

# 升华法生长 AlN 体单晶初探

赵有文<sup>†</sup> 董志远 魏学成 段满龙 李晋闯

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

**摘要:** 研究了高温升华法(PVT)生长 AlN 体单晶的技术和材料的性质. 使用陶瓷 BN 坩埚, 加热温度约在 1900 左右, 生长结果为 AlN 晶须或致密多晶, 难以生长出较大的 AlN 晶粒. 用钨坩埚加热生长温度达到 2200 左右时, 在 AlN 陶瓷片和 6H-SiC 片上生长了直径 22mm 的 AlN 晶体, 最大的晶粒尺寸长 10mm、直径 5mm. 利用 X 射线粉末衍射分析了几种不同 AlN 样品的结构和组成. 讨论了 PVT 法生长 AlN 晶体所涉及的化学热力学过程和现象.

**关键词:** 氮化铝; 晶体; 升华法

**PACC:** 6110C; 8160; 7120

**中图分类号:** TN304.2<sup>†3</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)07-1241-05

## 1 引言

族氮化物 GaN, AlN 及其三元化合物是用于制造波长为 190 ~ 350nm 的发光器件和新型大功率电子器件的基础材料. 目前由于缺乏 族氮化物单晶衬底, 材料的外延生长只能使用蓝宝石、SiC、Si 等单晶衬底. 然而, GaN, AlN 与蓝宝石等存在着很大的晶格失配和热膨胀系数的差异, 导致外延生长的材料中产生很高密度的位错 ( $10^6 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) 和应力. 这些高密度的位错制约着 族氮化物激光器和微电子器件的寿命和性能的提高. AlN 的热导率高 ( $3.4 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ), 与高 Al 组分的 AlGaIn 材料和 GaN 材料匹配, 是一种研制新型大功率微波器件和短波长发光器件的极为理想的衬底材料. 因此, 有必要研究开发 AlN 体单晶的生长技术, 为器件和材料外延生长提供晶格匹配的衬底材料.

AlN 的理论计算熔点为 2800, 离解压为  $20 \text{ MPa}^{[1-3]}$ , 因此难以采用熔体直拉法或温度梯度凝固法技术来生长单晶. 与 SiC 类似, 这类材料一般使用高温升华法进行体单晶生长 (physical vapor transport, PVT). AlN 相对于 GaN (熔点为 2500, 离解压  $4.5 \text{ GPa}^{[1]}$ ) 而言容易生长成单晶材料 (现在 GaN 主要采用 HVPE 法在蓝宝石上生长厚层外延片, 剥离后作为衬底使用). 因而, 近几年来 AlN 体单晶生长技术的研究受到了人们的重视. Slack 和 McNelly 最早研究了 AlN 单晶的生长和性质<sup>[4,5]</sup>. 近几年来, 有关 PVT 法生长 AlN 体单晶和材料性质的研究逐渐增多<sup>[6-19]</sup>, 据报道美国的 Crystal IS 公司已经实现生长直径 25mm 的 AlN 单

晶<sup>[6,7]</sup>, 证明了这种方法适合生长 AlN 单晶材料. 尽管 PVT 法生长 AlN 体单晶的技术取得了一些进展, 但有关材料生长的一些热力学现象和生长过程分析的报道很少, 而且寻找合适、耐用的坩埚材料仍为 PVT 法生长 AlN 单晶材料的一项研究工作. 除此之外, 由于 PVT 法生长过程中温度的测量是非接触的, 并且生长点的温度不能被直接监测, 这给材料生长过程的控制带来了困难. 因此, 对各种实验现象的分析是获得适合 AlN 单晶生长条件的重要途径. 本文给出了采用升华法生长 AlN 体单晶的结果和材料性质的测试结果, 并对晶体生长的一些现象进行了分析研究.

