

## 物理气相传输法 SiC 衬底上生长 AlN 单晶的研究进展

朱亚军, 王国栋, 俞瑞仙, 曹文豪, 王守志, 胡小波, 徐现刚, 张 雷

(山东大学, 新一代半导体材料研究院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

**摘 要:** 氮化铝(AlN)是直接带隙半导体, 具有超宽禁带宽度(6.2 eV)、高热导率[3.2 W/(cm·K)]、高表面声波速率( $V_L=10.13\times10^5$  cm/s,  $V_T=6.3\times10^5$  cm/s)、高击穿场强和稳定的物理化学性能, 是紫外/深紫外发光材料的理想衬底, 由此制作的  $Al_xGa_{1-x}N$  材料, 还可以实现 200~365 nm 波段内的连续发光; 可以制作耐高压、耐高温、抗辐射和高频的电子器件, 是具有巨大潜力的新一代半导体材料。本文介绍了物理气相传输法异质外延生长 AlN 单晶的原理, 并从碳化硅(SiC)衬底上 AlN 单晶生长研究历程、AlN/SiC 衬底生长 AlN 晶体以及偏晶向 SiC 衬底生长 AlN 晶体 3 个方面综述了 SiC 衬底上异质外延生长 AlN 晶体的研究进展。最后简述了 SiC 衬底上生长 AlN 单晶面临的挑战和机遇, 展望了 AlN 材料的未来发展前景。

**关键词:** 氮化铝单晶; 碳化硅衬底; 物理气相传输法; 异质外延

中图分类号: O78 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1439-11

网络出版时间: 2023-05-16



## Research Progress on AlN Single Crystal Growth on SiC Substrate by Physical Vapor Transport Method

ZHU Yajun, WANG Guodong, YU Ruixian, CAO Wenhao, WANG Shouzhizhi, HU Xiaobo, XU Xiangang, ZHANG Lei  
(Shandong University, Institute of Novel Semiconductors, State Key Laboratory of Crystal Materials, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Aluminum nitride (AlN) is a direct bandgap semiconductor with a ultrawide bandgap width (i.e., 6.2 eV), a high thermal conductivity (i.e., 3.4 W/(cm·K)), a high surface acoustic rate (i.e.,  $V_L=10.97\times10^5$  cm/s,  $V_T=6.2\times10^5$  cm/s), a high breakdown field strength as well as stable physical and chemical properties. AlN is an ideal substrate for ultraviolet/deep ultraviolet (DUV) luminescent materials.  $Al_xGa_{1-x}N$  materials made from AlN can achieve a continuous luminescence in a wavelength range of 200–365 nm. AlN crystal as one of developed semiconductor materials with a great potential can be used for high voltage, high temperature and high frequency electronic devices. This review introduced the heteroepitaxial growth principle of AlN single crystal by a physical vapor transport (PVT) method. Recent research progress on the heteroepitaxial growth of AlN on silicon carbide (SiC) substrate was represented based on the corresponding studies on the AlN growth on SiC substrates and the growth of AlN crystals on AlN/SiC substrates and off-orientation SiC substrates. Some challenges and opportunities of growing AlN single crystal on SiC substrate were briefly described, and the future development of AlN materials was prospected as well.

**Keywords:** aluminum nitride single crystal; silicon carbide substrate; physical phase transport; heteroepitaxy

AlN 是具有最大禁带宽度的直接间隙半导体材料, 禁带宽度为 6.2 eV, 是紫外/深紫外(UV/DUV)发光材料的理想衬底, 由此制作的  $Al_xGa_{1-x}N$  材料, 还可以实现 200~365 nm 波段内的连续发光, 在固态照明和紫外探测器等光电领域有着广泛的应用。此

外, 由于其具有高热导率[3.2 W/(cm·K)]、高表面声波速率( $V_L=10.13\times10^5$  cm/s,  $V_T=6.3\times10^5$  cm/s)、高击穿场强和稳定的物理化学性能, AlN 是高频、高温、大功率电子器件、激光器件和光电器件的理想材料, 在高速轨道交通、大功率射频器件、光电子与信息

收稿日期: 2022-08-29。 修订日期: 2022-10-30。

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2022QF044); 国家自然科学基金(51872164, 52202265)。

第一作者: 朱亚军(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王国栋(1991—), 男, 副研究员。

张 雷(1982—), 男, 研究员。

Received date: 2022-08-29. Revised date: 2022-10-30.

First author: ZHU Yajun (1997—), male, Doctoral Candidate.

E-mail: zhuyajun4645@163.com

Correspondent author: WANG Guodong (1991—), male, Associate Professor.

ZHANG Lei (1982—), male, Professor.

E-mail: guodong9631@sdu.edu.cn; leizhang528@sdu.edu.cn

技术、新能源技术等国民经济领域以及航空航天、军用抗电子干扰、大功率雷达和光电探测器等军事国防领域有着广泛的应用前景和战略价值,因此,AlN 晶体作为新一代半导体材料,具有巨大潜力的市场。

目前,新一代宽禁带半导体材料中 SiC 和 GaN 已经进入商业化生产阶段。其中,商业化生产 SiC 材料的尺寸达到 6 in,国外已经开始 8 in SiC 生产线的建设。商业化生产 GaN 材料的尺寸是 4 in,日本丰田合成企业已经成功研制 6 in GaN 单晶衬底<sup>[1]</sup>。国内北京大学沈波团队<sup>[2]</sup>和苏州纳米研究所徐科团队<sup>[3]</sup>也实现了 4 in 的 GaN 单晶生长。然而,商业化生产 AlN 单晶的尺寸还停留在 2 in。国际上掌握 AlN 单晶生长技术的单位为数不多,美国 Hexa Tech 公司已经制备出高质量 2 in AlN 单晶衬底,并具备了小规模量产的能力,处于该领域内领先地位<sup>[4]</sup>。另外,俄罗斯 Ioffe 研究所<sup>[5]</sup>与德国埃尔朗根-纽伦堡大学研究团队<sup>[6]</sup>的技术路线是在 SiC 衬底上生长 AlN 单晶。国内山东大学、中国科学院半导体研究所、中国科学院物理研究所、深圳大学、哈尔滨工业大学、北京大学、上海大学、中国电子科技集团公司第四十六研究所及奥趋光电技术(杭州)有限公司等单位也积极开展了 PVT 法生长 AlN 晶体的研究,其中,奥趋光电技术有限公司报道制备出了直径 60 mm<sup>[7]</sup>的 AlN 单晶。山东大学报道了温度梯度对 AlN 晶体生长的影响,并制备出了(102)摇摆曲线半峰宽为 93 arcsec 的高质量 AlN 晶体<sup>[8]</sup>。然而,AlN 晶体生长成本高,尺寸小,这也导致了 AlN 衬底器件在商业化应用上受到了极大地限制。

为了快速突破 AlN 晶体的尺寸限制,科研工作者已经尝试并总结出多种生长方法。AlN 单晶生长方法根据籽晶的不同可分为自发形核<sup>[9–10]</sup>、同质外延<sup>[11–13]</sup>和异质外延<sup>[14–16]</sup>3 种生长方法。采用自发形核难以形成大尺寸的单晶,国外研究者采用自发形核工艺长出最大单晶尺寸在 9 mm×9 mm×14 mm<sup>[9]</sup>。2020 年,国内奥趋光电的贺广东等<sup>[10]</sup>利用自行研发的 PVT 法晶体生长设备成功长出 13 mm×13 mm×14 mm 的高质量单晶。同质外延生长 AlN 单晶的最大尺寸是 60 mm<sup>[7]</sup>。尽管同质外延生长的晶体质量高,但是这种方法用来迭代扩径的周期长,成本大。为了快速获得大尺寸高质量的 AlN 单晶衬底,常用的技术路线是采用大尺寸的异质衬底作为籽晶,在其上外延生长大尺寸的 AlN 单晶,然后以异质外延的 AlN 为籽晶,进行同质生长,最终得到高质量大

尺寸的 AlN 单晶。尽管异质外延生长存在着晶格失配和热失配问题,但是异质籽晶更利于 AlN 的单晶的成核和生长<sup>[14]</sup>,不会形成导致多晶生长的 AlON 层。常用的异质衬底为 4H-SiC<sup>[15]</sup>、6H-SiC<sup>[16]</sup>和蓝宝石<sup>[17]</sup>。虽然蓝宝石成本价格远低于 SiC,但是蓝宝石与 AlN 的晶格失配度更大(约为 14%)。相比于蓝宝石, SiC 具有更高的熔点(2 700 °C),与 AlN 相近的晶格参数和较小的热失配。因此,更多的研究采用 SiC 作为籽晶,通过 PVT 法生长 AlN 单晶。

本文首先简述了 AlN、SiC 的晶体结构和基本性质,比较了 AlN 与 SiC 材料在结构和物理性质上的相似性;其次阐述了采用 PVT 法生长 AlN 单晶的生长原理、生长模式和研究进展,重点综述了 PVT 法以 SiC 为籽晶,异质外延生长大尺寸 AlN 单晶的研究进展。鉴于异质外延过程中 SiC 容易分解的问题,本文总结了 2 种保护籽晶的方法:第 1 种方法是先采用 MOCVD 法沉积薄 AlN 单晶层在 SiC 衬底上,用作 PVT 法生长 AlN 晶体的籽晶;第 2 种是采用偏晶向 SiC 衬底生长 AlN 晶体。最后,简要概括了 PVT 法异质外延生长 AlN 单晶面临的挑战和发展前景。

