

# 物理气相法制备 AlN 晶体\*

武红磊<sup>†</sup> 郑瑞生 孙秀明

(深圳大学光电子学研究所, 深圳 518060)

**摘要:** 研究了物理气相法制备 AlN 晶体的过程中生长条件的改变对晶体生长的影响. 实验中, 采用带石墨环的坩埚组件可以避免高温下钨坩埚体和盖的粘结问题. 随着生长温度的升高, AlN 晶体的形态从晶须过渡到棱形晶粒. 温度高于 1950°C 时, 才能制备出颗粒状 AlN 晶体. 同时, 研究了过饱和压对晶体生长的影响. 目前, 已经制备出直径为 1mm 的高质量六棱柱形的 AlN 单晶, 最大的单晶体的直径达 2mm.

**关键词:** 物理气相传输; AlN 晶体; 生长温度

**PACC:** 6150C; 8160C

**中图分类号:** O782

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0263-04

## 1 前言

以氮化镓(GaN)为基础的半导体白光照明技术成为 21 世纪照明的主题技术. 但由于缺乏与 GaN 晶格相匹配的衬底材料, 影响 GaN 外延膜质量的提高, 阻碍了该技术的发展. 与常用的衬底材料, 例如硅、蓝宝石、碳化硅等相比, 氮化铝(AlN)与 GaN 有接近的晶格常数和热膨胀系数. 使用 AlN 晶体作 GaN 的衬底材料, 可以获得更低缺陷密度的 GaN 基外延薄膜, 可望得到更短波长和更高质量的 LED.

尽管以硅(Si)、砷化镓(GaAs)为代表的第一、二代半导体材料已经得到广泛应用, 但是 Si 的能带结构为间接带隙、GaAs 的禁带宽度比较窄等限制了其器件的应用范围. AlN 晶体本身是宽禁带、直接带隙半导体材料, 具有高击穿场强( $1.2 \sim 1.8 \times 10^6$  V/cm)、高热导率( $2.85 \text{ W}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})$ )、高电阻率和高化学和热稳定性等优点. 在光电子领域内, AlN 的禁带宽度为 6.2eV, 通过掺杂技术可实现禁带宽度覆盖从红光到紫外的波段, 它将在光显示、光存储、光照明、光探测等领域发挥作用. AlN 晶体还具有良好的压电性、较高的声表面波传输速度和机电耦合系数, 是 GHz 级声表面波器件的优选材料. 谁率先掌握工业化制备大块氮化铝单晶的关键技术和专利, 谁将执新一代新型光电器件研究和制造之牛耳.

美国于 2002 年启动“半导体紫外光光源”研究计划, 投资 4500 万美元, 主要任务是研究 AlN 等宽禁带化合物半导体晶体的生长技术及其在发光器件方面的应用, 目前最好成果是 Crystal IS 公司 2006 年 5 月份公布的直径为 50mm 的 AlN 单晶. 日本于 2004 年也相应地启动了“高效率紫外发光半导体”研究计划, 投资 2.5 亿日元, 目前最好成果是直径为毫米级的 AlN 单晶. 而国内关于 AlN 晶体的研究工作正处于起步阶段.

AlN 晶体有极高的熔点温度( $\sim 3500\text{K}$ )和分解压, 物理气相传输(PVT)法是制备 AlN 晶体最常用的方法. Slack 和 McNelly<sup>[1]</sup>于 1976 年通过 PVT 法获得块状 AlN 晶体; 但是直到现在, 制备大尺寸高质量的 AlN 晶体关键技术仍未获得重大突破. AlN 在高温下分解出的铝蒸气很活泼, 易腐蚀坩埚, 需要选择耐高温、耐腐蚀的坩埚材料. 本研究中采用 PVT 法制备 AlN 晶体, 探索适宜 AlN 晶体生长的最佳条件.