## 2 实验

高温升华法生长 AlN 的装置原理如图 1 所示, 所涉及的化学反应为  $2\text{Al}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AlN}(\text{s})$ . 其中主要的生长条件为: 感应加热功率为 8 ~ 12kW, 频率为 10kHz, 光学高温计的温度显示值为 1800 ~ 2000 (生长时籽晶处的实际温度值估计在 1900 ~ 2200). 生长 AlN 时使用的籽晶材料有热压 AlN 陶瓷片、6H-SiC 晶片, 直径为 38mm. 我们使用 3N 纯度、3mm 直径颗粒状的 AlN 粉作为生长源, 使用的坩埚材料有陶瓷 BN 和金属钨, 每次装料为 20 ~ 30g, 开始时 AlN 粉表面与籽晶的距离为 10mm. 生长的恒温时间为 6 ~ 8h, 生长室内的气氛为氮气, 压力控制在  $66.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ .

利用 X 射线粉末衍射技术对生长的 AlN 晶体、原料以及坩埚内的剩料等样品进行了分析比较.

<sup>†</sup>通信作者. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

2005-11-06 收到, 2006-02-05 定稿

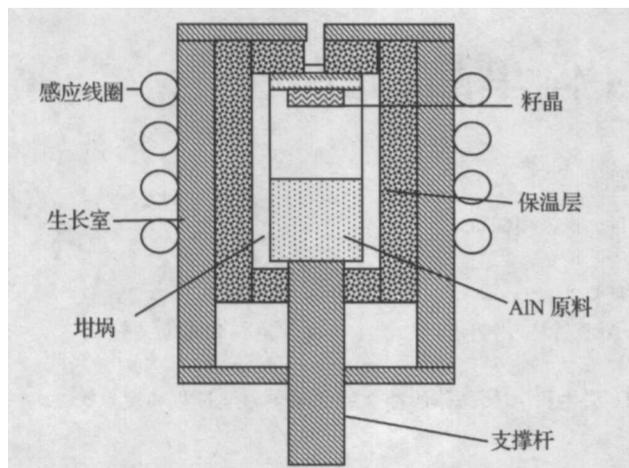


图 1 PVT 法生长 AlN 原理和设备结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PVT principle and growth system of AlN

### 3 结果及讨论

采用升华法生长的 AlN 晶体如图 2 所示. 其中使用 BN 坩埚和 AlN 陶瓷基片籽晶得到的晶体通常为由大量的针状细长晶柱构成的晶须或很小的晶粒构成的致密多晶 (如图 2(a) 和 (b) 所示), 而使用钨坩埚和 AlN 陶瓷基片籽晶很容易得到大尺寸的

晶体, 其中六方棱柱形晶粒尺寸最长为 10mm, 直径最大为 5mm (图 2(c) 和 (d)). 实验中发现, 造成这种差异的主要原因是使用 BN 坩埚生长时实际达到的温度较低 (利用蓝宝石作衬底的试验, 估计温度在 1900 左右), 而用钨坩埚时在同样的条件下加热的温度明显要高. 这一点从生长完成后作为籽晶的 AlN 陶瓷基片的情况可以证明. 使用 BN 坩埚生长 AlN 晶体后基片有分解现象, 但整个基片基本还保留下来, 坩埚内的剩料很多, 而用钨坩埚在同样条件下生长 AlN 晶体后, AlN 陶瓷基片已完全分解消失, 只剩下生长的 AlN 晶体, 坩埚内几乎没有或有很少的剩料. 由此可以估计生长 AlN 晶体时, 用钨坩埚在同样条件下的温度比用 BN 坩埚的生长温度至少高 200. 这种现象一方面与金属钨所具有的高热导率有关, 另一方面金属坩埚钨直接被感应产生涡流, 加热效率高. 而 BN 坩埚为绝缘体, 与钨坩埚相比, 相当于感应的负载阻抗增大, 需要借助石墨坩埚托来产生感应加热的涡流, 加热效率自然降低, 所以加热的效果很差. 在同样的加热功率条件下低 200 是正常的. 文献中有关 PVT 法生长 AlN 的模拟计算分析也表明<sup>[20,21]</sup>, 同样条件下用钨坩埚时加热的温度比用 BN 坩埚时高, 温度的分布也有很大的不同, 这与我们得到的结果一致.

