范围为约60%至约85%的Al浓度x,基本上由其组成,或由其组成。

[0150] 底部接触层820可以具有足以防止在器件制造之后电流拥塞和/或在蚀刻以制造触点期间停止的厚度。例如,底部接触层820的厚度可以在从约100nm至约500nm的范围内,或者从约100nm至约2μm的范围内。当利用底部接触层820时,最终的发光器件可以制造为具有背面触点。在各种实施例中,底部接触层820将具有高电导率,即使是在厚度小的情况下,这是由于当该层为假晶(pseudomorphic)时保持的低缺陷密度。如本文所使用的,假晶膜为

其中平行于膜与下面的层或基底之间的界面的应变大约是使膜中的晶格变形以匹配基底的晶格(或松弛的,即基本上无应变的层,在基底之上且在假晶膜之下)。因此,假晶膜中的平行应变将接近或近似等于在平行于界面的非应变基底和平行于界面的非应变外延层之间的晶格参数的差。

[0151] 有源结构815配置用于响应于施加的电压而发光。因此,有源结构815可以包括设置在底部接触层820上方的多量子阱(MQW)层825。在各种实施例中,MQW层825直接设置在底部接触层820上。在其他实施例中,可选的层(例如,未掺杂层,包括诸如AlGaIn等的未掺杂半导体材料或基本上由其组成或由其组成)可以设置在底部接触层820和MQW层825之间。对MQW层825可以以与底部接触层820相同的掺杂极性进行掺杂,例如,n型掺杂。MQW层825可以包括由被势垒隔开(或在两侧被势垒包围)的一个或多个量子阱,基本上由其组成,或由其组成。例如,MQW层825的每个周期可以具有 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_1$ 量子阱和 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 势垒的特征,其中 x 与 y 不同。通常,对于设计为发射波长小于300nm的光的发光器件, y 大于0.4,对于较短波长的发射器, y 可以大于0.7。对于设计为以小于250nm的波长发射的器件,甚至可能大于0.9。 x 的值将至少部分地确定器件的发射波长。对于长于280nm的发射波长, x 可以低至0.2。对于介于250nm和280nm之间的波长, x 可以在0.2至0.7之间变化。对于小于250nm的波长, x 可以大于0.6。在各种实施例中, x 和 y 之间的差足够大以获得对有源区域中的电子和空穴的良好限制,从而使得辐射复合与非辐射复合的比率高。在一个实施例中, x 和 y 之间的差为约0.25,例如, x 为约0.5且 y 为约0.75。MQW层825可以包括多个这样的周期,并且可以具有20nm至100nm或小于约50nm的总厚度。在本发明的各种实施例中,有源发光结构815配置为(例如,具有MQW层825,其具有的层成分被选择为)发射紫外光。

[0152] 在本发明的各种实施例中,电子阻挡层830可以设置在MQW层825上方。电子阻挡层830通常具有比MQW层825内的带隙宽的带隙(例如,其内的势垒层的带隙)。在各种实施例中,电子阻挡层830可以包括例如 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,基本上由其组成,或由其组成,并且电子阻挡层830可以是掺杂的。例如,对电子阻挡层830可以以与底部接触层820和/或MQW层825相同的掺杂极性进行掺杂(例如,n型掺杂)。在各种实施例中,电子阻挡层830中的 x 的值大于MQW层825中使用的势垒层中的Al摩尔分数的值。对于发射波长大于300nm的较长波长器件, x 可以低至0.4,对于较短波长器件,可以大于0.7。对于设计为以小于250nm的波长发射的器件,甚至可能大于0.9。电子阻挡层830的厚度可以在例如约10nm至约50nm之间的范围,或者甚至在约10nm至约30nm之间的范围。在本发明的各种实施例中,电子阻挡层830足够薄(例如,厚度小于约30nm,或者小于约20nm),以便于载流子(carrier)(例如,空穴(hole))隧穿通过电子阻挡层830。在本发明的各种实施例中,电子阻挡层830从器件结构800中省略了。

[0153] 如图8A所示,器件结构800还可以包括设置在电子阻挡层830上方(或者在其中省略了电子阻挡层830的实施例中,在MQW层825上方)的过渡层835,且盖层(或“顶部接触层”)840可以设置在过渡层835上方。对盖层840可以以与底部接触层820相反的掺杂极性进行掺杂,例如,利用诸如Mg、Be和/或Zn等一种或多种掺杂剂的p型掺杂。在其他实施例中,盖层840可以是非掺杂的,因为可以将载流子(例如,空穴)从电极注入设置在盖层840与过渡层835之间的界面处的二维载气中。(尽管在此描述的示例性实施例中,盖层840为p型掺杂的,而底部接触层820为n型掺杂的,但是其中这些层的掺杂极性互换的实施例也在本发明的范围内;在这种实施例中,如本领域技术人员所理解的,电子阻挡层830(如果存在)可以被认

为是“空穴阻挡层”。)盖层840的厚度的范围可以在,例如,约1nm至约100nm,或约1nm至约50nm,或约1nm至约20nm。在各种实施例中,盖层840包括 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,基本上由其组成,或由其组成,并且在各种实施例中,铝浓度x的范围可以在0(即,纯GaN)至约0.2。

[0154] 器件结构800还可以包含一个或多个金属触点以有利于与器件的电接触。例如,一个金属触点可以包括设置在盖层840上方或盖层840上的电极层845,或基本上由其组成。电极层845的成分和/或形状不特别地限制,只要其能够将载流子(例如,空穴)注入到盖层840中即可。在将空穴注入到p型掺杂的基于氮化物的半导体盖层840中的实施例中,电极层845可以包括一种或多种具有大功函的金属,例如,Ni、Au、Pt、Ag、Rh和/或Pd,这些金属中的两种或多种的合金或混合物,或基于氧化物的和/或透明的电极材料(如氧化铟锡(ITO)),或基本上由其组成,或由其组成。在将电子注入到n型掺杂的基于氮化物的半导体盖层840中的实施例中,电极层845可以包括一种或多种金属,例如,Ti、Al、Au、Pt、Ni和/或V,这些金属中的两种或多种的合金或混合物,或基于氧化物的和/或透明的电极材料(如氧化铟锡(ITO)),或基本上由其组成,或由其组成。根据本发明实施例的电极层845不限于这些材料。电极层845的厚度可以例如在约10nm至约100nm之间,或者在约10nm至约50nm之间,或者在约10nm至约30nm之间,或者在约25nm至约40nm之间。在各种实施例中,电极层845在去除基底805的全部或部分之后形成。

[0155] 在各种实施例中,第二电极层850可以形成为与底部接触层820电接触(并且,在各种实施例中,直接机械接触),即使没有去除基底805,如图8B所示;这样的电极层850可以被认为是“底部电极层”。例如,有源结构815的一部分可以通过例如常规的光刻法和湿法和/或干法蚀刻来去除,以便露出底部接触层820的至少一部分。第二电极层850然后可以沉积在底部接触层上。底部电极层850的成分和/或形状不特别地限制,只要其能够将载流子(例如,电子)注入到底部接触层820中即可。在将电子注入到n型掺杂的基于氮化物的半导体底部接触层820中的实施例中,电极层850可以包括一种或多种金属,例如,Ti、Al、Au、Pt、Ni和/或V,这些金属中的两种或多种的合金或混合物,或基于氧化物的和/或透明的电极材料(如氧化铟锡(ITO)),或基本上由其组成,或由其组成。在将空穴注入到p型掺杂的基于氮化物的半导体底部接触层820中的实施例中,底部电极层850可以包括一种或多种具有大功函的金属,例如,Ni、Au、Pt、Ag、Rh和/或Pd,这些金属中的两种或多种的合金或混合物,或基于氧化物的和/或透明的电极材料(如氧化铟锡(ITO)),或基本上由其组成,或由其组成。根据本发明实施例的底部电极层850不限于这些材料。底部电极层850的厚度可以例如在约10nm至约100nm之间,或者在约10nm至约50nm之间,或者在约10nm至约30nm之间,或者在约25nm至约40nm之间。

[0156] 如上所述,本发明的实施例的特征在于设置在盖层840和电子阻挡层830(或在其中省略电子阻挡层830的实施例中的MQW层815)之间的过渡层835。过渡层835通常包括氮化物半导体,例如,Ga、In和/或具有N的Al的混合物或合金,基本上由其组成,或由其组成。过渡层835内的成分梯度可以是基本上连续的或阶梯式的,且过渡层835内的梯度速率可以是基本恒定的,或者可以在过渡层835的厚度内变化一次或多次。过渡层835可以是不掺杂的。在其他实施例中,过渡层835为用一种或多种掺杂剂(例如C、H、F、O、Mg、Be、Zn和/或Si)掺杂的n型或p型。过渡层835的厚度可以例如在约5nm至约100nm之间,在约10nm至约50nm之间,或者在约20nm至约40nm之间。在各种实施例中,用于形成器件结构800的各个层的外延生长

过程可以在过渡层835与下面的层和/或上面的层的生长之间暂时停止。在各种实施例中,过渡层835被假晶性地(pseudomorphically)应变至下面的层中的一个或多个和/或基底805。

