

物理气相传输法生长大尺寸 AlN 晶体及其性质表征

董志远 赵有文[†] 魏学成 李晋闽

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 利用物理气相传输法生长了直径 40~50mm、厚约 8~10mm 的 AlN 多晶锭,最大晶粒尺寸为 5mm. 用喇曼散射和阴极荧光谱研究了 AlN 晶体的结晶质量、缺陷和结构特性. 分析了不同温度下 AlN 晶体的导电特性,并确定在 AlN 晶体中存在一个激活能约为 0.98eV 的深能级缺陷. 结合这些结果分析了 PVT 法生长条件对 AlN 体单晶生长和晶体质量的影响.

关键词: AlN; 物理气相传输法; 缺陷

PACC: 6110C; 8160; 7120

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)02-0204-05

1 引言

AlN 单晶材料的带隙为 6.2eV, 热导率高达 3.4W/(cm·K), 是一种研制新型大功率微波器件和短波长发光器件极为理想的材料^[1,2]. AlN 与 GaN 晶体都为纤锌矿结构, 二者晶格失配度及热膨胀系数差异均很小, 因此 AlN 相对于蓝宝石和 SiC 而言, 是外延生长 III 族氮化物及其三元化合物的理想衬底材料^[3]. 因此, III 族氮化物 GaN, AlN 及其三元化合物成为制造短波长发光器件和新型大功率电子器件的重要基础材料. 目前由于缺乏理想的 III 族氮化物单晶衬底, 严重制约了 III 族氮化物激光器和微电子器件寿命和性能的提高. 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.

近几年来, AlN 体单晶生长技术的研究越来越受到人们的重视. 但由于 AlN 的理论计算熔点高达 2800℃, 离解压为 20MPa^[4], 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. AlN 材料一般在高温状态下通过物理气相升华法 (physical vapor transport, PVT) 进行体单晶生长. 有关 PVT 法生长 AlN 体单晶和材料性质的研究逐渐增多^[5~11,13~18].

现在主要有以下几方面的问题困扰 PVT 法生长 AlN 体单晶的发展^[6]: 首先, 杂质沾污. 主要是 AlN 原料中氧和碳的含量较高, 需要充分去除. 因为生长初期氧和碳在籽晶表面先沉积一层 Al₂O₃ 和 Al₄C₃, 接下来很难生长出高质量的 AlN 晶体; 其次, 由于生长温度很高, PVT 法生长 AlN 体单晶过

程中采用的是非接触式光学测温方式, 难以精确了解及控制温场中的温度分布; 另外, 籽晶的培育, 在这方面虽然作了大量的研究^[3,5,6,15~19], 总体来讲还处于探索阶段. 大尺寸的 AlN 单晶片很难在市场上获得.

与晶体生长工作相结合, 研究材料的性质和结构是改进生长技术、提高晶体质量的重要途径和基础. 近来, 我们用 PVT 法成功地生长了 AlN 晶锭^[7], 并进行了晶片切割, 机械化学抛光处理等工作. 通过喇曼散射研究了多晶锭中晶粒的结晶质量. 利用兆欧 (MΩ) 表测量了不同温度下 AlN 抛光片的电阻. 利用阴极荧光谱分析了材料中的杂质和缺陷. 对实验所获得的 AlN 晶体质量和电学性质作了初步的研究. 同时对使用钨坩埚的情况下, PVT 法生长 AlN 体单晶的最佳温度条件进行了讨论.

2 实验

高温升华法生长 AlN 的装置原理图可参见文献^[7], 主要工作参数为: 功率为 30kW, 频率为 10kHz. 所用 AlN 粉的纯度为 3N, 先进行烧结处理, 烧结温度为 1950℃, 氮气压力为 79993.2Pa. 一般认为粉料烧结处理可有以下作用: 首先, 可有效去除原料中氧和碳的含量; 其次, 避免粉料在晶体生长过程中反应剧烈而产生喷发; 另外, 可更好地控制晶体在生长过程中的物质传输.