## 1 AlN 和 SiC 晶体结构和基本性质

AlN 具有极高的理论熔化温度(约为 3 487 °C<sup>[18]</sup>),而在 10.13 MPa 时,其熔点为 2 800 °C<sup>[19]</sup>。AlN 晶体应是无色透明的,但由于生长出来的晶体存在着杂质和本征缺陷,使得 AlN 呈黄色、琥珀色或墨绿色。AlN 作为 III–V 族化合物半导体,是二元共价化合物,属于 6mm 点群、 $P6_3mc$  空间群。AlN 晶体结构包括立方闪锌矿结构和六方纤锌矿结构。两者主要区别是 Al 与 N 原子的堆积方式不同。在室温下,由于六方纤锌矿结构是热力学稳定相,所以常温下可以稳定存在,而立方闪锌矿结构是亚稳定相。纤锌矿结构是沿着[0001]方向的密堆积方式 AaBbAaBb……,每个 Al 原子与相邻的 4 个 N 原子紧密相连构成四面体结构。由于六方纤锌矿结构的 AlN 是非中心对称的,AlN 可产生自发极化效应,沿晶体[0001]方向晶体表面分为 Al 极性面和 N 极性面,与该方向成一定角度的晶面还分为半极性面和非极性面<sup>[20]</sup>。AlN 的不同极性对晶体的物理化学性质有着显著影响,从而导致其在晶体生长和器件应用上有着较大区别<sup>[6, 21]</sup>。

碳化硅(SiC)具有 200 多种晶型,其中 4H-SiC、6H-SiC 与 AlN 具有相近的晶格参数,可用于生长 AlN 晶体的异质籽晶。其中:“H”表示该晶型属于

六方晶系, Si 和 C 原子占据着六方格点; 数字“4、6”是指 1 个晶胞中沿晶体[0001]方向所含有的硅碳双原子层数。两者虽然组成原子相同, 但是原子层的堆积方式和原胞中的分子数不同, 导致晶格常数和其他物理化学性能的差异。

4H-SiC 属于  $6mm$  点群、 $P6_3mc$  空间群, 其晶体结构是六方纤锌矿结构, 是由 Si 和 C 原子组成的双原子层, 沿着晶体[0001]方向以 ABCB ABCB..... 的堆积形式连接而成的, 晶胞中的  $a=b=3.073 \text{ \AA}$ ,  $c=10.053 \text{ \AA}$ , 与 AlN 在  $a$  上的晶格失配度达 1.2%。相比于 6H-SiC,

4H-SiC 具有与 AlN 相近的热导率和电子迁移率(见表 1)。由于禁带宽度(3.26 eV)大, 4H-SiC 常用于制作电力电子器件。6H-SiC 晶体结构是由硅碳双原子层沿着[0001]方向以 ABCACB ABCACB..... 的堆积形式连接而成。6H-SiC 晶格参数  $a=b=3.081 \text{ \AA}$ , 与 AlN 在  $a$  上的晶格失配仅为 0.96%, 常用作外延衬底。4H/6H-SiC 与 AlN 都是采用 PVT 法在  $2\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上生长, 皆属于相同的点群、空间群, 具有相同的晶体结构、较小的晶格失配度和热失配。因此, 4H/6H-SiC 可作为生长 AlN 晶体的籽晶。

表 1 AlN 与 4H-SiC、6H-SiC 物理性质对比<sup>[19, 22-25]</sup>

Table 1 Comparison of physical properties of AlN with 4H-SiC and 6H-SiC<sup>[19, 22-25]</sup>

| Substrate | Bandgap/eV | Structure | Lattice constant/ $\text{\AA}$ |        | c lattice mismatch with AlN/% | Thermal expansion coefficient/ $\times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$ |            | Carrier mobilities/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ |       | Thermal conductivity/ $(\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | Breakdown field/ $\times 10^{-6}/(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$ | Dielectric constant |
|-----------|------------|-----------|--------------------------------|--------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|
|           |            |           | $a=b$                          | $c$    |                               | $\alpha_a$                                                    | $\alpha_c$ | Electrons                                                                   | Holes |                                                                             |                                                                   |                     |
| AlN       | 6.20       | Wurtzite  | 3.111                          | 4.978  | 0                             | 4.2                                                           | 5.3        | 1 100                                                                       | 14    | 3.2                                                                         | 11.7                                                              | 9.14                |
| 4H-SiC    | 3.26       | Wurtzite  | 3.073                          | 10.053 | 1.22                          | 4.47                                                          | 4.06       | 1 000                                                                       | 115   | 3.7                                                                         | 2.2                                                               | 9.6                 |
| 6H-SiC    | 3.02       | Wurtzite  | 3.081                          | 15.117 | 0.96                          | 4.5                                                           | 4.2        | 400                                                                         | 101   | 4.9                                                                         | 2.5                                                               | 9.7                 |

## 2 PVT 法生长 AlN 单晶原理

经过几十年来研究者的不断探索, 生长 AlN 单晶的方法目前主要有物理气相传输(PVT)法<sup>[7, 26]</sup>、氢化物气相外延(HVPE)法<sup>[27]</sup>、化学气相沉积(MOCVD)法<sup>[28]</sup>、助熔剂法<sup>[29]</sup>、分子束气相外延(MBE)法<sup>[30]</sup>和磁控溅射(PVD)法<sup>[31]</sup>等。相比于其他方法, PVT 法可实现 AlN 晶体的快速生长, 是快速获得大尺寸高质量 AlN 单晶最好的方法, Makarov 等<sup>[32]</sup>采用 PVT 法生长 AlN 晶体生长速率达  $150 \mu\text{m/h}$ 。另外, 晶体的不同晶面生长的速率也有较大差异。Herro 等<sup>[33]</sup>在 N 极性面上生长的速率为  $300 \mu\text{m/h}$ , 而 Fu 等<sup>[34]</sup>在 Al 极性面上生长 AlN 晶体的速率在  $150\sim 200 \mu\text{m/h}$ 。Epelbaum 等<sup>[35]</sup>比较了升华法发生 AlN 晶体和 SiC 晶体的异同, 结论表明, AlN 将成为第 2 种利用 PVT 技术实现规模生产的晶体。该方法原理是通过加热将原料在高温区挥发, 并分解升华, 在温度梯度的驱动下, 到达低温区域的籽晶表面上, 并在籽晶上发生吸附、扩散、形核和再结晶。新的晶体会沿着籽晶生长。PVT 法生长 AlN 晶体的生长炉采用电阻加热和感应加热。该方法的生长原理的示意图如图 1 所示, 在这种条件下, 晶体生长速率  $v_G$ <sup>[36]</sup>为

$$v_G = k \frac{\exp\left[\Delta S - \frac{\Delta H}{T}\right]}{RT^{1.2} p^{1.5}} \frac{\Delta T}{\delta} \quad (1)$$

其中:  $p$  为压力;  $T$  为料源温度;  $\delta$  为料源与种子间

距离;  $\Delta T/\delta$  为温度梯度;  $k$  为扩散系数;  $\Delta S$  为升华熵;  $\Delta H$  为升华焓;  $R$  为气体常数。

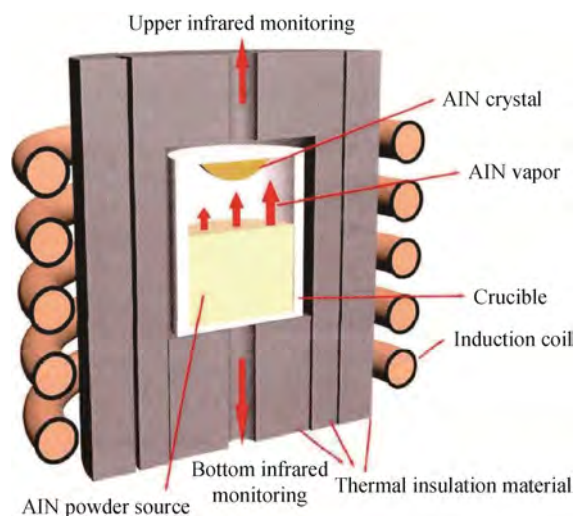


图 1 PVT 法生长 AlN 晶体生长原理示意图<sup>[20]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of growth principle of AlN crystal grown by PVT method<sup>[20]</sup>

AlN 生长过程是在高温下进行的, 根据研究报道<sup>[5, 20]</sup>, SiC 衬底会在 AlN 晶体生长过程中同时发生分解。这主要有 2 点因素导致: 一是高温下, AlN 分解出来具有高活性的铝蒸气刻蚀 SiC, 加速 SiC 的蒸发速率<sup>[5]</sup>; 二是坩埚内没有 SiC 生长的环境, SiC 表面处于负饱和蒸汽压下, 所以 SiC 籽晶出现分解的现象。SiC 籽晶分解之后产生的 Si 和 C 元素, 也会