[0157] 在本发明的各种实施例中,形成在基底805上方的器件结构800的层中的一层或多层(或甚至全部)可以被假晶性地应变,类似于2008年1月25日提交的美国专利No.9,437,430、2010年4月21日提交的美国专利No.8,080,833和2014年3月13日提交的美国专利No.9,299,880中描述的器件层,其中每个的全部公开内容通过引用合并于此。因此,如本文中所述,在各种实施例中,器件结构800的层中的一层或多层可以是假晶性的,并且可以具有大于其预测的(例如,通过Maxwell-Blakeslee理论)临界厚度的厚度。此外,器件结构800的共同层结构的总厚度可以大于共同考虑的多个层的预测临界厚度(即,对于多层结构,整个结构具有预期的临界厚度,即使当每个单独的层都将小于单独考虑的其预测临界厚度)。在其他实施例中,器件结构800的一层或多层被假晶性地应变,并且盖层840被部分地或基本上完全地松弛。例如,盖层840与基底805和/或MQW层835之间的晶格失配可以大于约1%,大于约2%或甚至大于约3%。在示例性实施例中,盖层840包括未掺杂的或掺杂的Ga_N,基本上由其组成,或由其组成,基底805包括掺杂的或未掺杂的单晶Al_N,基本上由其组成,或由其组成,且MQW层825包括交错有Al_{0.75}Ga_{0.25}N阻挡层的多个Al_{0.75}Ga_{0.25}N量子阱,基本上由其组成,或由其组成,且盖层840的晶格失配约2.4%。盖层840可以是基本上松弛的,即,可以具有近似等于其理论上未应变的晶格常数的晶格参数。部分或基本上松弛的盖层840可以包含应力消除的位错,其具有线连接到盖层840的表面的段(这种位错可以称为“线位错(threading dislocations)”)。松弛的盖层840的线位错密度可以比基底805和/或盖层840下面的层大,例如,一个、两个或三个数量级,或者甚至更大。

[0158] 根据本发明的实施例,可以利用施加光(例如,激光)和/或热量来将基底805的全部或一部分与器件结构800的其余部分分开,如'031专利申请中详述的那样。在这种基底分离之前,器件结构800可以通过例如晶片键合或粘合材料贴附至操作晶片(handle wafer)(未示出)。在各种实施例中,可以通过使用中间材料(例如,光致抗蚀剂(例如,SU-8)、玻璃粉、诸如苯并环丁烯(BCB)等的有机材料)将器件结构800晶片键合到操作晶片上。晶片键合技术,包括可逆的晶片键合技术(即,在键合和处理后直接移除操作晶片的技术),对于本领域技术人员而言是已知的,并且可以在不进行过多试验的情况下完成。操作晶片对由有源结构815发射的光和/或对用于分离基底805的光(例如,经由释放层810内的吸收)至少是基本透明的。操作晶片可以包括例如一种或多种半导体材料、蓝宝石、石英等,或基本上由其组成,或由其组成。对于基底分离,具有与释放层810内的吸收带相对应的波长的热和/或光(例如,对于氧掺杂的Al_N,约310nm)可以发射到器件结构800中(例如,从基底805下方和/或从键合结构的一侧或多侧)。(如本文所使用的,“对应于”吸收带的波长足够接近吸收带,使得足以实现至少部分释放下面的基底和/或层的光量能够在具有所述吸收带的层内被吸收。)在各种实施例中,光包含的波长为在释放层810内的吸收带的为在±20nm之内、±10nm之内、±5nm之内、±2nm之内或±1nm之内的波长,或光主要由以上波长组成。在各种实施例中,释放层810可以具有一个以上的吸收带(由于例如引入两种或更多种不同的掺杂剂),并且光可以包含在释放层810内的吸收带中的一个或多个的为在±20nm之内、±10nm之内、±5nm之内、±2nm之内或±1nm之内的一个或多个波长,或光可以主要由以上波长组成。吸收

释放层810内的光和/或热导致释放层810内的局部加热,其对于具有较低热导率的释放层810可以被放大。局部加热导致在释放层810内和/或在释放层810与基底805之间的界面处的裂纹形成和随后的破裂,从而从器件结构800去除基底805(或其至少一部分)。在本发明的各种实施例中,可以以例如约500mJ/cm²至约1000mJ/cm²的积分通量施加光。在本发明的各种实施例中,光可以作为一个或多个脉冲施加。这样的脉冲可以具有例如从约10ms至约100ms的持续时间。

[0159] 在各种实施例中,通过去除基底805,释放层810的至少一部分保持附接至器件结构800。在去除基底805之后,可以去除释放层810的任何剩余部分(例如,通过选择性的蚀刻或研磨和/或抛光)。可以形成与底部接触层820接触的金属触点,并且可以利用器件结构800来发光而不被基底805吸收。金属触点可以形成在底部接触层820的“底”表面(即,底部接触层820的与顶部接触层相对的表面)上,或者可以蚀刻掉结构的一部分,使得金属触点可以形成在底部接触层的由此露出的“顶”表面上(即,底部接触层820的与基底805的先前位置相对的表面)。在各种实施例中,在基底分离过程中使用的任何操作晶片都从器件结构800移除,而在其他实施例中,操作晶片保持附接至器件结构800。

[0160] 如所提到的,在去除基底805的全部或部分之后,可以对底部接触层820和盖层840进行电接触,从而可以将功率施加到器件结构800,从而从器件结构800发出光。图9A和9B示出了根据各种实施例的不同的器件结构900,其中在去除基底805之后,底部电极层910形成在新暴露的底部接触层820下方(图9A),以及在去除基底805以及掩蔽和去除有源结构815的一部分之后,底部电极层910形成在底部接触层820的一部分的顶部上(图9B)。底部电极层910的成分和/或形状不特别地限制,只要其能够将载流子(例如,电子)注入到底部接触层820中即可。在将电子注入到n型掺杂的基于氮化物的半导体底部接触层820中的实施例中,电极层910可以包括一种或多种金属,例如,Ti、Al、Au、Pt、Ni和/或V,这些金属中的两种或多种的合金或混合物,或基于氧化物的和/或透明的电极材料(如氧化铟锡(ITO)),或基本上由其组成,或由其组成。在将空穴注入到p型掺杂的基于氮化物的半导体底部接触层820中的实施例中,底部电极层910可以包括一种或多种具有大功函的金属,例如,Ni、Au、Pt、Ag、Rh和/或Pd,这些金属中的两种或多种的合金或混合物,或基于氧化物的和/或透明的电极材料(如氧化铟锡(ITO)),或基本上由其组成,或由其组成。根据本发明实施例的底部电极层910不限于这些材料。底部电极层910的厚度可以例如在约10nm至约100nm之间,或者在约10nm至约50nm之间,或者在约10nm至约30nm之间,或者在约25nm至约40nm之间。

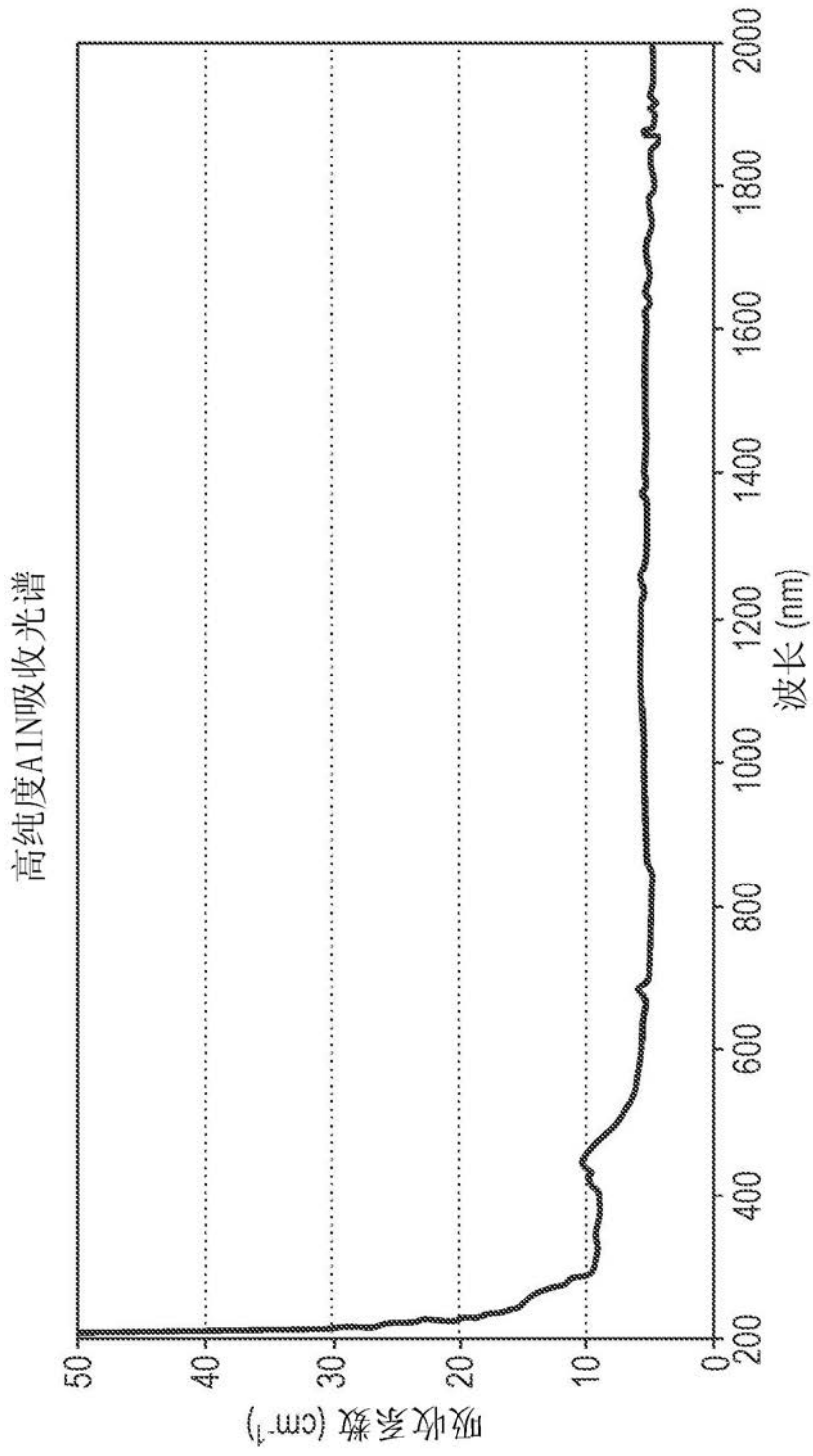
[0161] 在形成电极845和/或910之后,可以将所得的发光器件电连接至一封装,例如,如在2015年4月6日提交的美国专利No. 9,293,670('670专利)中详述的,其全部公开内容通过引用并入本申请。透镜也可以定位在器件上以透射(且在各种实施例中,成形)由器件发射的光。例如,可以按照'670专利或2012年7月19日提交的美国专利No. 8,962,359或2015年7月23日提交的美国专利No. 9,935,247中所述将刚性透镜设置在器件之上,以上所述每个的全部公开内容通过引用并入本申请。封装之后,可以去除保留在有源结构815上的任何操作晶片。