其中主要的生长条件为: 光学高温计的温度显示值为 1950~2150℃ (生长时籽晶处的实际温度值估计在 2050~2250℃). 生长的恒温时间为 8h. 生长室内的气氛为氮气, 压力恒定为 80kPa. 坩埚材料为

[†] 通信作者. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

2006-08-18 收到, 2006-10-14 定稿

金属钨, 尺寸为 $\Phi 55\text{mm} \times 120\text{mm}$, 坩埚本身为发热体. 每次装料为 45g 烧结料, 保持原料表面与籽晶(直接在钨盖上生长)的距离为 15mm. 原料温度与晶体温差约为 50°C .

喇曼散射(JY-HR800 型喇曼仪)的激发光为波长 532nm 的 Ar^+ 激光器, 功率为 8mW, 束斑直径约为 0.2mm, 采用背散射方式. 室温阴极荧光的激发电子束能量为 15keV.

3 结果与讨论

保持恒温时间 8h, 生长过程中氮气氛的压力保持在 80kPa 不变, 样品 A, B, C 的生长温度分别为 1950°C , 2050°C 和 2150°C , 生长结果如图 1 所示. 对样品 C 进行切割, 机械化学抛光处理, 晶片颜色呈琥珀色, 透明, 如图 2 所示.

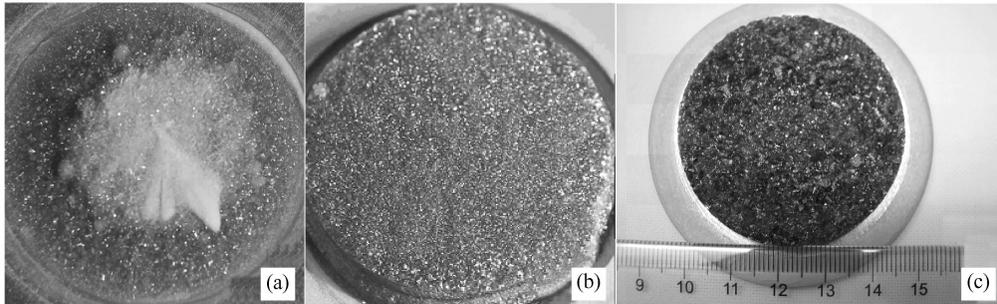


图 1 恒温时间 8h, 生长过程中氮气氛压力为 80kPa, 生长温度分别为 1950°C (样品 A), 2050°C (样品 B), 2150°C (样品 C) 的情况下所生长的 AlN 多晶锭

Fig. 1 Pictures of crystalline boules grown by PVT technology at 1950°C (sample A), 2050°C (sample B), and 2150°C (sample C). The time of holding on the temperatures is 8h, and the pressure of nitrogen atmosphere is 80kPa.

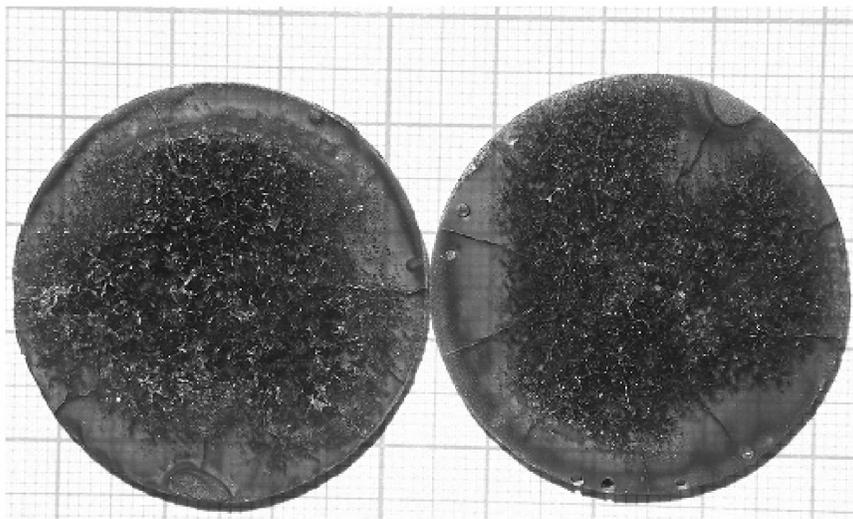


图 2 AlN 抛光晶片 生长恒温时间 8h, 生长过程中氮气氛的压力为 80kPa, 生长温度 2150°C , 每格 1mm.