成为生长 AlN 晶体的杂质, 影响 AlN 晶体的质量。因此, PVT 法中以 SiC 衬底为籽晶进行 AlN 晶体生长的温度不能太高, 生长温度范围在 1 850~2 020 °C (图 2, 蓝色区域)。Hartmann 等<sup>[37]</sup>为生长 AlN 晶体的蒸气压与温度的参数窗口, 左侧区域(2 050~2 320 °C)代表了以 AlN 为籽晶生长的温度窗口; 右侧区域(1 850~2 020 °C)代表了以 SiC 作为籽晶生长的温度窗口, 可见后者的生长温度比前者低了约 200 °C。

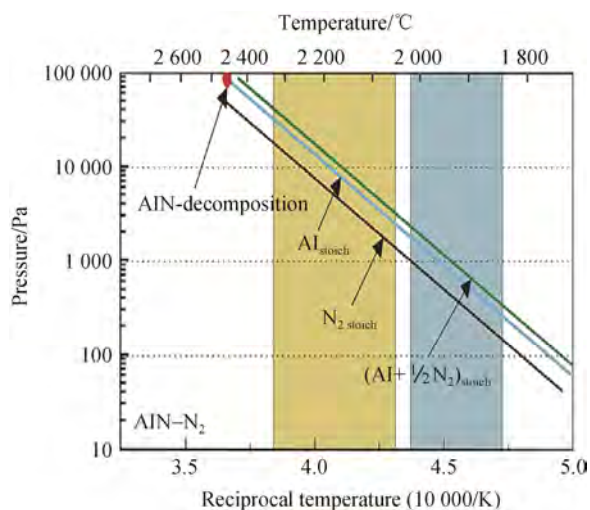


图 2 AlN-N<sub>2</sub> 蒸气压与温度倒数关系曲线<sup>[37]</sup>

Fig. 2 Relationship between vapor pressure and reciprocal temperature in AlN-N<sub>2</sub> system<sup>[37]</sup>

### 3 研究现状及挑战

#### 3.1 SiC 衬底上生长 AlN 单晶研究历程

早期研究 AlN 晶体生长的方向主要在生长方法的探索、坩埚材料的选择和自发形核研究上<sup>[38–39]</sup>。在缺乏大尺寸高质量籽晶的情况下, 美国北卡罗莱纳州立大学率先探索在大尺寸的 SiC 籽晶上生长 AlN 晶体, 在 1997 年 Balkas 等<sup>[40]</sup>利用 PVT 法在 10 mm×10 mm 的 SiC 衬底上生长出尺寸为 2 mm×2 mm, 厚度接近 1 mm 的 AlN 晶体。这一探索实验的成功, 为生长大尺寸 AlN 单晶提供了新的思路, 进而推动了德国、美国、俄罗斯的研究团队纷纷开始建立以 SiC 为衬底的晶体生长模型。1999 年, Karpov 等<sup>[41]</sup>在此基础上研究了 Al 和 N<sub>2</sub> 从原料区到籽晶生长区的扩散或漂移 2 种传输机制及其产生条件, 漂移运输可以为生长提供较高的生长速率。这 2 种传输机制的主次主要取决于生长系统内的温度和气体压力。2000 年, Segal 等<sup>[42]</sup>和 Liu 等<sup>[43]</sup>都对这种生长模型做出了补充和完善, 前者进一步补充了 AlN 表面氮吸附/解吸附的动力学限制; 后者建立了详细的

热对流和 Stefan 流的二维模型, 使得理论模拟的预测更符合生长实验的结果。

在此之前, AlN 晶体生长主要采用自发形核和同质外延的方法, 在钨坩埚、钨加热器中进行。当以 SiC 衬底生长 AlN 晶体时, 钨坩埚、钨加热器的使用寿命大大缩减。这是由于 SiC 分解产生的 Si 和 C 元素与钨(W)相互作用, 生成熔融的共晶体。除此之外, 钽(Ta)也容易与碳硅元素形成易熔化的共晶体(Ta-Si、Ta-Al), 所以钽坩埚也不适用于该生长环境<sup>[32]</sup>。目前, 常用碳化钽(TaC)坩埚在 SiC 衬底上进行 AlN 晶体的生长, 其可以耐高温, 耐 Al 蒸汽腐蚀, 不与碳硅元素形成熔融的共晶体。TaC 坩埚的制备有 2 种方法: 一是 Ta 坩埚在高纯氩气气氛下, 用石墨粉碳化, 将坩埚表面 Ta 转化成 TaC; 二是使用 TaC 粉末压制烧结成型。相较之下, 前者容易制备, 密封好, 更稳定, 但是容易出现裂纹。后者不易与 Al 蒸汽反应, 但更脆且密封性差。

尽管 4H/6H-SiC 与 AlN 的晶格失配度远小于蓝宝石与 AlN 的晶格失配度, 但是在晶体生长中, SiC 衬底中常见的基平面位错、刃型或螺旋位错、微管和小角度晶界等缺陷、籽晶分解后的 Si、C 杂质和热失配等因素仍然会影响 AlN 的生长质量, 这些因素限制了 AlN 在尺寸上发展, 最大直径在 15 mm<sup>[44]</sup>以内。除此之外, 还有热膨胀系数的不同、极性反转域和温梯大小也会影响晶体生长和晶体质量因素<sup>[45–46]</sup>。由于在 SiC 衬底上生长 AlN 晶体的成本高, 难度大, 且生长质量不如同质外延的 AlN 单晶质量高, 导致近些年相关研究报道减少。

#### 3.2 AlN/SiC 衬底生长 AlN 晶体

为了降低 SiC 衬底对外延 AlN 晶体质量的影响, 2001 年, Shi 等<sup>[47–49]</sup>和 Yamada 等<sup>[50]</sup>开展了初期形核和生长动力学研究, 经过表面预处理的 SiC 衬底能生长出晶体质量更好的 AlN 晶体。籽晶和晶体之间的晶格失配扩大了晶粒合并的距离。虽然这种现象在 AlN 横向过度生长的情况下得到缓解, 但是依然会延迟 AlN 层向二维生长模式的转变并导致缺陷产生。此时, Shi 等<sup>[47–48]</sup>探究了 2 种新路径来生长 AlN 晶体, 即通过 MOCVD 法在 SiC 衬底上外延出一层薄的 AlN 和不同极性的偏晶向 SiC 衬底为籽晶, 缓解了晶格失配对 PVT 法生长 AlN 晶体质量的影响。但是, 在 Anikin 等<sup>[51]</sup>实验中采用 MOCVD 法在 SiC 上沉积的 AlN/SiC 层容易脱落。

为了保护 SiC 衬底, Anikin 等<sup>[51]</sup>、Gu 等<sup>[46, 52–54]</sup>

和 Noveski 等<sup>[55]</sup>采用新的籽晶保护层,即用 AlN 和 SiC 混合粉末为原料或用 MOCVD 法,在 SiC 衬底上生长了 AlN/SiC 合金层,从而提供了更高的生长温度、生长速率和更好的晶体质量,降低应力。Edgar 团队早年在该路线上研究了应力分布<sup>[56]</sup>、湿化学刻蚀辨别极性面<sup>[57]</sup>和各种坍塌的持久性<sup>[58]</sup>,直到 2006 年, Lu 等<sup>[59]</sup>通过这种方法成功合成直径为 20 mm、厚度为 500~900  $\mu\text{m}$  AlN 单晶。SiC 衬底上的 MOCVD 外延层主要有 3 个作用: 1) 实现了 AlN 的连续形核,减少了生长晶体中的开裂; 2) 改变 AlN 的生长模式,使得 AlN 以阶梯流模式生长,利于单晶生长; 3) 保护籽晶,缓解了晶体生长过程中 SiC 衬底的分解<sup>[47]</sup>,减少 AlN 晶体中 C 和 Si 元素的非故意掺杂。

### 3.3 偏晶向 SiC 衬底生长 AlN 晶体

PVT 法 SiC 衬底外延生长 AlN 晶体,初期的研究热点主要在优化工艺和生长速率对晶体形核、初期形貌和晶体质量的影响上<sup>[60]</sup>。2007 年, Gu 等<sup>[53]</sup>证明了可以通过使用偏晶向 SiC 衬底来代替具有

MOCVD 层的 SiC 衬底,进而缩短了晶体生长的步骤,随之开启了偏晶向 SiC 生长 AlN 单晶的研究阶段。2008 年, Bickermann 等<sup>[61]</sup>优化热场,降低生长速率(约为 60  $\mu\text{m}/\text{h}$ ),在 SiC 衬底上得到了直径 1 in、位错密度为  $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$  的 AlN 单晶。Filip 等<sup>[62]</sup>研究指出在 SiC 衬底上生长高质量 AlN,外延 AlN 层的厚度要大于 1 mm。随着 AlN 沉积层的厚度增加,晶体的质量也随之提高<sup>[63-64]</sup>,最终得到只在背面有裂纹,而表面较完整的 AlN 单晶<sup>[65]</sup>(图 3a)。然后,以此异质外延生长的 AlN 为籽晶,进行同质生长质量更高的块状 AlN 单晶<sup>[66]</sup>(图 3b)。如图 3c 所示,绿色曲线中因 Si 元素引起的局部振动会在后期同质生长过程中消失,同时,  $E_2(\text{high})$  的半峰宽减小。这种方法生长的 AlN 晶体也明显改善晶体的紫外光透过率,晶体的禁带宽度由 3.0 eV 增大到 4.3 eV(图 3d)。