[0162] 根据本发明的实施例,如果需要,可以利用用于部分或完全去除基底的其他技术。例如,可以利用例如在2018年10月16日提交的美国专利申请序列No. 16/161,320中描述的电化学蚀刻技术等蚀刻技术,其全部公开内容通过引用结合于此。

[0163] 图10A为根据本发明的实施例的在AlN基底上制造的紫外LED 1000的示意图。如图所示,紫外LED 1000的特征在于在AlN基底805上方外延生长的一组层和两个顶侧金属触点845、850。具体地,在基底的正上方为未掺杂(即,未刻意掺杂)的AlN的500nm的层1010,其顶部为n掺杂(具有浓度为 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的Si) $\text{Al}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{N}$ 的厚500nm的底部接触层820。在底部接触层820上方为MQW层825,其特征在于五组2nm厚的 $\text{Al}_{0.78}\text{Ga}_{0.22}\text{N}$ 量子阱和6nm厚的 $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}$ 势垒,所有都是未掺杂的。在MQW层825上方为由未掺杂的 $\text{Al}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{N}$ 形成的10nm厚的电子阻挡层830。在电子阻挡层830上方为在30nm的厚度上从 $\text{Al}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{N}$ 到GaN过渡的未掺杂过渡层835。最后,在过渡层835上方为10nm厚的p掺杂(具有浓度为 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的Mg)GaN盖层840。p金属层845在盖层840上方形成,而n金属层850在底部接触层850上方形成(如上所述,通过蚀刻掉上覆结构而露出)。图10B为当发射约230nm的光时图10A的紫外LED 1000的平面视图照片。诸如图10A和10B所示的器件在20mA电流和室温下以连续波(CW)操作表现出20 μW 至500 μW 的输出功率。这样的输出功率表示在228nm至238nm的波长范围内在0.02%至0.5%的范围内的外部量子效率。

[0164] 块状单晶的生长在本申请中主要被描述为通过通常被称为“升华”或“升华-再冷凝”技术的方法来实现,其中,当为了生产AlN,AlN的结晶固体或含有AlN、Al或N的其他固体或液体优先升华时,至少部分地产生源蒸气。然而,源蒸气可以全部或部分地通过注入源气体或类似的技术(有些技术称为“高温CVD”)来获得。而且,根据本发明的实施例,有时使用其他术语来描述这些以及用于生长块状单AlN晶体的技术。因此,在本申请中使用的术语“沉积”、“生长”、“沉积蒸气种类”和类似术语通常覆盖根据本发明的实施例可以用来生长晶体的那些技术。

[0165] 本文使用的术语和表达用作描述的术语而非限制,并且在使用这些术语和表达时,无意排除所示和所述特征的任何等同物或其部分,而是应当认识到,在所要求保护的本发明的范围内可以进行各种修改。