Fig. 2 AlN polished wafers. Time of holding on the temperature is 8h; Pressure of nitrogen atmosphere is 80kPa; Growing temperature is 2150°C ; Spacing small grid elements is 1mm.

在 1950°C 下生长的晶锭与较高温度 (2050°C , 2150°C) 下生长的晶锭相比: 结晶量小, 晶体呈晶须状. 随着温度的逐渐升高, 晶锭颜色逐渐透明, 晶粒尺寸明显变大. 另外, 无论在何种温度条件下生长的 AlN 晶锭, 从晶体颜色及晶粒尺寸的大小, 可清楚地判断出晶锭四周晶体的结晶质量优于中间晶体的

结晶质量. 图 2 更清楚地显示了样品 C 四周晶体的结晶质量优于中间晶体的结晶质量. 我们认为这是由于钨坩埚盖中间存在测温孔, 因而钨坩埚盖中间温度低于其四周温度所造成的. 由上面的实验结果说明, 较高的生长温度是用 PVT 法生长出较大 AlN 晶体的必要条件, 其生长温度应不低于

2150℃. 此结果与相关报道的实验结果是一致的^[7~10]. 这一结论不难理解, 因为 PVT 法生长 AlN 体单晶的过程中, 首先要有足够高的温度以保证 AlN 原料分解为气态 Al 和 N₂; 其次, N₂ 的键能高达 9.8eV, 需要足够高的温度使其分解, 然后才可吸附于籽晶表面, 再与 Al 反应; 此外, 只有在足够高的温度下才能实现沉积吸附的 Al 和 N 原子有大的表面迁移率进行晶体结构的有序生长. 但另一方面生长温度也不能太高, 主要原因有以下几点: (1) 由于 N₂ 的粘滞系数很小 (10⁻³), III 族氮化物的生长速率很低, 过高的温度可能降低 N₂ 的粘滞吸附的比例^[7]; (2) Slack 等人^[11]认为 PVT 法生长 AlN 晶体时其原料的极限温度应为 2493℃. 因为原料温度超过 2493℃ 以后, 就会产生大量的化学活性非常高的气态及液态铝, 它们对晶体及坩埚会产生很强的破坏作用, 并且用钨坩埚时其最佳温度应在 2275℃ 左右. 因为在此温度下完全可忽略钨对原料的污染作用. 而温度为 2300 ± 25℃ 时, 钨与铝蒸汽的化学反应会突然加剧, 从而造成钨坩埚的损坏. PVT 法生长 AlN 体单晶的过程中, 应尽量保持较小的原料与结晶表面之间的温度梯度^[6], 一般为几度/mm 或更小. 原料与结晶表面之间小的温度梯度可降低到达晶体表面的气体组分量, 从而保证表面扩散的充分进行 (即表面扩散控制生长过程). 否则就会影响结晶质量, 甚至会出现粉末状态的 AlN^[7]. 装料过程中原料与籽晶表面之间的距离一般约为 20mm.

综上所述, 可以认为使用钨坩埚的情况下, PVT 法生长 AlN 体单晶的理想条件为: 原料温度不高于 2300℃, 籽晶温度不低于 2200℃. 原料与结晶表面之间的温度梯度应不高于 50℃ 为宜.