2008 年, Chemekova 等<sup>[67]</sup>在 2 in 的 6H-SiC 上长出来直径大约 40 mm 的单晶区域。2010 年, Nagai<sup>[16]</sup>

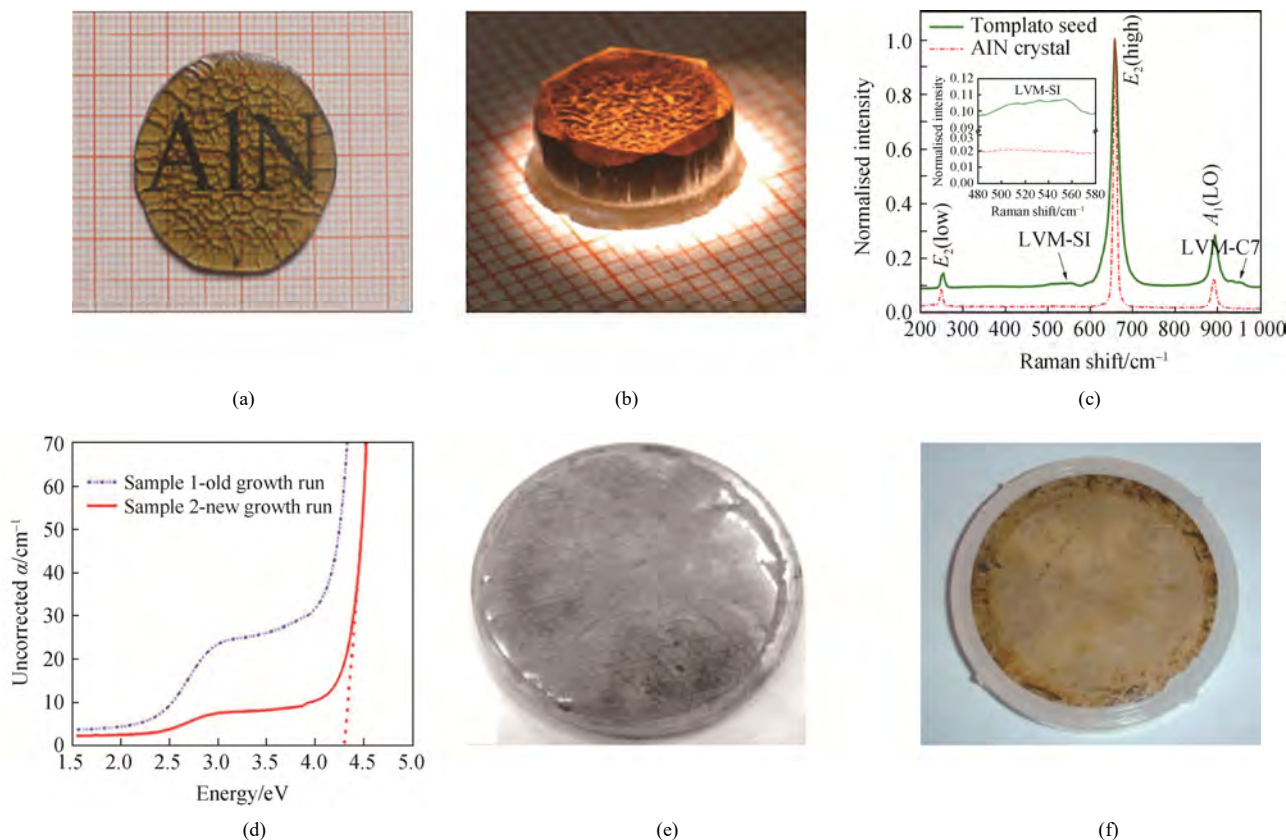


图 3 (a) SiC 上生长的 AlN 单晶<sup>[65]</sup>; (b) 由 SiC 生长的 AlN 衬底上同质单晶(直径约 11 mm)<sup>[66]</sup>; (c) 在 SiC 衬底上生长(绿色实线)和同质外延生长的 AlN 晶体(红色虚线)的 Raman 光谱<sup>[66]</sup>; (d) 异质外延和同质外延生长 AlN 的光学吸收光谱<sup>[66]</sup>; (e) SiC 衬底生长的直径 2 in AlN 晶体<sup>[68]</sup>; (f) 同质生长 2 in AlN 晶片(籽晶是在 SiC 衬底上获得的)<sup>[69]</sup>

Fig. 3 (a) Single crystal of AlN grown on SiC<sup>[65]</sup>; (b) Homogeneous single crystal (about 11 mm in diameter) on AlN substrate Grown from SiC<sup>[66]</sup>; (c) Raman spectra of AlN crystals grown on SiC substrates (solid green lines) and homogeneous epitaxy (dashed red lines)<sup>[66]</sup>; (d) Optical absorption spectra of heteroepitaxy and homoepitaxy grown AlN<sup>[66]</sup>; (e) 2 in diameter AlN crystals grown on SiC substrate<sup>[68]</sup>; (f) Homogeneous growth of 2 in AlN wafer (seed crystal is grown on SiC substrate)<sup>[69]</sup>

在(0001) 6H-SiC 生长出来的直径为 45 mm、厚度为 10 mm 的 AlN 晶体。到目前为止, 在 SiC 衬底上已经实现了 2 in 的 AlN 单晶生长(图 3e)<sup>[68]</sup>, 并将此 AlN 单晶从 SiC 衬底上分离, 作为籽晶进行同质外延, 生长出质量更高的 2 in 的 AlN 单晶<sup>[69]</sup>, 如图 3f 所示。

这种方法得到的 AlN 晶体质量与籽晶的极性和偏离 *c* 轴(0001)面的角度有着密切关系。2012 年, Hartmann 等<sup>[21]</sup>研究在 C 极性面和 Si 极性面 SiC 衬底的 AlN 生长模式不同, 其主要原因是在 AlN 源中加热过程中形成的  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  对碳化硅的各向异性氧化<sup>[70]</sup>, 导致 2 种极性面的蒸发速率不同。AlN 直接在 SiC 衬底上生长时, 初期成核后会以三维岛状存在。这是由于两者之间的晶格失配(小于 1.3%), 三维岛状的形成是能量最低的选择, 且三维岛状可以使界面处 AlN 弹性松弛。然后, 由于  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  对碳化硅的各向异性氧化, 使得 AlN 晶体在 SiC 氧化速率最快的 C 极性面上以连续生长的形式生长(图 4a), 且没有小角度晶界; 而 Si 极性面的氧化速率最慢, 在其它方向被刻蚀、蒸发掉之后, Si 极性面仍存在, 使得 SiC 表面存在金字塔型的小丘, AlN 在其顶部形核生长(图 4b), 每个岛相对于衬底可能有不同的旋转方位。当 AlN 岛合并成 1 个封闭的层时, 这导致小角度晶界和生长小岛合并处螺旋位错的形成, 这与 Heimann 等<sup>[71]</sup>的研究基本一致。

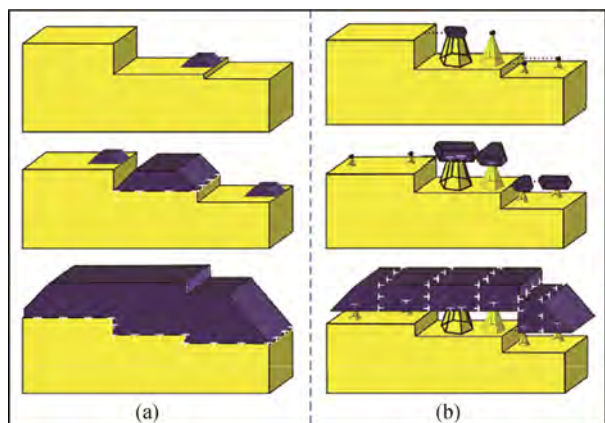


图 4 (a) C 面初始生长模型; (b) Si 面初始生长模型<sup>[21]</sup>

Fig. 4 (a) Initial growth model for the C-polar growth; (b) Initial growth model for the Si-polar growth<sup>[21]</sup>

另外, Epelbaum 等<sup>[72]</sup>指出, AlN 晶体在 SiC 衬底的(11 $\bar{2}$ 0)面以阶梯流模式生长, 且比(0001)面 SiC 衬底上生长的 AlN 单晶质量高, 但是(11 $\bar{2}$ 0)面上的生长速率慢。2005 年, Dalmau 等<sup>[73–74]</sup>发现在相同的 Si 极性面的情况下, 正晶向 SiC 衬底生长的 AlN 表面存在的极性反转域(IDs), 而偏晶向 SiC 上生长

并没有这种情况。通常极性反转域会贯穿较薄的 AlN 晶体, IDS 的存在降低了晶片的质量和可用面积。Gu<sup>[75]</sup>也证明了不同偏晶角度的 SiC 衬底生长的表面中, 由于正晶向(0001)SiC 表面容易粗糙, 形成六边形小岛并不适合用来生长 AlN。