现有技术

图1A

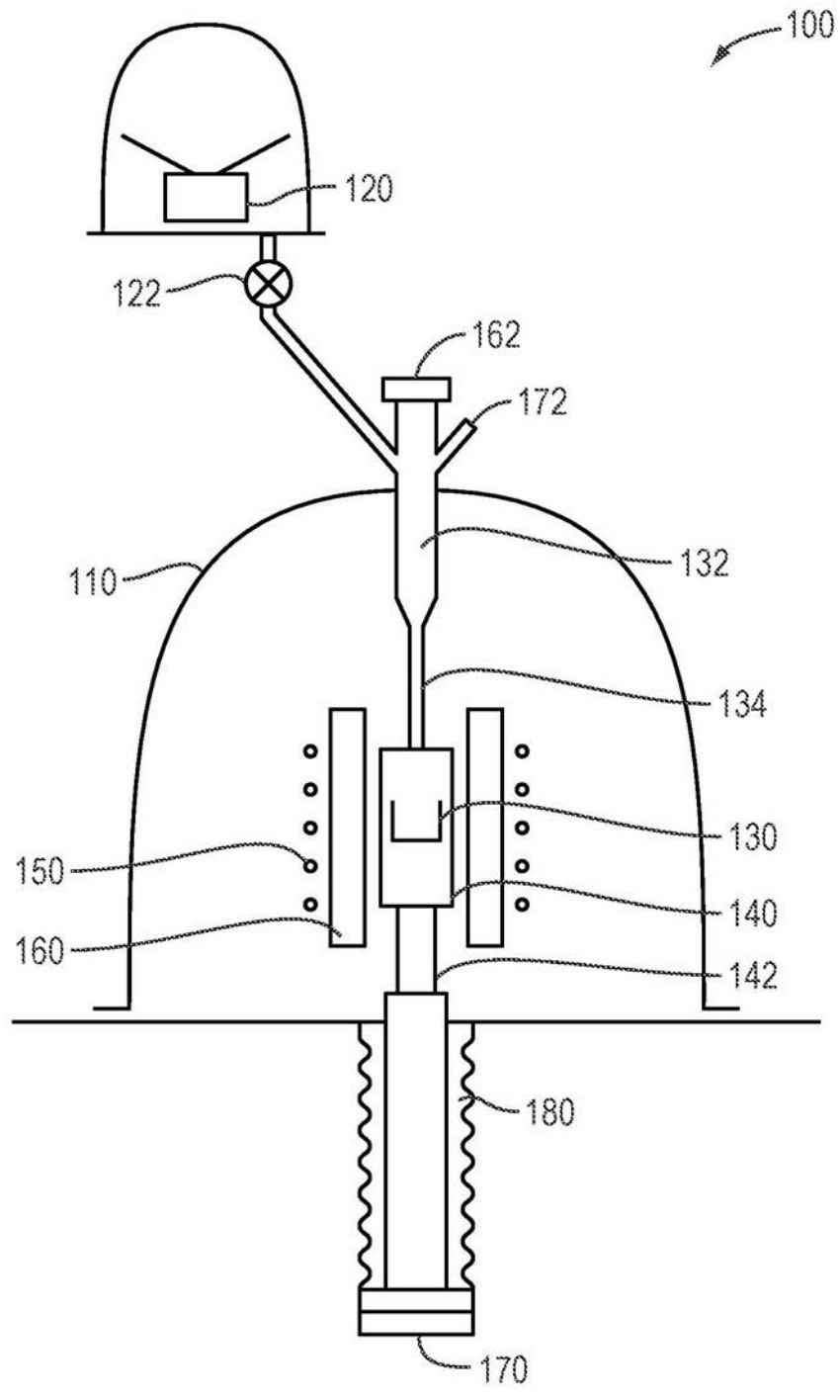


图1B

俯视图

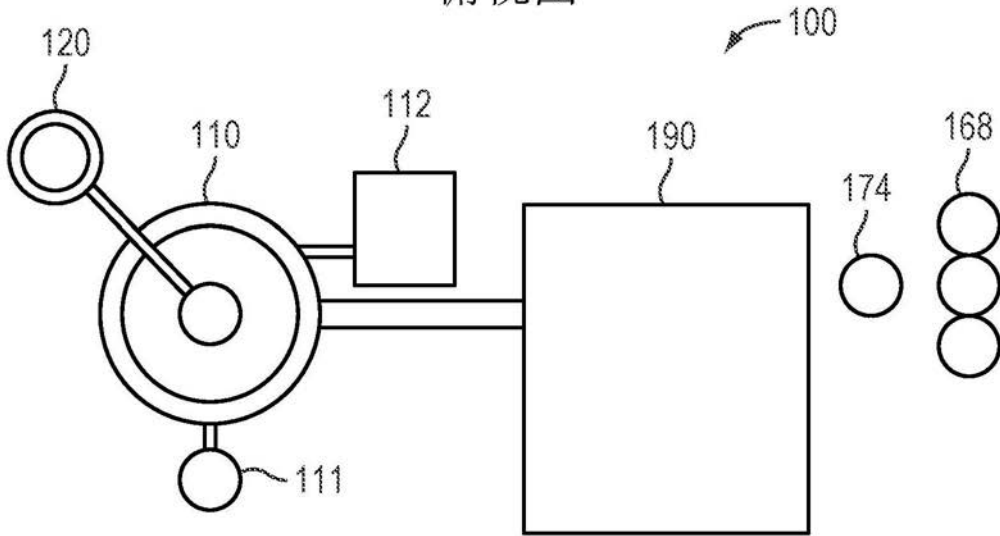


图 1C

侧视图

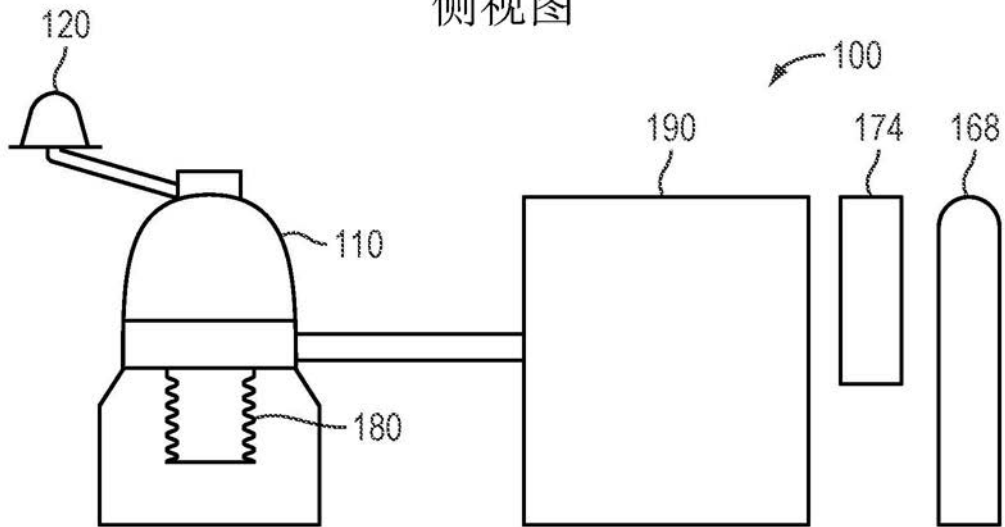
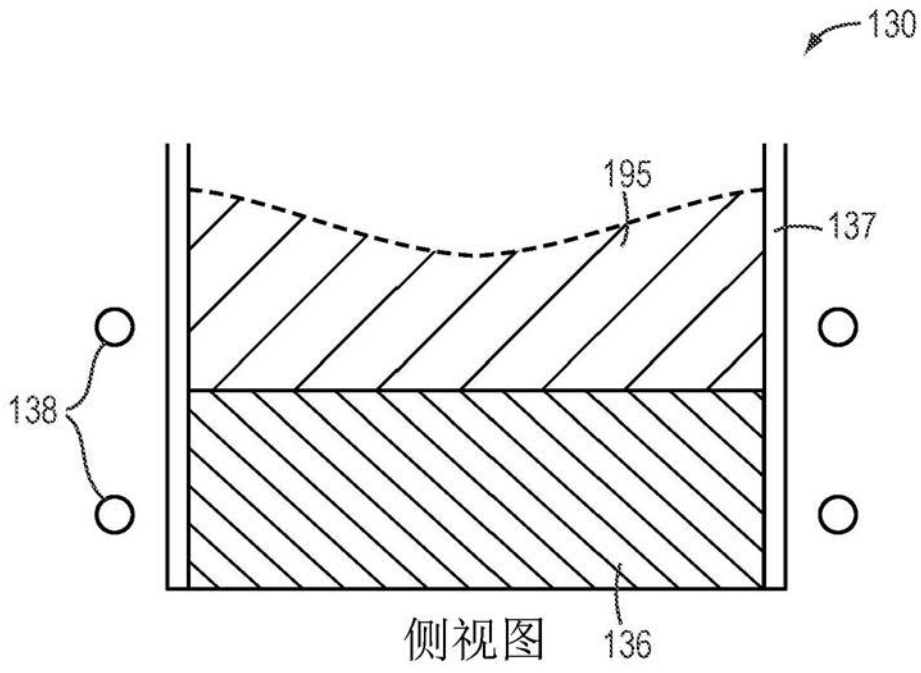
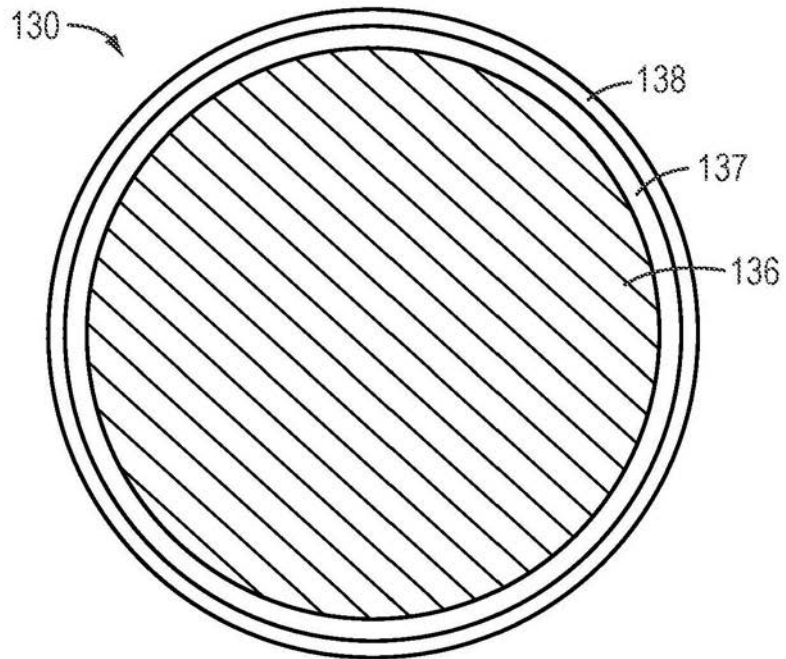