## 2 实验

使用 PVT 法生长 AlN 晶体是利用固相 AlN 物料在高温条件下气化再结晶的过程来实现的, 这样就要求坩埚体、盖有耐高温、耐铝蒸气腐蚀的特性. 世界上各研究小组分别使用钨、钼、石墨、氮化硼等作坩埚材料, 进行了一系列的实验, 结果都不理

\* 国家自然科学基金(批准号: 60376003, 60576005), 广东省自然科学基金(批准号: 04011297), 教育部科技研究基金(批准号: [2005]3 号)和深圳市科技计划(批准号: 200517)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: wuhongleiz@sohu.com

2006-11-17 收到

想<sup>[2~4]</sup>. 石墨在高温条件下与 AlN 发生化学反应, 钼坩埚和钽坩埚不能耐受气相 AlN 和铝蒸气的腐蚀, 无法在 AlN 晶体生长过程中使用. 用陶瓷工艺制作的氮化硼坩埚在 2000℃ 以上出现软化变形的问题. 由于钨作为一种熔点高达 3410℃ 金属材料, 且有较好的化学惰性, 本实验采用金属钨作为坩埚材料, 并对坩埚经过适当的预处理, 以满足 AlN 晶体生长的需要.

使用 2.5kHz/35kW 中频感应加热多功能晶体生长炉生长 AlN 晶体. 1 个大气压的高纯氮气环境下, 中频感应加热钨坩埚, 然后坩埚将热传导 AlN 粉末; 当温度到达一定值后, AlN 物料开始快速升华, 随后在低温区再结晶; 保温一段时间以后, 制备出一大尺寸的 AlN 晶体. 整个过程使用红外测温仪监控坩埚盖中心处的温度, 系统根据收到的温度反馈信号实施温控, 控制精度在  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 生长温度的影响

对不同生长温度下生长做对比实验, 研究温度对 AlN 晶体的结晶形貌的影响. 在 1 个大气压的高纯氮气环境下, 分别采用不同的生长温度、相同的保温时间, 得到了不同形貌的 AlN 晶体. 生长温度为 1800~1950℃, 在 AlN 物料上得到的 AlN 晶须和晶针(图 1(a)和(b)); 随着温度的升高, 晶体形貌由晶须向晶针过渡; 温度大于 1950℃ 时, 物料上得到颗粒状的 AlN 晶体(图 1(c)). 由此可知, 1 个大气压的高纯氮气环境下, 只有温度高于 1950℃ 时才能得到颗粒状的 AlN 晶体. 德国的 Bickermann 等人<sup>[5]</sup>也得到了相似的结论.

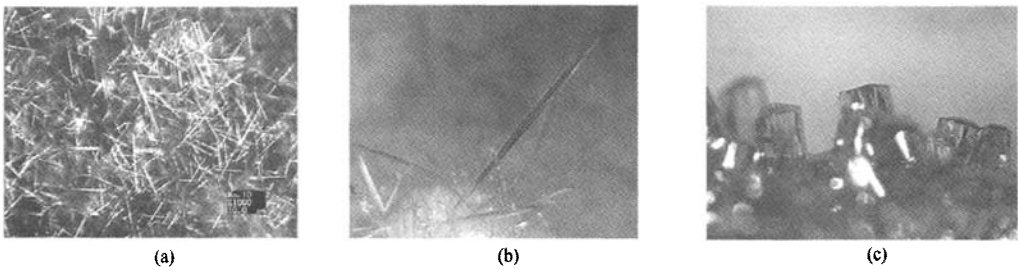


图 1 在不同温度下物料上得到的 AlN 晶体 (a) 氮化铝晶须; (b) 氮化铝晶针; (c) 氮化铝单晶粒

Fig. 1 AlN crystals at different temperatures on the AlN powders (a) AlN whiskers; (b) AlN needles; (c) AlN single crystals

确定了颗粒状 AlN 晶体的起始生长温度后, 在坩埚能够承受的前提下, 进一步升高温度研究温度对 AlN 晶体生长的影响. 1 个大气压高纯氮气环境下, 将 AlN 物料加热到 2100℃, 保温 20h, 得到晶形

完好的  $\Phi 1\text{mm}$  的 AlN 单晶(图 2(a)和(b)), 在显微镜下, 可以看到规整的六棱柱; 生长温度为 2200℃, 保温 8h, 得到  $\Phi 2\text{mm}$  的 AlN 单晶(图 2(c)), 但晶体质量不高, 整体为六棱柱, 表面缺陷较多.