2011 年, 德国 Sumathi 等<sup>[76]</sup>优化工艺后以极低的生长速率(25  $\mu\text{m}/\text{h}$ )在 *c* 轴 Si 极性面 6H-SiC 衬底上成功生长出来直径为 25 mm、厚度为 3 mm 的 AlN 单晶(图 5a), 图 5b 为 AlN/SiC 界面的横截面视图。2013 年, 该团队研究了不同晶型(4H/6H)和不同偏晶角度[偏离(0001)面的 0°、2°、4°]的 SiC 衬底制备无裂纹、大面积、独立 AlN 晶片, 获得了直径为 28 mm 的(0001) AlN 晶片<sup>[77]</sup>, 晶体表面有比较明显的阶梯流生长的特征(图 5c), 并且在光学显微镜下可以观察到平面上有单一的成核中心(图 5d), 也表现出带有螺旋台阶的六角形形态。如图 5e~图 5f 所示, 生长出来晶体对称(002)摇摆曲线的半峰宽通常在 100 arcsrc 左右, 表明相邻亚晶粒的晶体倾斜分布均匀; 而非对称(103)摇摆曲线的半峰宽大约在 200 arcsec, 亚晶粒之间出现了扭转, 这表明相对于螺旋位错, 因扭曲造成非对称平面的边缘型位错占主导地位。根据已经报道出来的研究<sup>[77–79]</sup>, 总结得出在 SiC 衬底的(0001)面(即 *c* 面)不同偏角条件下 AlN 生长模式不同: 1) 在(0001)面偏 0° SiC 衬底上, AlN 容易多点成核, 然后在螺旋位错主导下, 以三维岛状模式生长; 2) 在(0001)面偏 2° SiC 衬底上, AlN 主要是单点成核, 但以螺旋位错主导生长; 3) 在(0001)面偏 4° 和 8° 的 SiC 衬底上形成单个成核点, 并且以连续均匀的阶梯流生长。

2009 年, 日本 Kamata<sup>[80]</sup>为了研究铝蒸汽过饱和度和对 AlN 晶体生长的影响, 设计了 1 种开放式的晶体生长炉(图 6)。通过精确控制铝蒸汽的过饱和度和, 在 6H-SiC 衬底上获得了尺寸为 10 mm×10 mm、厚度 1 mm 的透明 AlN 单晶。该实验证实了结晶的质量和形态取决于铝的过饱和度, 但过饱和度对生长速率的影响很小。在对比偏晶向和正晶向 SiC 衬底上的生长时, 在偏晶向 SiC 衬底上获得了质量更好的 AlN 晶体质量。

国内研究异质外延生长 AlN 单晶的单位主要有山东大学<sup>[8, 20]</sup>、中电 46 所<sup>[81–84]</sup>和中科院物理所<sup>[85–86]</sup>。2013 年, 中电 46 所<sup>[81–82]</sup>在自制的 5.1 cm 半绝缘正晶向 6H-SiC 和[0001]偏 8°晶向 6H-SiC 上成功外延了直径 42 mm、厚度 320  $\mu\text{m}$  的 AlN 单晶层, (0002)面 X 射线摇摆曲线半高宽为 76 arcsec。中科院物理

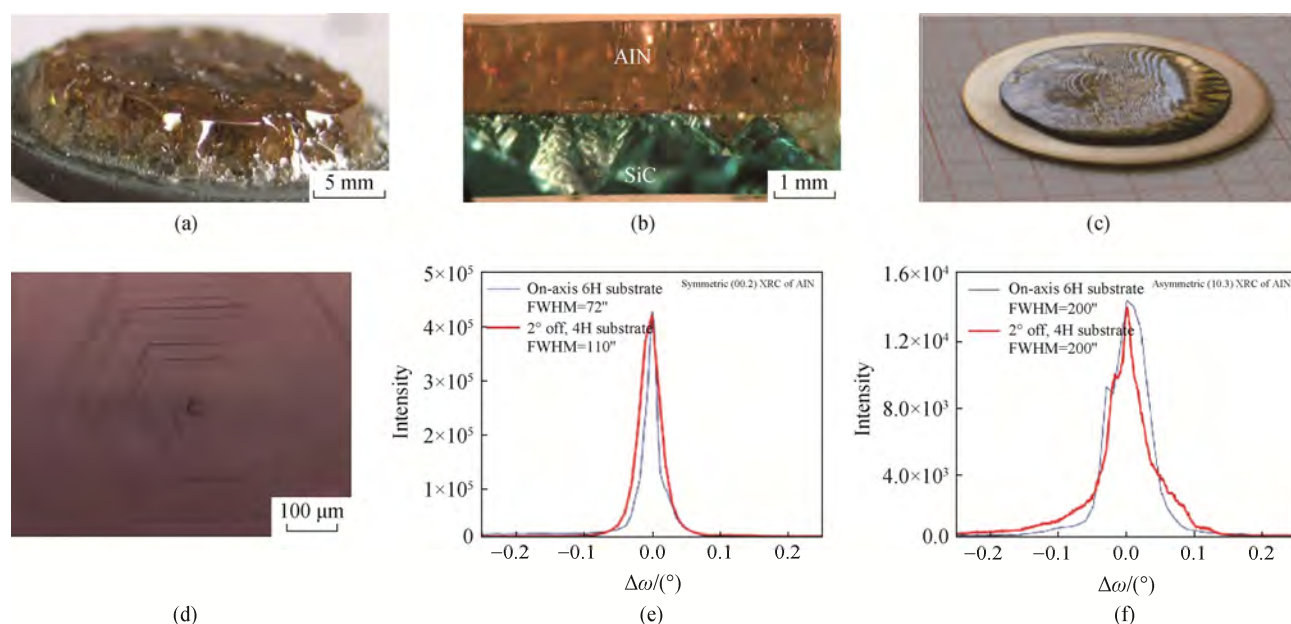


图 5 (a) 6H-SiC 上生长厚度为 3 mm 的 AlN 单晶; (b) AlN/SiC 界面的横截面<sup>[76]</sup>; (c) 直径为 28 mm, 厚度为 1.5 mm 的 AlN 单晶; (d) 晶面的单个成核中心; 在不同 SiC 上生长的 AlN 单晶的(e) (002)和(f) (103) X 射线衍射摇摆曲线<sup>[77]</sup>

Fig. 5 (a) AlN single crystal with thickness of 3 mm grown on 6H-SiC; (b) Cross-sectional view of AlN/SiC interface<sup>[76]</sup>; (c) AlN single crystal with diameter of 28 mm and thickness of 1.5 mm; (d) A single nucleation center of the crystal plane; X-ray diffraction rocking curves of AlN single crystals grown on different SiC (e) (002) and (f) (103) reflection<sup>[77]</sup>

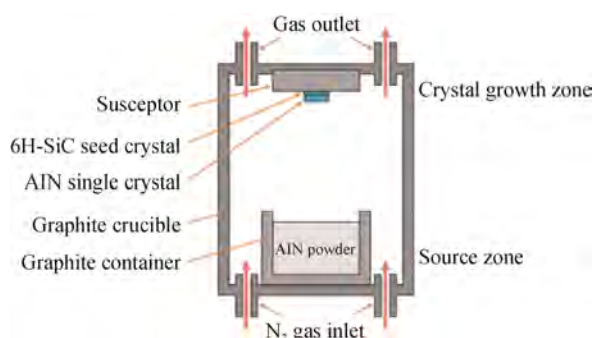


图 6 PVT 法开放式坩埚生长 AlN 示意图<sup>[80]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of AlN grown in open crucible by PVT method<sup>[80]</sup>

所胡伟杰<sup>[85]</sup>探究了 C 极性面偏 4°、Si 极性面偏 0°、4°和 8°的 6H-SiC 衬底,在 1 770 °C、1 840 °C、1 920 °C 和 1 980 °C 下的生长形貌、质量和机理,在最优化的条件下基于 2 in SiC 籽晶生长出直径 50 mm 的 AlN 晶体,其(002)面摇摆曲线半峰宽为 104 arcsec。随着生长温度升高, SiC 衬底上生长的 AlN 晶粒增大,且呈现相互连接的趋势。2021 年,王国栋<sup>[20]</sup>探究了 Si 极性面 AlN 晶体生长机理(图 7a),对 AlN/SiC 横截面进行了 EBSD 测试(图 7b),确定了 AlN 晶体在 6H-SiC 衬底上生长的晶体取向关系 $[0001]_{\text{AlN}}//[0001]_{6\text{H-SiC}}$ 和 $[10-10]_{\text{AlN}}/[10-10]_{6\text{H-SiC}}$ ,建立了生长模式的分子模型(图 7c),这也解释了在 Si 面 SiC 衬底上生长 AlN 晶体的表面是 Al 极性面的现象。在优

化工艺的条件下,获得了厚度为 500 μm、直径为 2 in 的 AlN 晶体。

### 3.4 SiC 衬底上生长 AlN 单晶面临挑战

虽然 PVT 法异质外延生长 AlN 单晶的研究方法经过了 20 多年的发展,但是仍然存在许多科学和技术上的挑战,如高位错密度、三维多源成核、裂纹多、低角度晶界的存在、非故意掺杂的杂质、孔洞的形成和低生长速率<sup>[87]</sup>。