图 1D



侧视图

图 1E



俯视图

图 1F

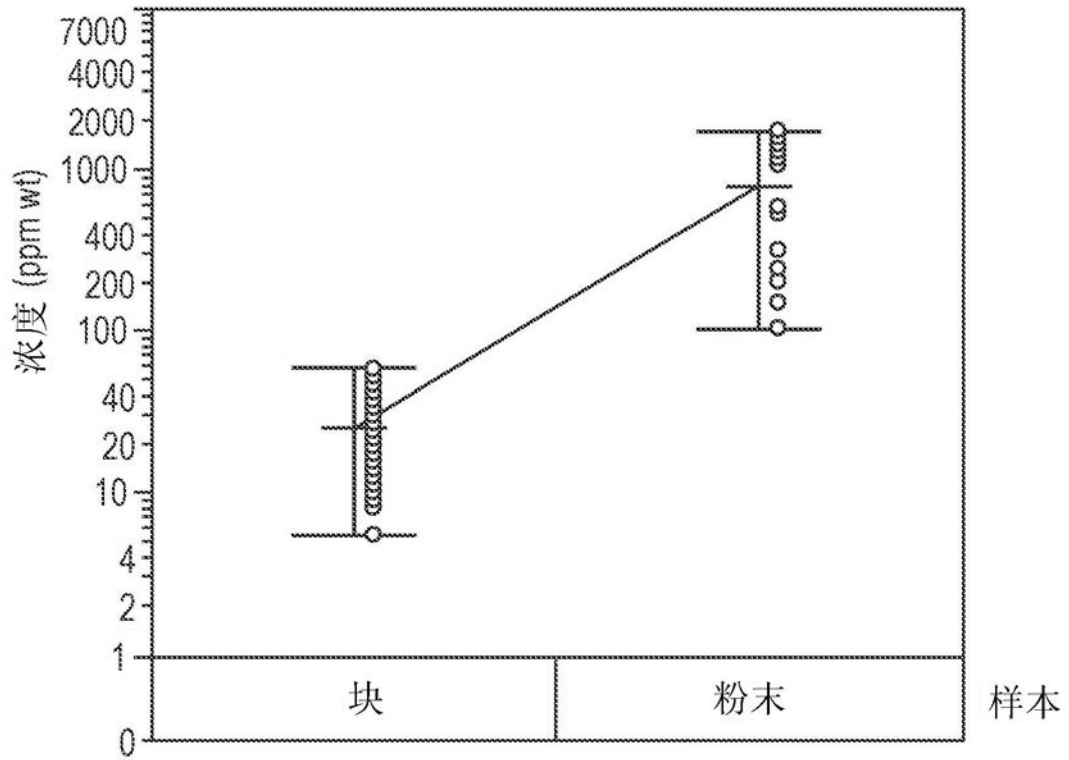


图1G

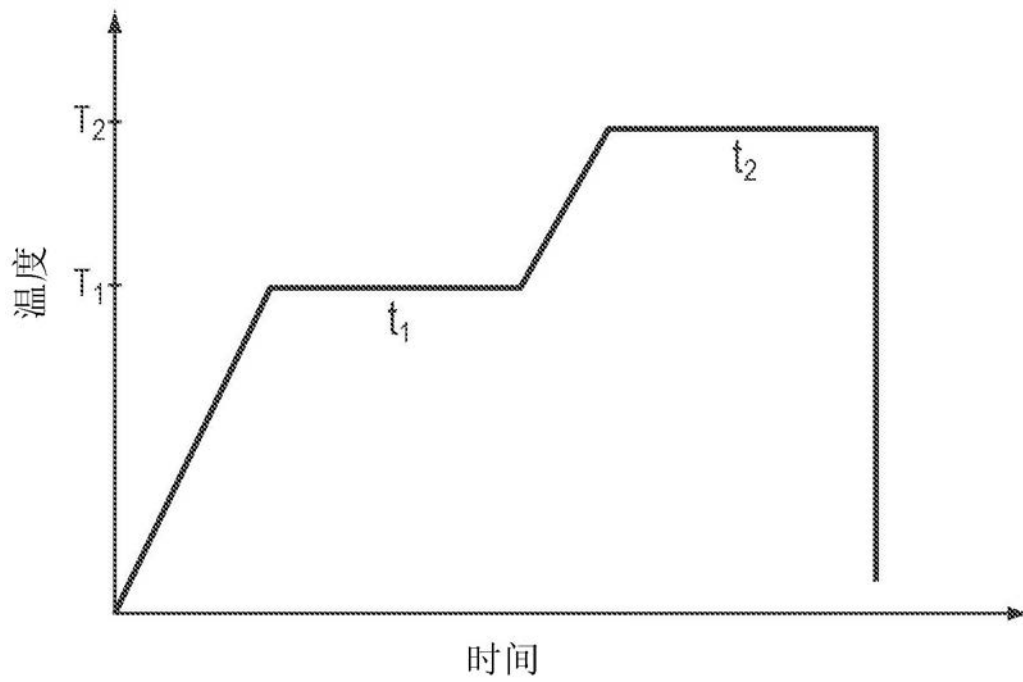


图1H

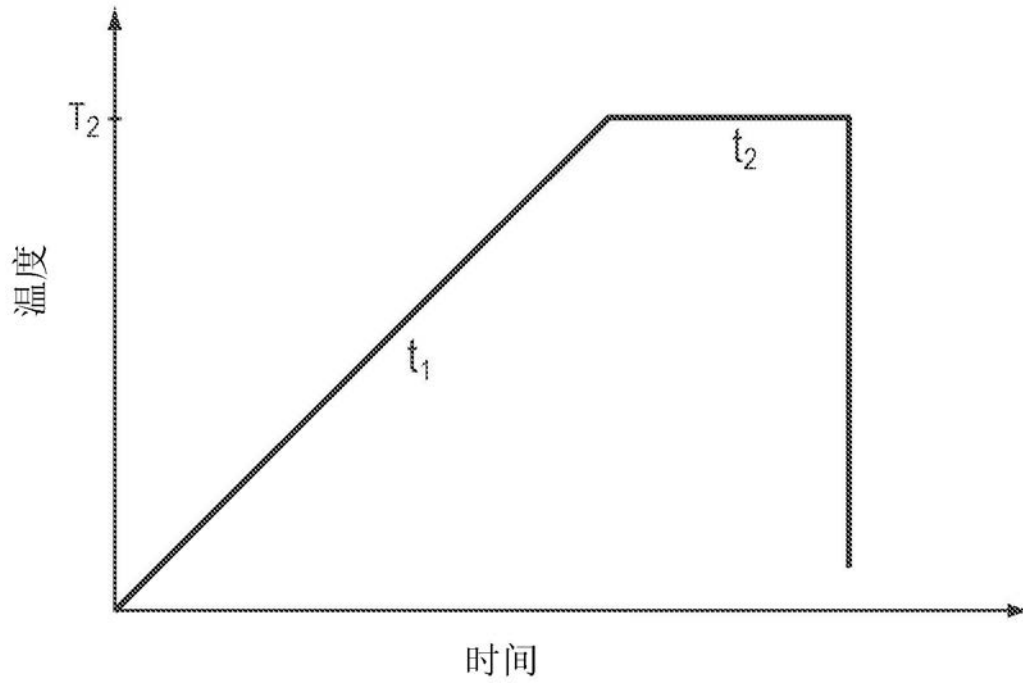


图1I

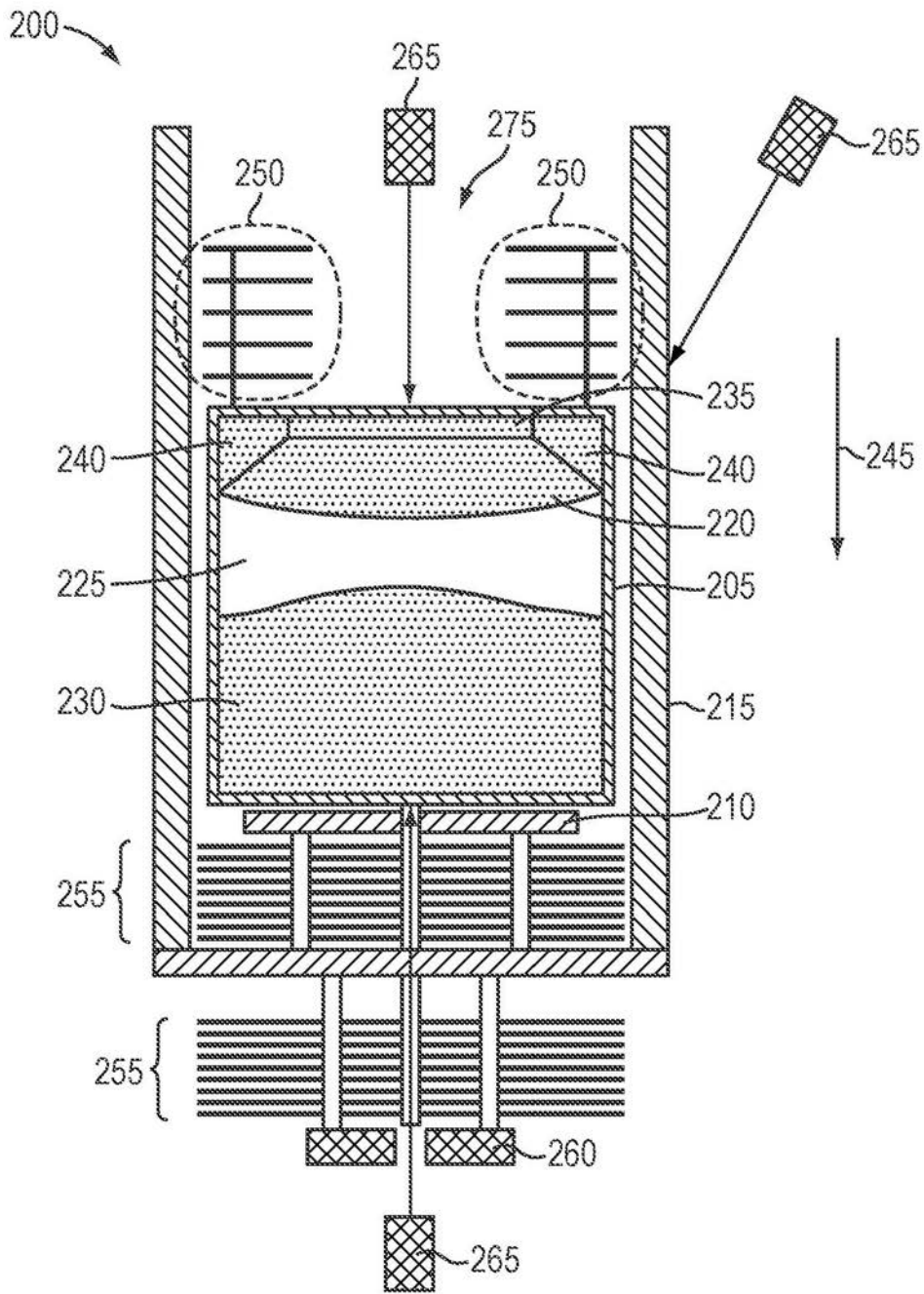