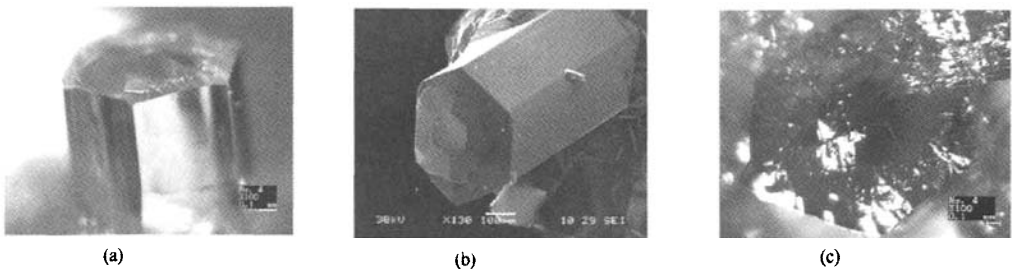


图 2 AlN 单晶 (a) 直径为 1mm 的 AlN 单晶; (b) AlN 单晶的 SEM 图; (c) 直径为 2mm 的 AlN 单晶

Fig. 2 AlN single crystals (a) AlN single crystal with the diameter of 1mm; (b) SEM image of AlN single crystal; (c) AlN single crystal with the diameter of 2mm

生长温度高于 1950℃ 时, 较低的温度下, AlN 的升华速率较小, 长时间保温后, 可以得到晶形完整但尺寸较小的晶体; 反之, 较高温度下, 得到晶形不好但尺寸较大的晶体.

### 3.2 过饱和压的影响

高温下, AlN 物料产生的氮、铝气相扩散至温度相对较低的坩埚盖处, 气相中的蒸气压必然超过该处温度场下的饱和蒸气压的值, 生长出 AlN 晶体. 分别使用图 3(a)和(b)所示形状的钨坩埚, 研究过饱和压对结晶的影响, 得到如图 4(a)和(b)所示的结果.

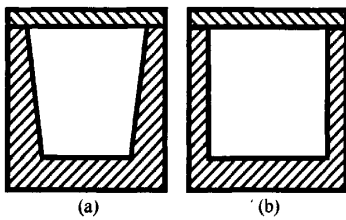


图 3 钨坩埚 (a) 锥形坩埚; (b) 直筒形坩埚

Fig. 3 Tungsten crucible (a) Conic crucible; (b) Cylindrical crucible

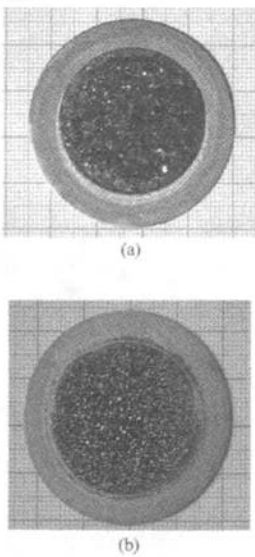


图 4 钨坩埚盖上的 AlN 多晶体 (a) 使用锥形坩埚; (b) 使用直筒形坩埚

Fig. 4 AlN polycrystalline layer on the tungsten crucible (a) Conic crucible; (b) Cylindrical crucible

分析其原因: 温度计测坩埚盖中心的温度, 相同的测温值下, 锥形的钨坩埚下壁较厚, 感应加热效率高, 坩埚下部温度较高; 同时, 坩埚整体的气密性相

对较好, 热量散失的较少, 与外界气氛对流少, 有效温度高, 保持较高的蒸气压, 有利于颗粒较大的 AlN 晶体生长. 直筒式的钨坩埚的内温度相对较低, 氮、铝蒸气压较小, 不利于大颗粒 AlN 晶体的生长.

### 3.3 钨坩埚体与盖粘结问题的解决

实验中发现, 所使用的钨坩埚在实验结束后, 盖和坩埚体相粘结(图 5(a)和(b)), 为了取出实验样品, 必须把坩埚破坏性分离, 造成钨坩埚只能使用一次.