高位错密度主要是由于衬底与晶体之间的晶格失配和衬底本身缺陷造成的。在晶体生长过程中,衬底中的位错会传递到生长的晶体中,低位错密度的 SiC 衬底有利于高质量 AlN 晶体的生长。裂纹是在晶体冷却到室温过程中,由于 SiC 衬底和 AlN 晶体的热膨胀系数导致 AlN 受到更大的应力而导致的,这种开裂是不可避免的。Argunova 等<sup>[88]</sup>对 AlN/SiC 双层体系残余热弹性应力的计算表明,当外延 AlN 层的厚度至少是衬底厚度 15 倍时,才能有效抑制裂纹的形成。众所周知,由于 Al 与 O 的强结合能,氮化铝表面存在少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,对晶体生长的初始形核阶段产生影响,因此,不管是同质外延还是异质外延都要面临氧碳杂质污染的问题。晶体中的非故意掺杂的杂质主要来源于原料中本身的氧和衬底分解之后的硅碳元素。为避免杂质对初始形核生长阶段的影响,研究者们常采用反转温场

的方法, 来保证初始生长界面的不受干扰。虽然 AlN 生长实验中常用 TaC 坩埚, 但是晶体中并没有太多的 Ta 元素(<100 ppm)和额外的 C 杂质<sup>[89]</sup>, 这说明碳化钽坩埚耐腐蚀和耐高温性能比较高。异质外延生长

通常在低温下进行, 这样可以抑制微管的传播和籽晶的分解, 这导致了异质外延生长速率比同质外延低 1 个数量级。另外, SiC 衬底的边缘分解除了引入杂质之外, 还会缩小籽晶尺寸, 降低了籽晶利用率。

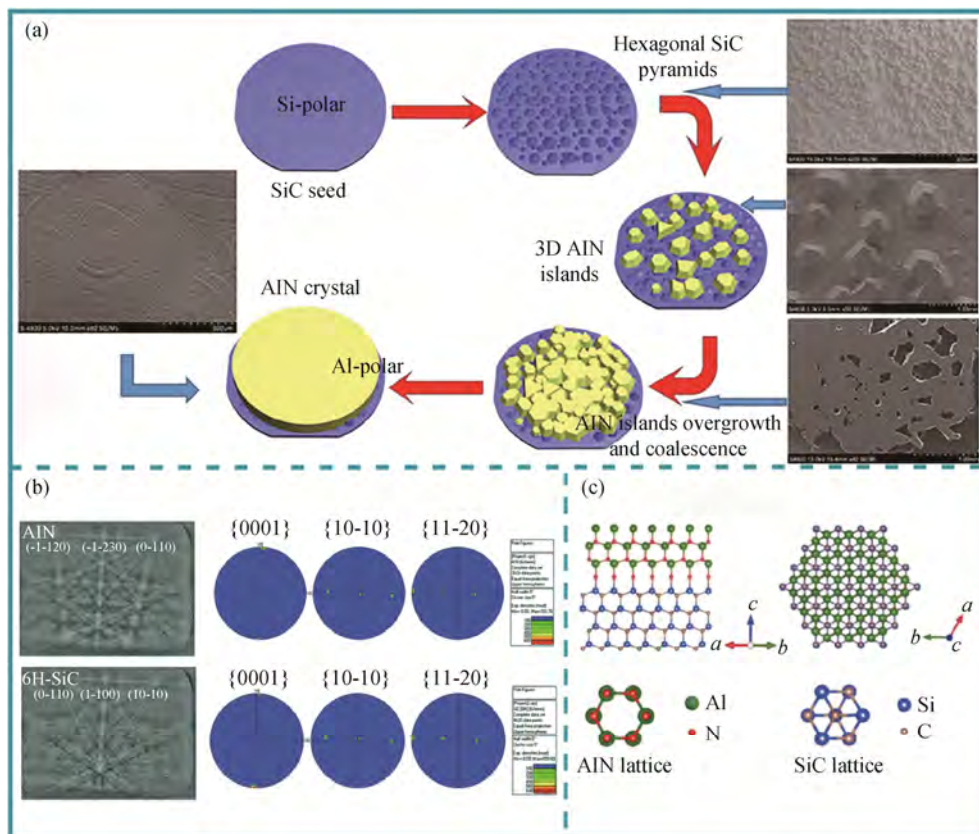


图 7 (a) SiC 衬底 Si 极性面生长 AlN 晶体的生长机理示意图; (b) AlN/SiC 横截面的 EBSD 测试结果; (c) Si 极性面分子模型, 截面图(左)和俯视图(右)<sup>[20]</sup>

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the growth mechanism of AlN crystal grown on Si-polar surface of SiC substrate; (b) EBSD results of the cross-section of AlN/SiC; (c) Molecular model of the Si-polar surface, cross-section (left) and top view (right)<sup>[20]</sup>

面对 AlN 单晶尺寸小的现实问题, PVT 法生长 AlN 单晶过程中, 常以氮化铝单晶衬底为籽晶进行高质量大体块的同质生长, 生长速度快, 可满足批量生产的要求, 但是同质外延扩径速度慢, 成本高。另外, 以(0001)面 AlN 衬底生长, AlN 晶体会出现直径缩小的现象, 这与扩径相矛盾。针对晶体扩径生长实验, 目前可用 4、6 in 的碳化硅为籽晶进行异质外延生长, 异质外延生长的氮化铝或氮化铝单晶作为籽晶进一步生长块状氮化铝晶体, 为生产大尺寸的单晶氮化铝晶片提供了一种有效的方法。因此, 碳化硅衬底上外延的氮化铝晶体质量和外延技术成为下一步的研究重点。针对碳化硅衬底的蒸发分解, 文献[85]提出了 2 个阶段生长的策略<sup>[88]</sup>, 即为低温生长阶段(1 750~1 850 °C)和高温生长阶段(1 950~2 030 °C), 低温生长的目的是先在籽晶上外延层薄的 AlN 层, 保护籽晶, 降低分解; 美国团

队通过 MOCVD 法在 SiC 衬底上沉积缓冲层, 实现了无裂纹氮化铝单晶的生长, 这也证实了, 经过工艺优化和迭代生长, 在大尺寸高质量 SiC 衬底上生长 4 in AlN 单晶, 进而实现块状 4 in 的 AlN 单晶生长成为一种可能。2022 年, 10 月 4 号, Hexa Tech 公司宣布了该公司将加速直径为 100 mm AlN 单晶衬底产品开发计划<sup>[90]</sup>。

## 4 结语与展望

AlN 作为性能优异的超宽禁带半导体, 可制作耐高温、耐辐射和高频高压的功率器件和光电器件, 在国防科技和民生领域有着巨大的潜力。以 AlN 为衬底制成的半导体固态发光二极管, 具有无毒、发光效率高、可靠性高和尺寸小等优点, 可以在短时间内完成杀菌消毒, 其发出的 200~222 nm 的紫外光可以有效的破坏微生物体中的核酸, 起到杀菌消

毒作用,但不会损害皮肤等组织中的细胞。2021 年,Hexa Tech 公司公布了 AlN 晶片目前已知最低的深紫外吸收,在 265 nm 处低于  $12\text{ cm}^{-1}$  的吸收系数数值<sup>[91]</sup>。AlN 单晶还可以制作低损耗抗辐射的高功率射频器件,在国防领域具有重要的应用前景。

目前,AlN 主要面临的问题是尺寸小,生长成本高。PVT 法生长 AlN 单晶,经过热场设计优化、工艺优化和晶体生长迭代之后,有望实现大尺寸(4 in)或 6 in)、高的生长速度(约为 1 mm/h)、低的紫外吸收系数(小于  $10\text{ cm}^{-1}$ @265 nm)、低缺陷密度(小于  $10^4\text{ cm}^{-2}$ )、低应力分布的 AlN 单晶生长,获得大尺寸 AlN 单晶衬底,从而实现高温、高频电力器件和紫外/深紫外光电探测器等先进器件的制备。

本文介绍了 PVT 法异质外延生长 AlN 单晶的原理,并综述近 20 年来的研究进展,简述了异质外延面临的挑战。已经商业化生产的新一代半导体材料(如 GaN 和 SiC)已经融入日常生活,在新能源汽车、5G 通讯和航天领域都有它们带来的革新。同时,SiC 的发展为生长大尺寸 AlN 单晶提供了机会。两者都是由 PVT 法生长,且 SiC 与 AlN 晶格失配和热失配较小,已经实现 6、8 in 的 SiC 衬底商业化生产,为 AlN 快速突破尺寸小的问题提供了新思路,有望早日实现 3、4 in AlN 单晶的生长。尽管国内进入 AlN 单晶生长技术与研究的赛道晚,但是中国已经有多家研究机构和单位投入到生长 AlN 单晶的技术和科学研究中,并取得了一定的成果。