图2

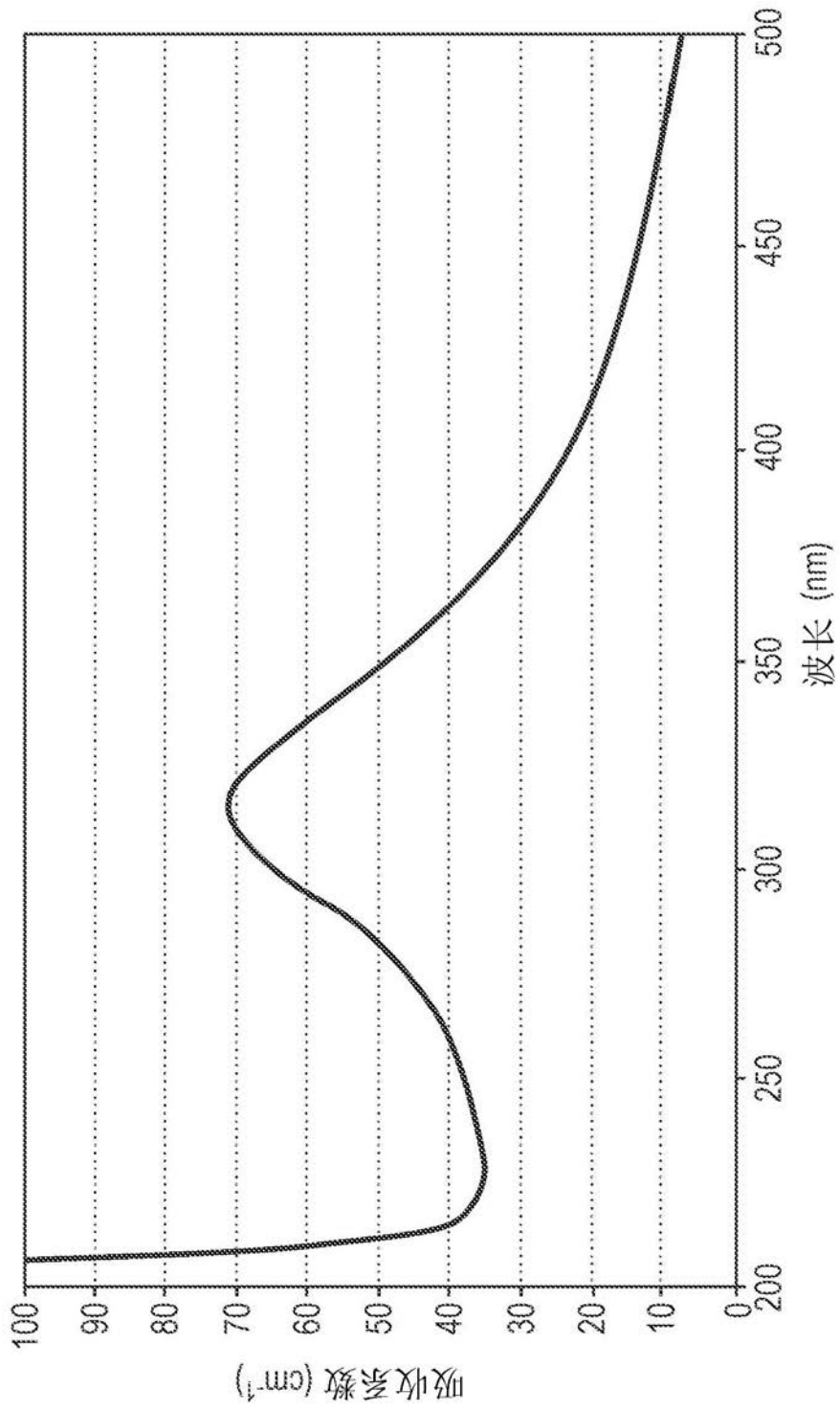


图3A

紫外光谱

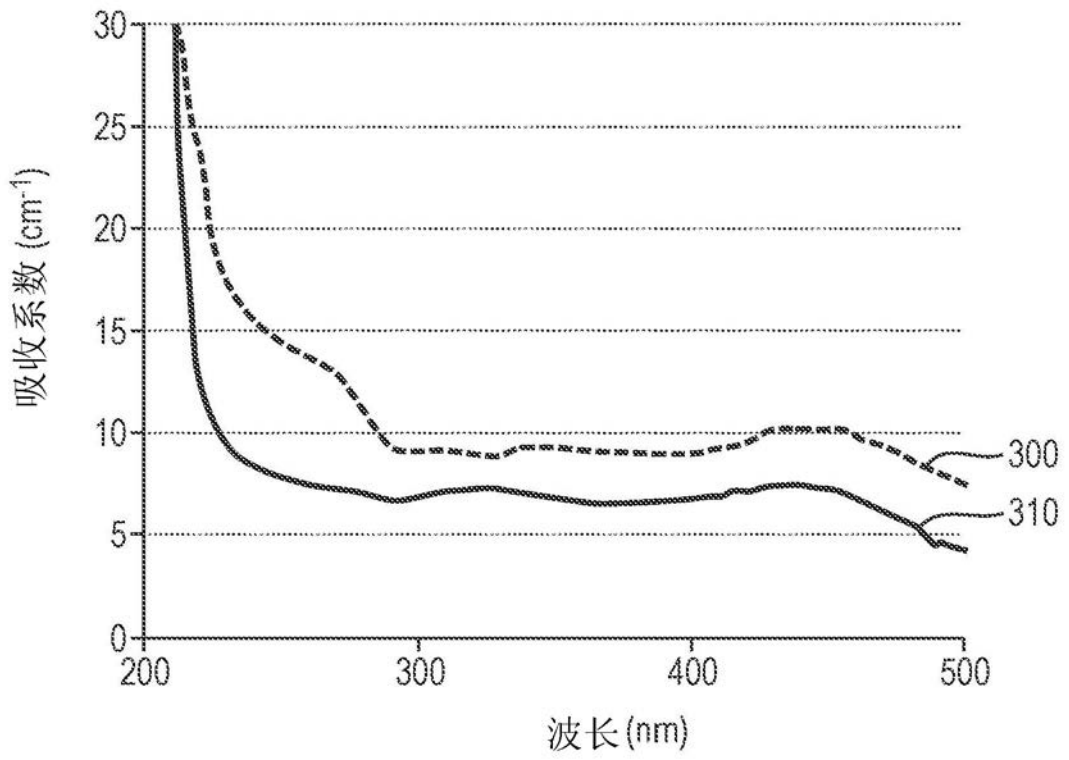


图3B

乌尔巴赫能量估计

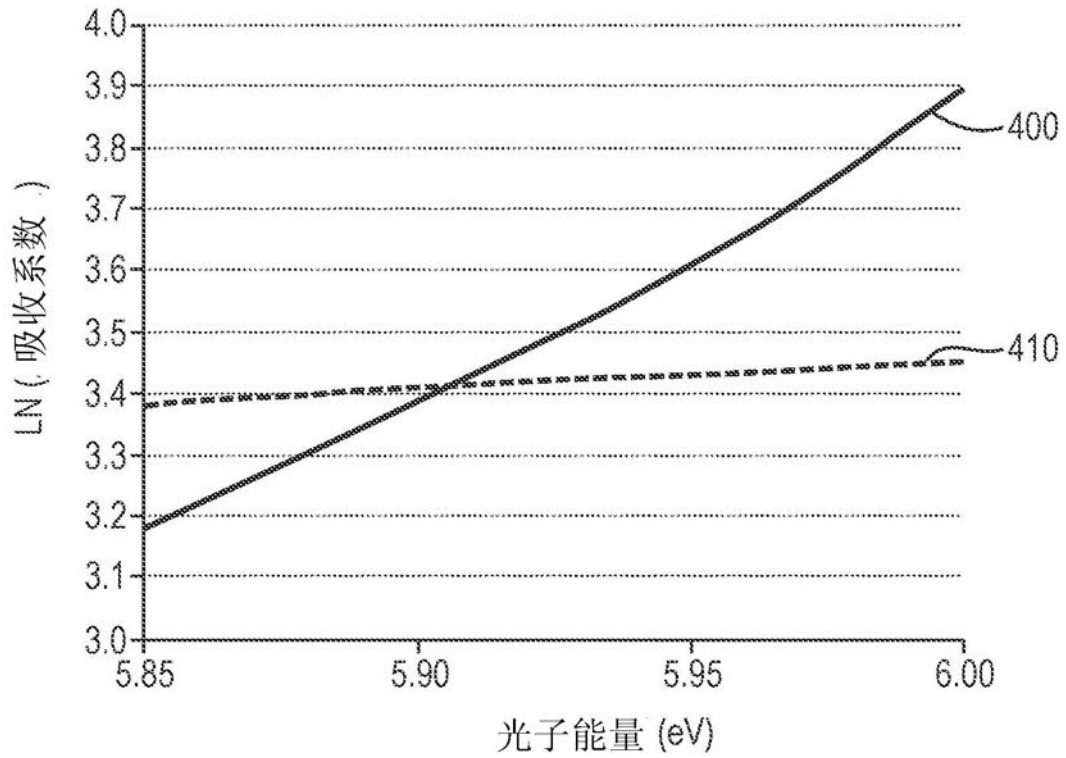


图4

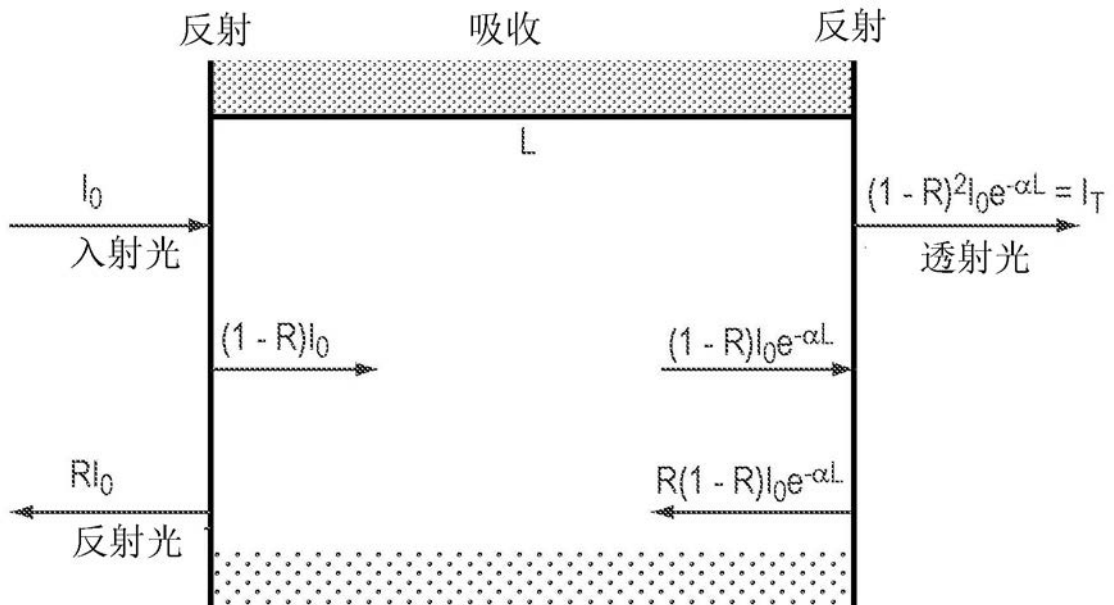