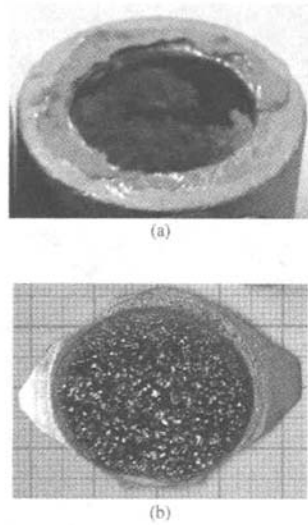


图 5 粘结的钨坩埚 (a) 坩埚体; (b) 坩埚盖

Fig. 5 Tungsten crucible adhering to its lid (a) Crucible; (b) Crucible lid

使用图 6 所示的坩埚组件, 一个大气压的高纯氮气环境下, 加热到 1900℃, 保温 2~3h. 经过这样的预处理后, 与石墨环相接触的钨坩埚体和盖的表面发生高温碳化反应, 形成碳化钨保护层, 可以有效地解决高温下钨坩埚体与盖相粘结的问题, 大大提高了坩埚的使用寿命.

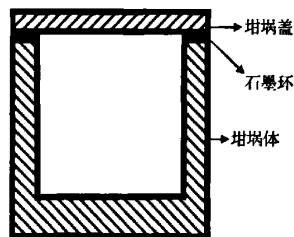


图 6 带石墨环的坩埚组件

Fig. 6 Crucible module with a graphite ring

## 4 结论

PVT 法制备 AlN 单晶时, 1 个大气压的高纯氮气环境下, 温度必须大于 1950°C 才能制备出颗粒状的 AlN 单晶. 生长温度在 2100°C 左右时, 经过较长的生长时间, 可以得到尺寸较大、质量较好的 AlN 单晶. 适当大的过饱和压有利于较大尺寸 AlN 晶体的生长. 对带石墨环的钨坩埚组件进行高温处理, 可以避免实验过程中坩埚体和盖的粘结, 提高了坩埚使用寿命.

### 参考文献

[ 1 ] Slack G A, Mcnelly T F. Growth of high purity AlN crystals.

J Cryst Growth, 1976, 34: 263

[ 2 ] Liu B, Edgar J H, Gu Z, et al. The durability of various crucible materials for aluminum nitride crystal growth by sublimation. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, 2004, 9, 6

[ 3 ] Schlessler R, Dalmau R, Zhuang D, et al. Crucible materials for growth of aluminum nitride crystals. J Cryst Growth, 2005, 281: 75

[ 4 ] Mokhova E N, Avdeev O V, Barasha I S, et al. Sublimation growth of AlN bulk crystals in Ta crucibles. J Cryst Growth, 2005, 281: 93

[ 5 ] Epelbaum B M, Bickermann M, Winnacker A, et al. Sublimation growth of bulk AlN crystals: process temperature and growth rate. Mater Sci Forum, 2004, 457: 1537

## Growth of AlN Crystals by PVT\*

Wu Honglei<sup>†</sup>, Zheng Ruisheng, and Sun Xiuming

(Institute of Optoelectronics, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** Growth conditions for self-nucleation and subsequent growth of AlN crystals by PVT are presented. The crucible module with a graphite ring is introduced to avoid adhesion of the tungsten crucible and its lid at high temperatures. With increasing growth temperature, the natural habit of AlN crystals changes from needle-like to prismatic. When growth temperature is above 1950°C, bulk AlN crystals can be grown. Measurement of supersaturation is found to impact the crystals' size and quality. Now high quality and hexagonal prism AlN single crystals with the diameter of 1mm are grown, and the largest single crystal size is 2mm in diameter.

**Key words:** physical vapor transport; aluminum nitride crystal; growth temperature

**PACC:** 6150C; 8160C

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0263-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60376003, 60576005), the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 04011297), the Key Project of Chinese Ministry of Education (No. [2005]3), and the Research Foundation of Science and Technology Plan Project of Shenzhen City (No. 200517)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: wuhongleiz@sohu.com

Received 17 November 2006