通过 MΩ 表对 AlN 抛光片的电阻进行了测量, 其电阻在室温下高于 10000MΩ, 相当于绝缘体, 随着温度的升高, 电阻下降. 当温度为 765℃ 时其电阻仍高达 20MΩ 左右, 如图 3 所示. 因为电阻率 ρ, 材料中载流子浓度 n 与载流子迁移率 μ 之间存在以下关系:

$$\rho = 1/nq\mu \quad (1)$$

电阻率与电阻之间的关系为: $\Omega = \rho \frac{L}{S}$. 由上式可知对于一具体材料而言, 当测量点固定时, 电阻与电阻率成正比. 由于我们在测 AlN 晶片的电阻时, 两个测量点是固定的, 则(1)式可写成:

$$\Omega = C/nq\mu \quad (2)$$

式中 C 为常数, 载流子浓度表达式为:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (3)$$

式中 N_c 为导带底态密度, 且 N_c ∝ T^{3/2}; E_v 为激活能; k 为波尔兹曼常数. 多晶的迁移率表达式

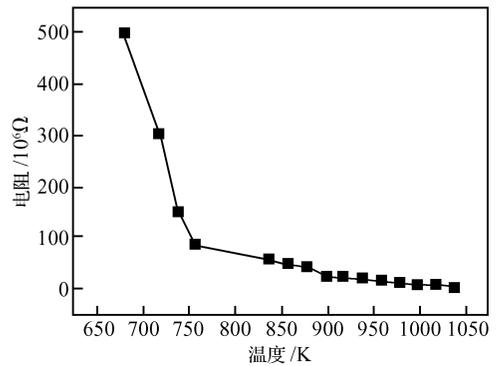


图 3 AlN 晶片样品电阻随温度的变化规律

Fig.3 Change rule of AlN wafer sample electric resistance with the change of temperature

为^[12]:

$$\mu = \mu_0 T^{-1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \quad (4)$$

式中 μ₀ 为指前因子; Φ_B 为由晶界引起的阻止载流子移动的势垒. 把(2)~(4)式带入(1)式, 两边取自然对数得:

$$\ln(\Omega T) = K_0 + \frac{E_v + \Phi_B}{kT} \quad (5)$$

式中 K₀ 为常数. 对 ln(RT) - $\frac{1}{kT}$ 曲线作图, 得到如图 4 所示曲线. 因为测量误差随温度降低会明显增大, 其中实验数据为 773K 以上的实验数据, 该曲线斜率为 0.98. 虽然存在晶界势垒对载流子迁移的影响, 但由于高温下晶格散射很强, 载流子迁移率降低 (电子自由程远小于晶粒尺寸), 迁移率项对电导的贡献变小, 因此可以近似认为在原生 AlN 晶体中存在一个激活能为 0.98eV 的深能级缺陷.

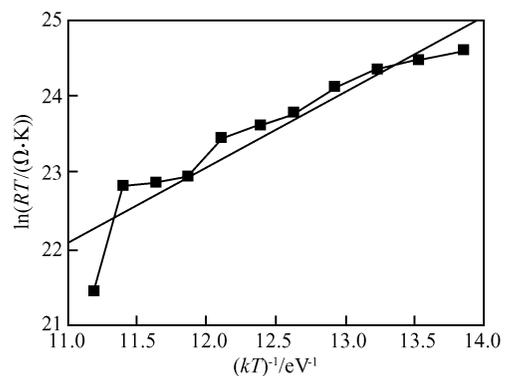


图 4 AlN 晶体样品的 $\ln(RT) - \frac{1}{kT}$ 曲线图 其中实验数据为 773K 以上的实验数据.

Fig.4 Curves of $\ln(RT) - \frac{1}{kT}$ of a AlN crystal sample Data used are above 773K.

图5为AlN晶体抛光片非偏振喇曼背散射谱. 在此喇曼谱中存在着对应于具有六方纤锌矿结构的AlN体单晶的所有声子频移峰^[20~22]. 由于入射光的束斑直径(0.2mm)小于晶粒的尺寸, 此喇曼谱来自一单晶晶粒. 也说明实验所得晶锭确为各种尺寸的具有六方纤锌矿结构的AlN单晶粒构成. 这些垂直于生长轴切割的晶粒晶面以(0001)方向为主^[5~7], 根据图5和文献^[22]报道的结果, 可以断定该晶粒晶面为(0001)面. 这一结果也说明, 晶粒内部不存在大的结构缺陷或内应力. 另外 $E_2(\text{high})$ 峰的半峰宽只有 3.5cm^{-1} , 比有关报道^[2,23]的结果要小, 说明晶锭中晶粒的结晶质量很高.