#### 参考文献:

- [1] TOYODA GOSEI Co., Ltd. Toyoda Gosei Succeeds in Making Larger GaN Substrates for Next-Generation Power Devices[EB/OL]. (2022-03-15). [2022-10-30]. <https://www.toyoda-gosei.com/news/detail/?id=306>.
- [2] 沈波,唐宁,杨学林,等. GaN 基半导体异质结构的外延生长、物性研究和器件应用[J]. 物理学进展, 2017, 37(3): 81–97.  
SHEN Bo, TANG Ning, YANG Xuelin, et al. Prog Phys, 2017, 37(3): 81–97.
- [3] 高雅丽. 氮化镓衬底晶片实现“中国造”[N]. 中国科学报, 2018–01–29(006).  
GAO Yali. China Sci Daily (in Chinese), 2018–01–29(006).
- [4] DALMAU R, BRITT J, FANG H, et al. X-ray topography characterization of large diameter AlN single crystal substrates[J]. Mater Sci Forum, 2020, 1004: 63–68.
- [5] MOKHOV E N, ARGUNOVA T S, JE J H, et al. Freestanding single crystal AlN layers grown using the SiC substrate evaporation method[J]. CrystEngComm, 2017, 19(23): 3192–3197.
- [6] SUMATHI R R, GILLE P. Role of SiC substrate polarity on the growth and properties of bulk AlN single crystals[J]. J Mater Sci-Mater Electron, 2014, 25(9): 3733–3741.
- [7] WANG Q, LEI D, HE G, et al. Characterization of 60 mm AlN single crystal wafers grown by the physical vapor transport method[J]. Phys Status Solidi (A), 2019, 216(16): 1900118.
- [8] WANG G, ZHANG L, WANG Y, et al. Effect of temperature gradient on AlN crystal growth by PVT method[J]. Cryst Growth Des, 2019, 19, 6736–6742.
- [9] HARTMANN C, WOLLWEBER J, DITTMAR A, et al. Preparation of bulk AlN seeds by spontaneous nucleation of freestanding crystals[J]. Jpn J Appl Phys, 2013, 52(8S): 08JA06.
- [10] 贺广东, 王琦琨, 雷丹, 等. 物理气相传输法生长 1 英寸 AlN 单晶及其表征分析[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(9): 1604–1607.  
HE Guangdong, WANG Qikun, LEI Dan, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2019, 48(9): 1604–1607.
- [11] LU P, COLLAZO R, DALMAU R F, et al. Seeded growth of AlN bulk crystals in *m*- and *c*-orientation[J]. J Cryst Growth, 2009, 312(1): 58–63.
- [12] BONDOKOV R T, MUELLER S G, MORGAN K E, et al. Large-area AlN substrates for electronic applications: An industrial perspective[J]. J Cryst Growth, 2008, 310(17): 4020–4026.
- [13] RAGHOTHAMACHAR B, DUDLEY M, ROJO J C, et al. X-ray characterization of bulk AlN single crystals grown by the sublimation technique[J]. J Cryst Growth, 2003, 250(1–2): 244–250.
- [14] HEIMANN P, EPELBAUM B M, BICKERMANN M, et al. The initial growth stage in PVT growth of aluminum nitride[J]. Phys Status Solidi C, 2006, 3(6): 1575–1578.
- [15] BESHKOVA M, ZAKHARIEV Z, BIRCH J, et al. Sublimation epitaxy of AlN layers on 4H-SiC depending on the type of crucible. J Mater Sci-Mater Electron, 2003, 14(10): 767–768.
- [16] NAGAI I, KATO T, MIURA T, et al. AlN bulk single crystal growth on 6H-SiC substrates by sublimation method[J]. J Cryst Growth, 2010, 312(19): 2699–2704.
- [17] KINOSHITA T, YANAGI H, INOUE S. Polarity control of AlN layers grown on sapphire substrates by oxygen doping during AlN nucleation[J]. J Cryst Growth, 2014, 386: 76–79.
- [18] VAN VECHTEN J A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. III. Pressure–temperature phase diagrams, heats of mixing, and distribution coefficients[J]. Phys Rev B, 1973, 7(4): 1479.
- [19] MORKOÇ H. Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth[M]. John Wiley & Sons, 2009.
- [20] 王国栋. PVT 法生长 AlN 晶体及其性质研究[D]. 山东大学, 2020.  
WANG Guodong. Study on growth and properties of AlN crystal by PVT (in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong University, 2020.
- [21] HARTMANN C, ALBRECHT M, WOLLWEBER J, et al. SiC seed polarity-dependent bulk AlN growth under the influence of residual oxygen[J]. J Cryst Growth, 2012, 344(1): 19–26.
- [22] HARRIS G L. Properties of silicon carbide[M]. London: The Institution of Electrical Engineers, 1995.
- [23] CASADY J B, JOHNSON R W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review[J]. Solid-State Electron, 1996, 39(10): 1409–1422.
- [24] LI Z, BRADT R C. Thermal expansion of the hexagonal (4H) polytype of SiC[J]. J Appl Phys, 1986, 60(2): 612–614.
- [25] LIU L, EDGAR J H. Substrates for gallium nitride epitaxy[J]. Mater Sci Eng R Rep, 2002, 37(3): 61–127.
- [26] HERRO Z G, ZHUANG D, SCHLESSER R, et al. Growth of AlN single crystalline boules[J]. J Cryst Growth, 2010, 312(18): 2519–2521.
- [27] GONG X, XU K, HUANG J, et al. Evolution of the surface morphology of AlN epitaxial film by HVPE[J]. J Cryst Growth, 2015,

- 409: 100–104.
- [28] SAHAR M M, HASSAN Z, NG S S, et al. An insight into growth transition in AlN epitaxial films produced by metal–organic chemical vapour deposition at different growth temperatures[J]. *Superlattices Microstruct*, 2022, 161: 107095.
- [29] YONEMURA M, KAMEI K, MUNETO S. Precipitation of single crystalline AlN from Cu–Al–Ti solution under nitrogen atmosphere[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2005, 16(4): 197–201.
- [30] RIZZI A, LANTIER R, MONTI F, et al. AlN and GaN epitaxial heterojunctions on 6H-SiC (0001): valence band offsets and polarization fields[J]. *J Vac Sci Technol B*, 1999, 17(4): 1674–1681.
- [31] FIGUEROA U, SALAS O, OSEGUERA J. Production of AlN films: ion nitriding versus PVD coating[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 469: 295–303.
- [32] MAKAROV Y N, AVDEEV O V, BARASH I S, et al. Experimental and theoretical analysis of sublimation growth of AlN bulk crystals[J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310(5): 881–886.
- [33] HERRO Z G, ZHUANG D, SCHLESSER R, et al. Seeded growth of AlN on N-and Al-polar <0001> AlN seeds by physical vapor transport[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 286(2): 205–208.
- [34] FU D, LEI D, LI Z, et al. Toward  $\phi 56$  mm Al-polar AlN single crystals grown by the homoepitaxial PVT method[J]. *Cryst Growth Des*, 2022, 22(5): 3462–3470.
- [35] EPELBAUM B M, BICKERMANN M, NAGATA S, et al. Similarities and differences in sublimation growth of SiC and AlN[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 305(2): 317–325.
- [36] EHRENTAUT D, SITAR Z. Advances in bulk crystal growth of AlN and GaN[J]. *MRS Bull*, 2009, 34(4): 259–265.
- [37] HARTMANN C, DITTMAR A, WOLLWEBER J, et al. Bulk AlN growth by physical vapour transport[J]. *Semicond Sci Technol*, 2014, 29(8): 084002.
- [38] SLACK G A, MCNELLY T F. Growth of high purity AlN crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1976, 34(2): 263–279.
- [39] SLACK G A, MCNELLY T F. AlN single crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1977, 42: 560–563.
- [40] BALKAS C M, SITAR Z, ZHELEVA T, et al. Sublimation growth and characterization of bulk aluminum nitride single crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1997, 179(3–4): 363–370.
- [41] KARPOV S Y, ZIMINA D V, MAKAROV Y N, et al. Sublimation growth of AlN in vacuum and in a gas atmosphere[J]. *Phys Status Solidi A*, 1999, 176(1): 435–438.
- [42] SEGAL A S, KARPOV S Y, MAKAROV Y N, et al. On mechanisms of sublimation growth of AlN bulk crystals[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 211(1–4): 68–72.
- [43] LIU L, EDGAR J H. Transport effects in the sublimation growth of aluminum nitride[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 220(3): 243–253.
- [44] SCHOWALTER L J, SHUSTERMAN Y, WANG R, et al. Epitaxial growth of AlN and  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  layers on aluminum nitride substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(8): 985–987.
- [45] RAGHOTHAMACHAR B, DUDLEY M, DALMAU R, et al. Synchrotron white beam X-ray topography (SWBXT) and high resolution triple axis diffraction studies on AlN layers grown on 4H- and 6H-SiC seeds[J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2005, 831: 447–452.
- [46] GU Z, EDGAR J H, RAGHOTHAMACHAR B, et al. The effect of aluminum nitride–silicon carbide alloy buffer layers on the sublimation growth of aluminum nitride on SiC (0001) substrates[C]//*Mater Sci Forum*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland: 2006, 527: 1497–1500.
- [47] SHI Y, LIU B, LIU L, et al. New technique for sublimation growth of AlN single crystals[J]. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2001, 6: 5.
- [48] SHI Y, LIU B, LIU L, et al. Initial nucleation study and new technique for sublimation growth of AlN on SiC substrate[J]. *Phys Status Solidi A*, 2001, 188(2): 757–762.
- [49] SHI Y, XIE Z Y, LIU L H, et al. Influence of buffer layer and 6H-SiC substrate polarity on the nucleation of AlN grown by the sublimation sandwich technique[J]. *J Cryst Growth*, 2001, 233(1): 177–186.
- [50] YAMADA S, KATO J, TANAKA S, et al. Nucleation and growth kinetics of AlN films on atomically smooth 6H-SiC (0001) surfaces[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(23): 3612–3614.
- [51] ANIKIN M, CHAUSSENDE D, PERNOT E, et al. Growth of AlN and AlN–SiC solid solution by sublimation method[C]//*Mater Sci Forum*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland: 2006, 527: 1501–1504.
- [52] GU Z, DU L, EDGAR J H, et al. Aluminum nitride–silicon carbide alloy crystals grown on SiC substrates by sublimation[J]. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2005: 10.
- [53] GU Z, EDGAR J H, RAGHOTHAMACHAR B, et al. Sublimation growth of aluminum nitride on silicon carbide substrate with aluminum nitride–silicon carbide alloy transition layer[J]. *J Mater Res*, 2007, 22(3): 675–680.
- [54] EDGAR J H, GU Z, GU L, et al. Interface properties of an  $\text{AlN}/(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}/4\text{H-SiC}$  heterostructure[J]. *Phys Status Solidi A*, 2006, 203(15): 3720–3725.
- [55] NOVESKI V, SCHLESSER R, MAHAJAN S, et al. Growth of AlN crystals on AlN/SiC seeds by AlN powder sublimation in nitrogen atmosphere[J]. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2004: 9.
- [56] EDGAR J H, LIU L, LIU B, et al. Bulk AlN crystal growth: self-seeding and seeding on 6H-SiC substrates[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 246(3–4): 187–193.
- [57] ZHUANG D, EDGAR J H, LIU L, et al. Wet chemical etching of AlN single crystals[J]. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2002: 7.
- [58] LIU B, EDGAR J H, GU Z, et al. The durability of various crucible materials for aluminum nitride crystal growth by sublimation[J]. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2004: 9.
- [59] LU P, EDGAR J H, CAO C, et al. Bulk AlN crystal growth on SiC seeds and defects study[J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2006: 955.
- [60] SUMATHI R R, BARZ R U, STRAUBINGER T, et al. Structural and surface topography analysis of AlN single crystals grown on 6H-SiC substrates[J]. *J Cryst Growth*, 2012, 360: 193–196.
- [61] BICKERMANN M, EPELBAUM B M, FILIP O, et al. Structural properties of aluminum nitride bulk single crystals grown by PVT[J]. *Phys Status Solidi C*, 2008, 5(6): 1502–1504.
- [62] FILIP O, EPELBAUM B M, BICKERMANN M, et al. Seeded growth of AlN on (0001)-plane 6H-SiC substrates[C]//*Mater Sci Forum*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland: 2009, 615: 983–986.
- [63] SUMATHI R R, BARZ R U, GIGLER A M, et al. Growth of AlN bulk single crystals on 4H-SiC substrates and analyses of their structural quality and growth mode evolution[J]. *Phys Status Solidi A*, 2012, 209(3): 415–418.
- [64] LU P, EDGAR J H, CAO C, et al. Seeded growth of AlN on SiC substrates and defect characterization[J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310(10): 2464–2470.
- [65] SUMATHI R R, GILLE P. Development and progress in bulk c-plane AlN single-crystalline template growth for large-area native seeds[J].