图5

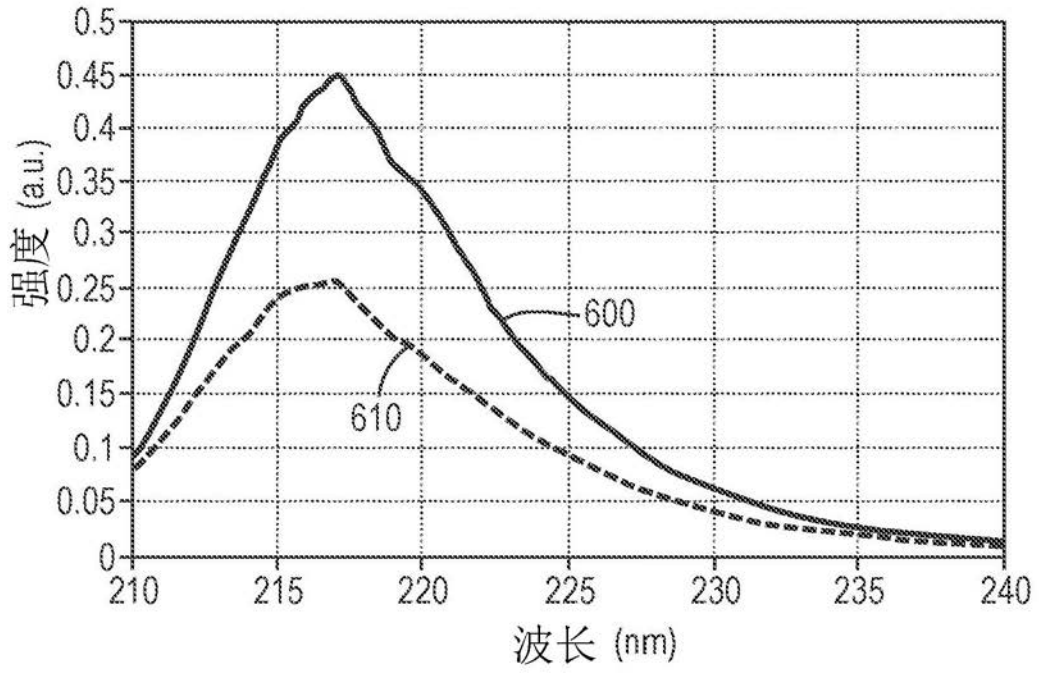


图 6

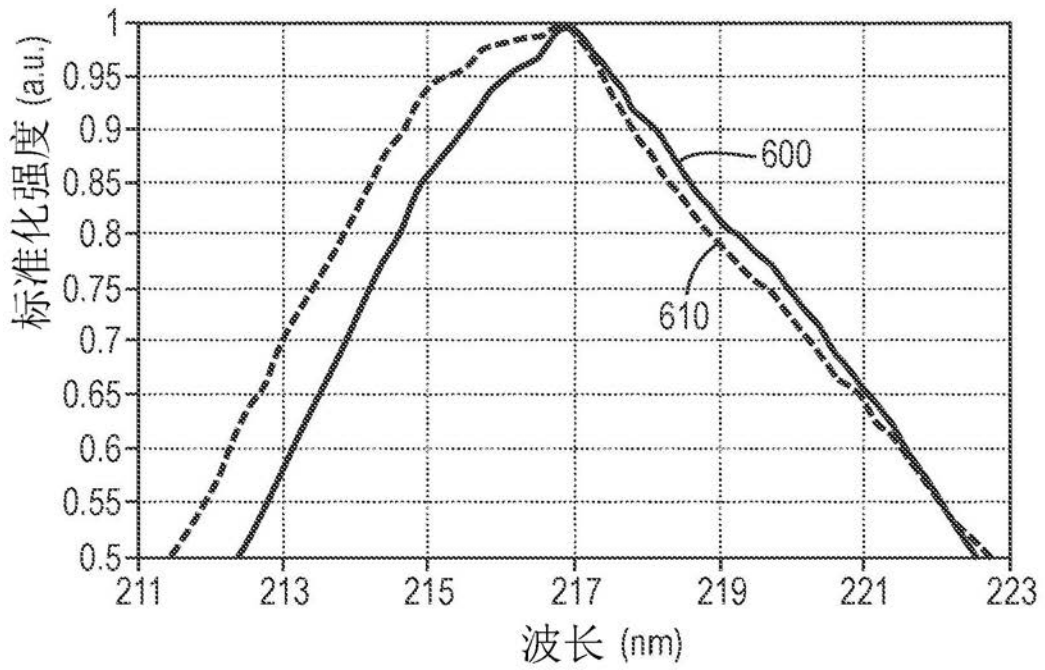


图 7

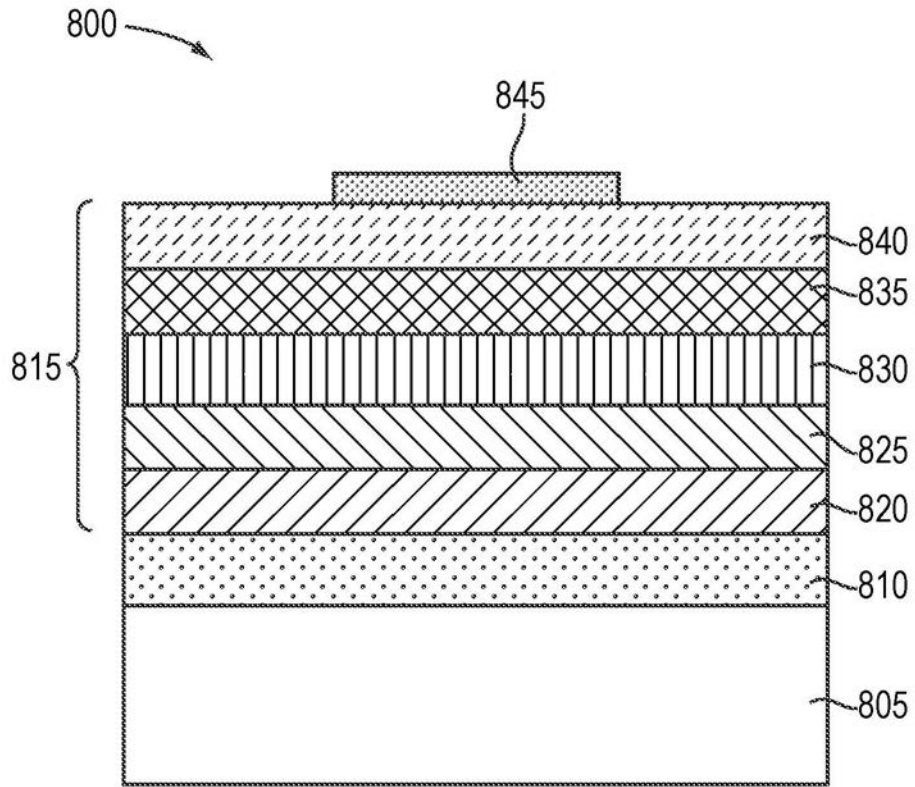


图8A

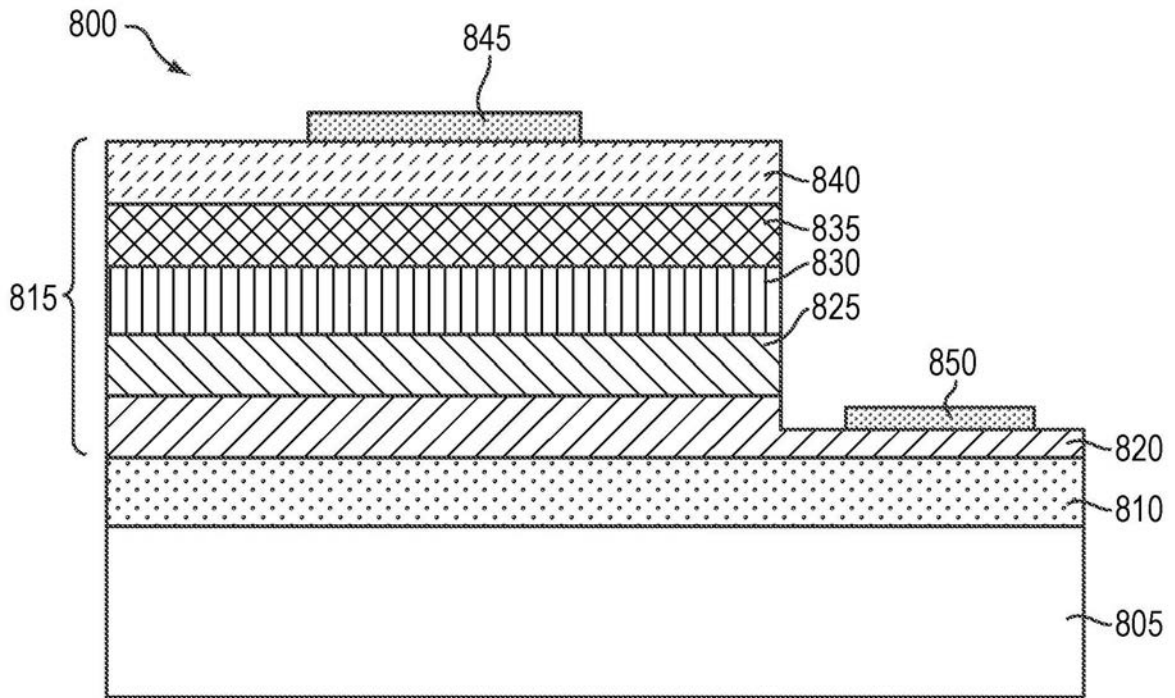