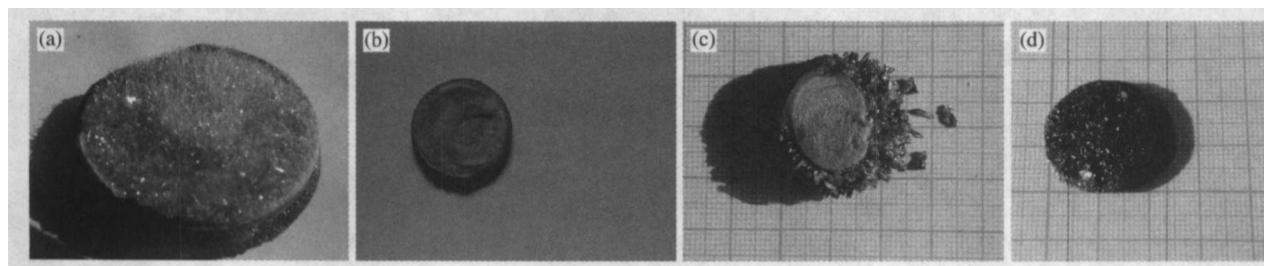


图 2 PVT 法生长的 AlN 晶体 (a), (b) 用 BN 坩埚、AlN 陶瓷片籽晶生长的结果; (c), (d) 使用钨坩埚分别在 AlN 陶瓷片和 6H-SiC 晶片上生长的 AlN 晶体

Fig. 2 AlN crystals grown by PVT method (a) and (b) are the results of AlN grown by using BN crucible and AlN ceramic plate as seed; (c) and (d) are AlN crystals grown by using tungsten crucible and seed wafers of AlN ceramic plate and 6H-SiC wafer, respectively

我们还使用钨坩埚、6H-SiC 单晶片作籽晶生长了 AlN 晶体, 结果见图 2(d). 可以看出, 生长的 AlN 晶体由尺寸大小不同的晶粒构成, 最大晶粒直径为 5mm. 6H-SiC 单晶片在生长过程中用于支撑的整个外沿部分已全部分解, 连同生长的 AlN 晶体落入坩埚内. 从 SiC 衬底上面生长的 3mm 厚的 AlN 晶体来看, 估计是生长了 6h 左右 (一般的生长速度在 0.5mm/h). 而坩埚内的温度很高, 掉下后不可能再生长, 所以是在生长快结束时掉下的 (生长恒温时间 6~8h). 从结果来看, 采用 SiC 作为衬底生长的

AlN 晶粒尺寸较大, 这似乎说明小的晶格失配有利于晶核长大. 我们发现生长出的六方棱柱状晶粒较多, 因此可以断定 (0001) 方向是 AlN 纤锌矿晶体的优先生长方向.

此外, 上述现象也说明 AlN 生长的温度在 2200 左右 (一般认为是 SiC 开始大量分解时的温度<sup>[16]</sup>). 因此, 在生长过程中有足够高的温度是产生大尺寸 AlN 单晶的重要条件之一. 文献中报道了使用 TaC 坩埚和 Ta 坩埚, 在温度 2050~2250 之间, 生长的 AlN 晶粒的尺寸 1~10mm 逐渐增

大<sup>[8,13,15,18]</sup>,这与我们获得的生长结果一致. PVT 法生长 AlN 晶体过程中涉及的化学反应为: AlN(s)  $\xrightarrow{\text{蒸发}}$  Al(g) +  $\frac{1}{2}$ N<sub>2</sub>(g)  $\xrightarrow{\text{沉积}}$  AlN(s). 通过足够高的加热温度使坩埚内的 AlN 粉分解产生 Al 蒸气和 N<sub>2</sub>, 借助气相传输至籽晶基片上. 由于籽晶基片位于坩埚顶部(同时中间的保温层薄,便于测温),热量通过辐射和传导由此散失,其温度最低. 因而,Al 蒸气和 N<sub>2</sub> 在此处沉积反应生成 AlN 晶体. 一方面籽晶基片上沉积吸附的原子必须在足够高的温度下才能有大的表面迁移率进行晶体结构的排列生长. 另一方面,通过气相传输的速率不能超过在给定的温度下基片上原子结合排列生成晶体的速率,否则升华凝固的结果就形成粉末、多孔和其它不完整(孪晶、枝晶等)结构的多晶体. 此外,由于 N<sub>2</sub> 的键能高达 9.8eV,也需要足够高的温度使其分解,然后吸附在基片表面上与 Al 反应. 这些生长的过程可以解释只有在达到 2050 以上的高温时才有 AlN 晶粒生成的现象. 而通常认为由于 N<sub>2</sub> 的粘滞系数很小(10<sup>-3</sup>), 族氮化物的生长速率很低,过高的温度可能降低 N<sub>2</sub> 的粘滞吸附比例,因而只有在合适的温