- Jpn J Appl Phys, 2013, 52(8S): 08JA02.
- [66] KRISHNAN SUMATHI R. Native seeding and silicon doping in bulk growth of AlN single crystals by PVT method[J]. Phys Status Solidi C, 2014, 11(3-4): 545-548.
- [67] CHEMEKOVA T Y, AVDEEV O V, BARASH I S, et al. Sublimation growth of 2 inch diameter bulk AlN crystals[J]. Phys Status Solidi C, 2008, 5(6): 1612-1614.
- [68] MOKHOV E N, WOLFSON A A. Growth of AlN and GaN crystals by sublimation[J]. Single Cryst Electron Mater, 2019: 401-445.
- [69] AVDEEV O V, CHEMEKOVA T Y, HELAVA H, et al. Manufacturing of bulk AlN substrates[M]//Crystal Growth Technology: Semiconductors and Dielectrics. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010: 121-135.
- [70] CHRISTIANSEN K, CHRISTIANSEN S, ALBRECHT M, et al. Anisotropic oxidation of silicon carbide[J]. Diam Relat Mater, 1997, 6(10): 1467-1471.
- [71] HEIMANN P, PFEIFFER C, BICKERMANN M, et al. Initial growth stage in PVT growth of AlN on SiC substrates: Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Phys Status Solidi C, 2007, 4(7): 2223-2226.
- [72] EPELBAUM B M, BICKERMANN M, WINNACKER A. Seeded PVT growth of aluminum nitride on silicon carbide[C]//Mater Sci Forum. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland: 2003, 433: 983-986.
- [73] DALMAU R, SCHLESSER R, SITAR Z. Polarity and morphology in seeded growth of bulk AlN on SiC[J]. Phys Status Solidi C, 2005, 2(7): 2036-2039.
- [74] DALMAU R, SCHLESSER R, RODRIGUEZ B J, et al. AlN bulk crystals grown on SiC seeds[J]. J Cryst Growth, 2005, 281(1): 68-74.
- [75] GU Z, DU L, EDGAR J H, et al. Aluminum nitride-silicon carbide alloy crystals grown on SiC substrates by sublimation[J]. MRS Internet J Nitride Semicond Res, 2005: 10.
- [76] SUMATHI R R, BARZ R U, GILLE P, et al. Influence of interface formation on the structural quality of AlN single crystals grown by sublimation method[J]. Phys Status Solidi C, 2011, 8(7-8): 2107-2109.
- [77] SUMATHI R R. Bulk AlN single crystal growth on foreign substrate and preparation of free-standing native seeds[J]. CrystEngComm, 2013, 15(12): 2232-2240.
- [78] YAZDI G R, SYVÄJÄRVI M, YAKIMOVA R. Growth and morphology of AlN crystals[J]. Phys Scr, 2006, 2006(T126): 127.
- [79] LU P, EDGAR J H, LEE R G, et al. Nucleation of AlN on SiC substrates by seeded sublimation growth[J]. J Cryst Growth, 2007, 300(2): 336-342.
- [80] KAMATA H, NAOE K, SANADA K, et al. Single-crystal growth of aluminum nitride on 6H-SiC substrates by an open-system sublimation method[J]. J Cryst Growth, 2009, 311(5): 1291-1295.
- [81] 齐海涛, 洪颖, 王香泉, 等. 物理气相传输法制备大面积 AlN 单晶[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(6): 803-807.
- QI Haitao, HONG Ying, WANG Xiangquan, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(6): 803-807.
- [82] 齐海涛, 王利杰, 洪颖, 等. 偏晶向 SiC 籽晶上生长的 AlN 单晶[J]. 半导体技术, 2013, 38(6): 469-473.
- QI Haitao, WANG Lijie, HONG Ying, et al. Semicond Technol (in Chinese), 2013, 38(6): 469-473.
- [83] 张丽, 齐海涛, 程红娟, 等. SiC 籽晶上生长 AlN 单晶的杂质组成及处理[J]. 硅酸盐学报, 2019(1): 27-32.
- ZHANG Li, QI Haitao, CHENG Hong, et al. J Chin Ceram Soc, 2019(1): 27-32.
- [84] ZHANG L, QI H, CHENG H, et al. Preparation and characterization of AlN seeds for homogeneous growth[J]. J Semicond, 2019, 40(10): 102801.
- [85] 胡伟杰. 物理气相传输法生长氮化铝晶体的研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2020.
- HU Weijie. Studies of aluminum nitride crystals grown by physical vapor transport method (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences), 2020.
- [86] ZUO S, CHEN X, JIANG L, et al. Crystal growth of AlN: effect of SiC substrate[J]. Mater Sci Semicond Process, 2012, 15(4): 401-405.
- [87] SUMATHI R R. Status and challenges in hetero-epitaxial growth approach for large diameter AlN single crystalline substrates[J]. ECS J Solid State Sci Technol, 2021, 10(3): 035001.
- [88] ARGUNOVA T S, GUTKIN M Y, MOKHOV E N, et al. Prevention of AlN crystal from cracking on SiC substrates by evaporation of the substrates[J]. Phys Solid State, 2015, 57(12): 2473-2478.
- [89] MOKHOV E N, AVDEEV O V, BARASH I S, et al. Sublimation growth of AlN bulk crystals in Ta crucibles[J]. J Cryst Growth, 2005, 281(1): 93-100.
- [90] HEXATECH, INC. HexaTech Investment Accelerates 100 mm Diameter Aluminum Nitride Substrate Program[EB/OL]. (2022-10-04). [2022-10-30]. <https://www.hexatechinc.com/news-events.html>.
- [91] HEXATECH, INC. HexaTech Demonstrates 2-Inch Aluminum Nitride Substrate with Absorption of 12 cm<sup>-1</sup> at 265 nm[EB/OL]. (2021-01-19). [2022-10-30]. <https://www.hexatechinc.com/newsevents.html>.