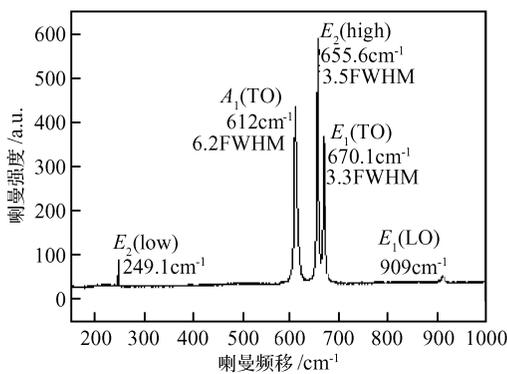


图5 AlN抛光晶片的喇曼散射谱

Fig.5 Raman spectrum of the polished wafer of AlN polycrystalline boule

图6给出了AlN晶体样品的室温阴极荧光(LC)谱, 可以看出有一个中心位于 3.5eV 的强峰. 文献中报道的研究结果认为, 这个荧光峰与氧或碳有关^[24~26], 这意味着材料中含有高浓度的杂质氧和碳. 大量的研究报道结果表明, AlN原料中的氧和碳的含量很高(可达 6000ppm), 必须经过严格的高温烧结处理才能降低氧和碳的含量^[11]. 因此, 我们还需要进一步降低材料中的氧和碳的含量, 以便生长高质量的AlN单晶.

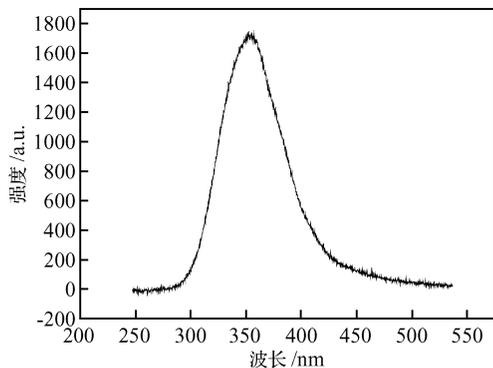


图6 AlN晶体的室温阴极荧光谱

Fig.6 CL spectrum of a bulk AlN sample measured at 300K with electron beam energy of 15keV

4 结论

通过物理气相传输法成功生长出了直径为 $40\sim 50\text{mm}$, 厚度 $8\sim 10\text{mm}$, 结晶质量优良的AlN多晶锭. AlN晶体在室温下相当于绝缘体, 温度升高到 765°C 时其电阻仍高达 $20\text{M}\Omega$ 左右. 通过分析确定, 在AlN晶体中存在一个激活能为 0.98eV 的深能级缺陷. PVT法生长AlN体单晶的理想温度条件为: 原料温度约为 2300°C , 籽晶温度大于 2200°C , 原料与结晶表面之间的温度梯度应不高于 50°C 为宜. 需要进一步降低材料中氧和碳的含量, 才能提高AlN晶体的质量.