图8B

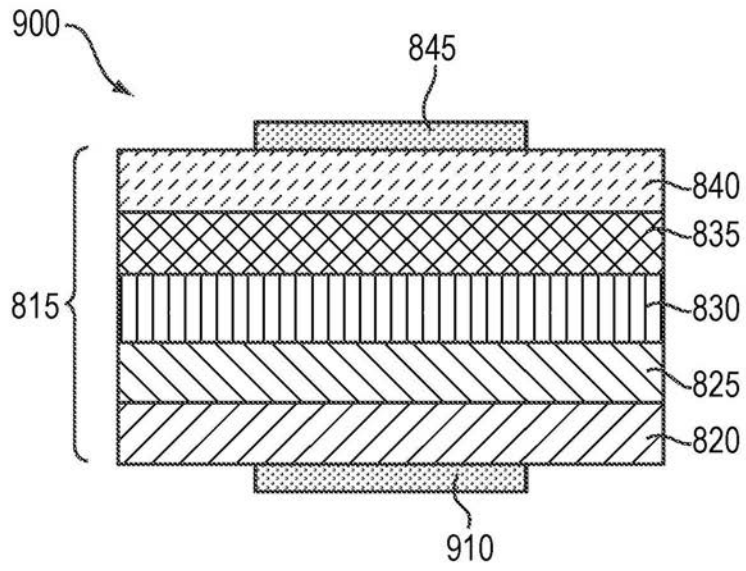


图 9A

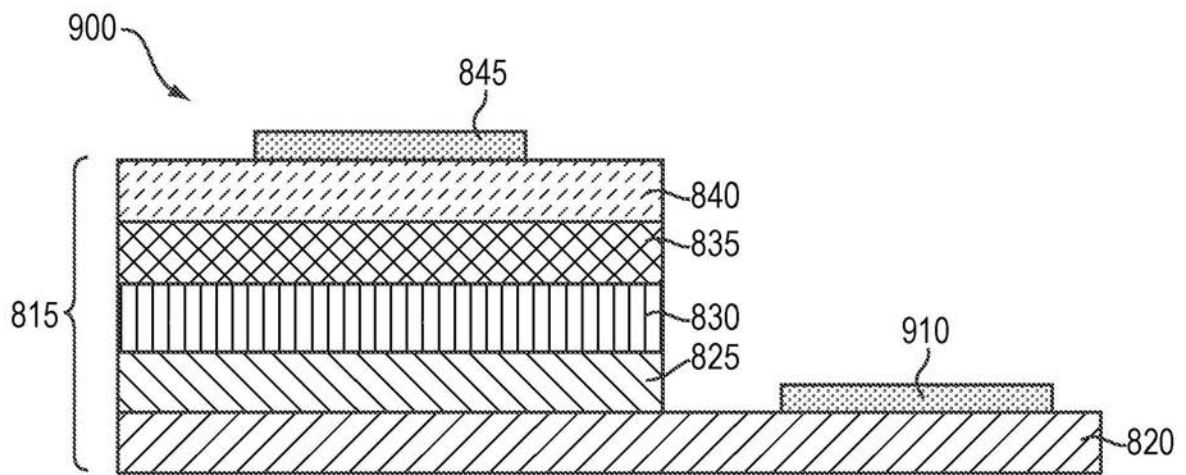


图 9B

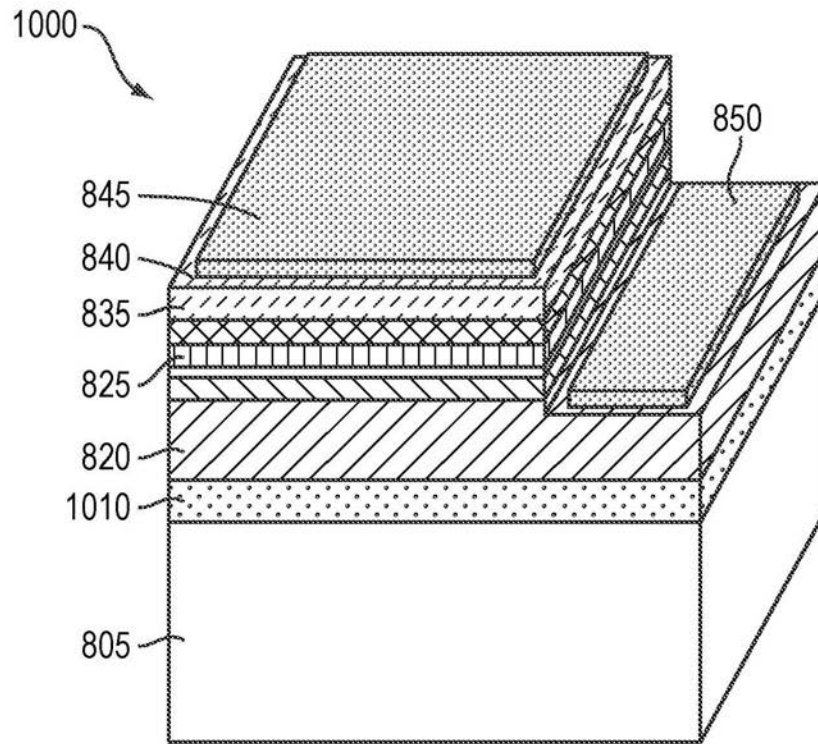


图 10A

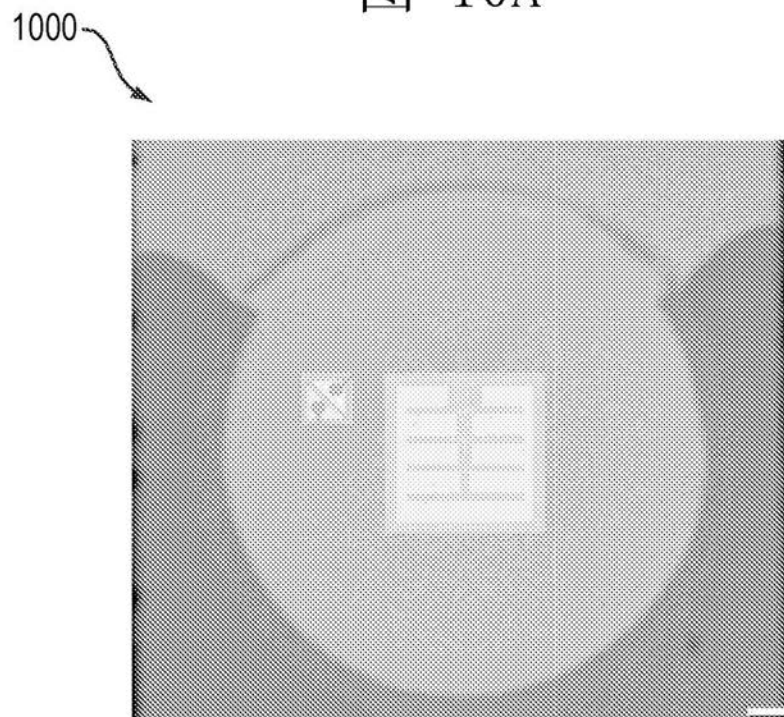


图 10B