度下才有较高的晶体生长速度. 在有足够多的氮组份的环境中,扩散传输起主要作用,理论分析认为生长速度 V<sub>g</sub> 与温度、压力等的关系为<sup>[20]</sup>:

$$V_g = c \frac{\exp(A - B/T)}{p^{1.5} T^{1.2}} \times T$$

其中 c, A, B 为常数; 为源和籽晶间的距离; T 为源和籽晶间的温度差; T 为生长温度; p 为生长的压力. 可以看出,保持小的 和大的 T 可以提高生长速度,而温度太高会降低生长速度. 因此需要选择合适的温度,既保证一定的生长速度,又可以保证晶体的质量和尺寸. 另一方面理论分析还认为,AlN 的生长温度不应超过 2400, 否则在 AlN 表面会生成液态 Al 滴,产生大量的缺陷<sup>[9]</sup>. 由此可以看出高温 PVT 法生长 AlN 晶体的过程是相当的复杂和难以控制的.

图 3 给出了取自 AlN 晶粒(a)、晶须(b)、原料(c)、剩料(d)四种样品的 X 射线粉末衍射的结果. 通过对照分析晶体衍射的数据,可以确定这四种样品衍射谱中所对应的峰大部分都是与 AlN 有关的. 晶须样品的全部峰值与 AlN 晶体对应,晶粒和剩料样品中有一个与 B, C 等杂质有关的峰,这些杂质估