参考文献

- [1] Yim W N, Stofko E J, Zanzucchi P J, et al. Epitaxially grown AlN and its optical band gap. *J Appl Phys*, 1973, 44: 292
- [2] Zhuanga D, Edgara J H, Liua B, et al. Bulk AlN crystal growth by direct heating of the source using microwaves. *J Cryst Growth*, 2004, 262: 168
- [3] Schowaller L J, Slack G A, Whitlock J B, et al. Fabrication of native, single crystal AlN substrates. *Phys Status Solidi C*, 2003, 0: 1997
- [4] Boćkowski M. Growth and doping of GaN and AlN single crystals under high nitrogen pressure. *Cryst Res Technol*, 2001, 36: 8
- [5] Epelbaum B M, Seitz C, Magerl A, et al. Natural growth habit of bulk AlN crystals. *J Cryst Growth*, 2004, 265: 577
- [6] Herro Z G, Zhuang D, Schlessner R, et al. Seeded growth of AlN on N- and Al-polar (0001) AlN seeds by physical vapor transport. *J Cryst Growth*, 2006, 286: 205
- [7] Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, Wei Xuecheng, et al. Study of sublimation crystal growth of bulk AlN. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(7): 1241 (in Chinese) [赵有文, 董志远, 魏学成, 等. 升华法生长AlN体单晶初探. *半导体学报*, 2006, 27(7): 1241]
- [8] Singh N B, Berghmans A, Zhang H, et al. Physical vapor transport growth of large AlN crystals. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 107
- [9] Wu B, Ma R H, Zhang H, et al. Growth kinetics and thermal stress in AlN bulk crystal growth. *J Cryst Growth*, 2003, 253: 326
- [10] Liu L, Edgar J H. Transport effects in the sublimation growth of aluminum nitride. *J Cryst Growth*, 2000, 220: 243
- [11] Slack G A, McNelly T F. Growth of high purity AlN crystals. *J Cryst Growth*, 1976, 34: 263
- [12] Petritz R L. Theory of photoconductivity in semiconductor films. *Phys Rev*, 1956, 104: 1508
- [13] Schlessner R, Dalmau R, Zhuang D, et al. Crucible materials for growth of aluminum nitride crystals. *J Cryst Growth*, 2005, 281: 75
- [14] 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
- [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] Dudley M, Rojo J C, Morgan K, et al. X-ray characterization of bulk AlN single crystals grown by the sublimation technique. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 244
- [17] Noveski V, Schlessler R, Mahajan S, et al. Mass transfer in AlN crystal growth at high temperatures. *J Cryst Growth*, 2004, 264: 369
- [18] Edgar J H, Liu L, Liu B, et al. Bulk AlN crystal growth: self-seeding and seeding on 6H-SiC substrates. *J Cryst Growth*, 2002, 246: 187
- [19] Schlessler R, Sitar Z. Growth of bulk AlN crystals by vaporization of aluminum in a nitrogen atmosphere. *J Cryst Growth*, 2002, 234: 349
- [20] Kuball M. Raman spectroscopy of GaN, AlGaIn and AlN for process and growth monitoring/control. *Surf Interface Anal*, 2001, 31: 987
- [21] Hayes J M, Kuball M, Ying S, et al. Temperature dependence of the phonons of bulk AlN. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: L710
- [22] Bergman L, Dutta M, Balkas C, et al. Raman analysis of the E1 and A1 quasi-longitudinal optical and quasi-transverse optical modes in wurtzite AlN. *J Appl Phys*, 1999, 85: 3535
- [23] Balkas C M, Sitar Z, Zheleva T, et al. Sublimation growth and characterization of bulk aluminum nitride single crystals. *J Cryst Growth*, 1997, 179: 363
- [24] Silveira E, Freitas J A Jr, Slack G A, et al. Cathodoluminescence studies of large bulk AlN crystals. *Phys Status Solidi C*, 2003, 0(7): 2618
- [25] Bickermann M, Heimann P, Epelbaum B M. Orientation-dependent properties of aluminum nitride single crystals. *Phys Status Solidi C*, 2006, 3(6): 1902
- [26] Slack G A, Schowalter L J, Morelli D, et al. Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN. *J Cryst Growth*, 2002, 246: 287

Physical Vapor Transport Growth and Characterization of Large Bulk AlN Crystal

Dong Zhiyuan, Zhao Youwen[†], Wei Xuecheng, and Li Jinmin

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

Abstract: AlN polycrystalline boules with a diameter of 40~50mm, a thickness of 8~10mm, and a grain size of up to 5mm have been grown with physical vapor transport technology. The crystalline quality, defects, and structure of these crystals have been investigated by using Raman scattering and cathodoluminescence spectroscopy. The electrical conductivity of the AlN crystal has been measured from room temperature to 800°C, and a deep level defect with activation energy of 0.98eV is identified. The influence of growth conditions on AlN crystalline quality is also discussed.

Key words: AlN; physical vapor transport; defects

PACC: 6110C; 8160; 7120

Article ID: 0253-4177(2007)02-0204-05

[†] Corresponding author. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

Received 18 August 2006, revised manuscript received 14 October 2006