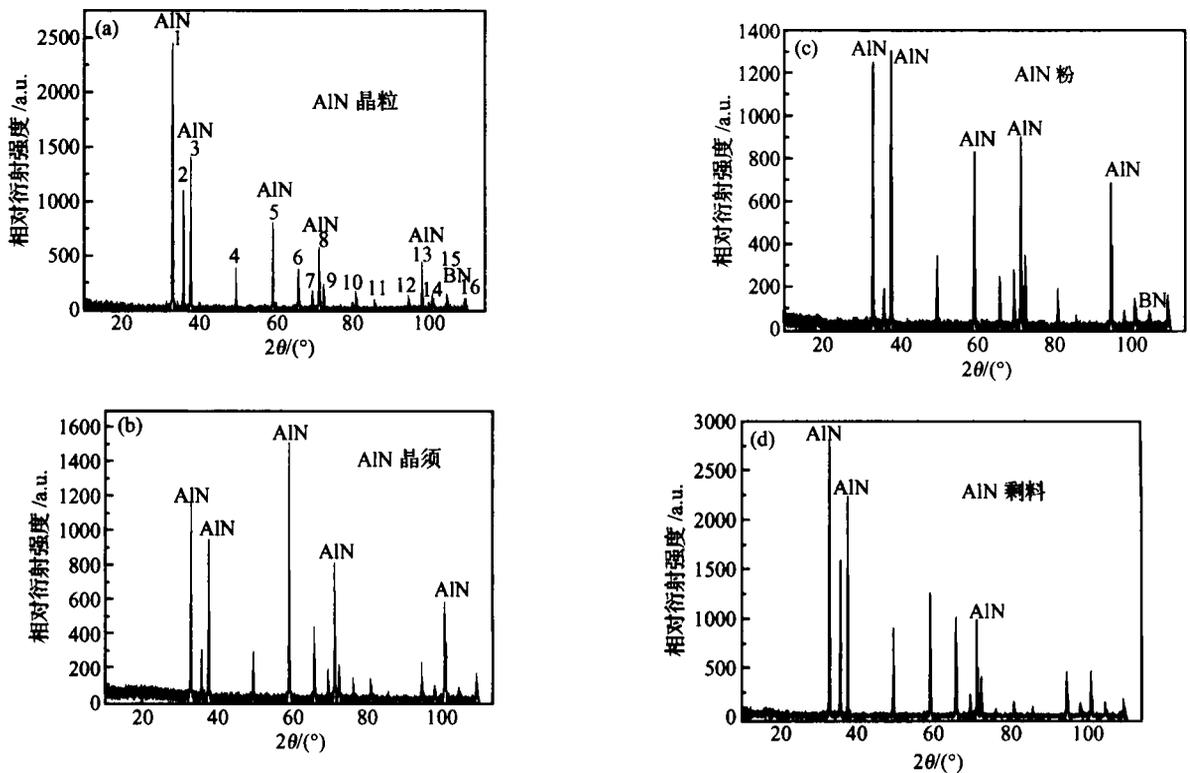


图 3 四种 AlN 样品的 X 射线粉末衍射谱 (a), (b), (c) 和 (d) 对应的样品分别为晶粒、晶须、原料和剩料,图中只标出了几个主要的峰对应的组分.

Fig. 3 X-ray powder diffraction spectra of four AlN samples (a), (b), (c) and (d) correspond to the AlN samples from crystal grain, crystal needle, raw material and residual material, respectively. Only important peaks related to component have been indicated.

计来自坩埚和保温材料. 我们用电表测量 AlN 晶粒的电阻为 10000M 以上, 由此可以进一步确定利用 PVT 法生长成了 AlN 晶体. 此外, 在 PVT 法生长的 AlN 晶体中通常含有浓度高达  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  的氧<sup>[10]</sup>, 这些氧参与反应生成化合物  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ , 在晶体上形成一层白色的物质. 在实验中也发现了类似的现象. 特别是在用 BN 坩埚、生长温度低时容易产生这样的化合物, 而使用钨坩埚提高生长温度后就很少出现这种现象. 这是由于  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  的生成温度在 1700 ~ 1900 的范围内<sup>[10]</sup>, 在更高的温度下分解挥发. 因此, 在 2000 以上的高温下很少存在. 尽管如此, 应尽量减少原料、气氛等的氧含量, 减小对晶体生长结晶过程和材料性质的影响.

由于在高温下铝蒸气具有很强的化学活性, 很容易与钨反应形成孔洞, 造成坩埚的破损. 因此, 研究性质稳定、耐用、满足 AlN 单晶生长要求的坩埚材料也是一项必要的工作. 目前, 具有好的晶体生长效果和长寿命的坩埚材料为 W, TaC, Ta 等<sup>[22]</sup>. 然而 Ta, TaC 等坩埚使用寿命长但价格昂贵, 晶体生长的效果与钨坩埚类似, 因此综合来看钨是目前比较理想的一种坩埚材料. 在没有 AlN 单晶片作籽晶的情况下, 首先必须生长具有大尺寸晶粒的 AlN 多晶, 然后在此基础上通过连续生长培育出大块的 AlN 单晶体, 最终可以获得单晶片作为籽晶, 我们将继续围绕这一目标开展工作.

## 4 总结

利用 PVT 法在 2200 左右生长出了晶粒尺寸达 10mm 长, 直径 5mm 的 AlN 晶体. 使用钨坩埚容易获得高的加热效率和温度, 晶体生长的效果好, 低于 2000 的生长温度难以获得大晶粒的 AlN 晶体. 需要进一步生长更大尺寸的 AlN 晶粒, 以便培育籽晶进行单晶生长.

## 参考文献

- [ 1 ] Grzegory I. High pressure growth of bulk GaN from solutions in gallium. *J Phys: Condens Mater*, 2001, 13: 6875
- [ 2 ] Boćkowski M, Porowski S. Device advantage of the dislocation-free pressure grown GaN substrates. *Mater Sci in Semicon Processing* 6, 2003: 347
- [ 3 ] Boćkowski M. Growth and doping of GaN and AlN single crystals under high nitrogen pressure. *Cryst Res Technol*, 2001, 36: 8
- [ 4 ] Slack G A, McNelly T F. Growth of high purity AlN crystals. *J Cryst Growth*, 1976, 34: 263
- [ 5 ] Slack G A, McNelly T F. AlN single crystals. *J Cryst Growth*, 1977, 42: 560
- [ 6 ] Schowaller L J, Slack G A, Whitlock J B, et al. Fabrication of native, single crystal AlN substrates. *Phys Status Solidi C*, 2003: 1997
- [ 7 ] Raghothamachar B, Dudley M, Rojo J C, et al. X-ray characterization of bulk AlN single crystals grown by the sublimation technique. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 244
- [ 8 ] Noveski V. Physical vapor transport growth of bulk AlN crystals. PhD Thesis, Arizona State University, 2004
- [ 9 ] Epelbaum B M, Bickermann M, Winnacker A. Sublimation growth of bulk AlN crystals: process temperature and growth rate. *Mater Sci Forum*, 2004, 457 ~ 460: 1537
- [ 10 ] Bickermann M, Epelbaum B M, Winnacker A. Characterization of AlN with low oxygen content. *J Cryst Growth*, 2004, 269: 432
- [ 11 ] Epelbaum B M, Seitz C, Magerl A, et al. Natural growth habit of bulk AlN crystals. *J Cryst Growth*, 2004, 265: 577
- [ 12 ] Bickermann M, Epelbaum B M, Kazan M, et al. Growth and characterization of bulk AlN substrates grown by PVT. *Phys Status Solidi A*, 2005, 202(4): 531
- [ 13 ] Epelbaum B M, Bickermann M, Winnacker A. Approaches to seeded PVT growth of AlN crystals. *J Cryst Growth*, 2005, 275: 479
- [ 14 ] Mokhova E N, Avdeeva O V, Barasha I S, et al. Sublimation growth of AlN bulk crystals in Ta crucibles. *J Cryst Growth*, 2005, 281: 93
- [ 15 ] Yakimova R, Kakanakova-Georgieva A, Yazdi G R, et al. Sublimation growth of AlN crystals: Growth mode and structure evolution. *J Cryst Growth*, 2005, 281: 81
- [ 16 ] Schlessera R, Dalmau R, Zhuang D, et al. Crucible materials for growth of aluminum nitride crystals. *J Cryst Growth*, 2005, 281: 75
- [ 17 ] Balakrishnan K, Iwaya M, Kamiyama S, et al. Study on the seeded growth of AlN bulk crystals by sublimation. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43: 7448
- [ 18 ] Noveski V, Schlessner R, Raghothamachar B, et al. Seeded growth of bulk AlN crystals and grain evolution in polycrystalline AlN boules. *J Cryst Growth*, 2005, 279: 13
- [ 19 ] Singh N B, Berghmans A, Zhang H, et al. Physical vapor transport growth of large AlN crystals. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 107
- [ 20 ] Wu Bei, Ma Ronghui, Zhang Hui, et al. Modeling and simulation of AlN bulk sublimation growth systems. *J Cryst Growth*, 2004, 266: 303
- [ 21 ] Bogdanov M V, Demina S E, Karpov S Y, et al. Advances in modeling of wide-band gap bulk cryst growth. *Cryst Res Technol*, 2003, 38(3 ~ 5): 237
- [ 22 ] Liu B, Edgar J H, Gu Z, et al. The durability of various crucible materials for aluminum nitride crystal growth by sublimation. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2004, 9: 6

## Study of Sublimation Crystal Growth of Bulk AlN

Zhao Youwen<sup>†</sup>, Dong Zhiyuan, Wei Xuecheng, Duan Manlong, and Li Jinmin

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Experimental results of bulk AlN crystal growth by physical vapor transport (PVT) and its characterization are presented. A growth temperature of 1900 is reached by RF coil heating of the AlN source material contained in a BN crucible. Thin needle crystals and dense polycrystals are obtained in this case. It is difficult to grow large AlN crystals using a BN crucible. A growth temperature of 2200 is reached by RF induction heating of the source material contained with a tungsten crucible. AlN crystals in a diameter of 22mm are grown on AlN ceramic plate and 6H-SiC wafer, respectively, of which the largest grain size is 10mm in length and 5mm in diameter. The structure and component of several AlN samples are analyzed using X-ray powder diffraction. The chemical thermodynamic process and growth phenomena related to the AlN PVT growth are discussed.

**Key words:** AlN; crystal; sublimation

**PACC:** 6110C; 8160; 7120

**Article ID:** 0253-4177(2006)07-1241-05

---

<sup>†</sup>Corresponding author. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

Received 6 November 2005, revised manuscript received 5 February 2006