

新型 GaN 与 ZnO 衬底 ScAlMgO₄ 晶体的研究进展

张超逸¹, 唐慧丽¹, 李宪珂¹, 王庆国¹, 罗平¹, 吴锋¹,
张晨波¹, 薛艳艳¹, 徐军¹, 韩建峰², 逯占文²

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 连城凯克斯科技有限公司, 无锡 214000)

摘要: 二十一世纪以来, 以氮化镓(GaN)和氧化锌(ZnO)为代表的第三代宽禁带($E_g > 2.3$ eV)半导体材料正成为半导体产业发展的核心支撑材料。由于 GaN 与 ZnO 单晶生长难度较大, 成本较高, 常采用外延技术在衬底材料上生长薄膜, 因此寻找理想的衬底材料成为发展的关键。相比于传统的蓝宝石、6H-SiC、GaAs 等衬底材料, 铝镁酸钪(ScAlMgO₄)晶体作为一种新型自剥离衬底材料, 因其与 GaN、ZnO 具有较小的晶格失配(失配率分别为~1.4%和~0.09%)以及合适的热膨胀系数而备受关注。本文从 ScAlMgO₄ 晶体的结构出发, 详细介绍了其独特的三角双锥配位体结构与自然超晶格结构, 这是其热学性质与电学性质的结构基础。此外, ScAlMgO₄ 晶体沿着 *c* 轴的层状结构使其具有自剥离特性, 大大降低了生产成本, 在制备自支撑 GaN 薄膜方面具有良好的市场应用前景。然而 ScAlMgO₄ 原料合成难度较大, 晶体生长方法单一, 主要为提拉法, 且与日本存在较大的差距, 亟需开发新的高质量、大尺寸 ScAlMgO₄ 晶体的生长方法来打破技术壁垒。

关键词: ScAlMgO₄; 自剥离衬底; 晶格匹配; 晶体生长; 外延; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Research Progress of ScAlMgO₄ Crystal: a Novel GaN and ZnO Substrate

ZHANG Chaoyi¹, TANG Huili¹, LI Xianke¹, WANG Qingguo¹, LUO Ping¹, WU Feng¹,
ZHANG Chenbo¹, XUE Yanyan¹, XU Jun¹, HAN Jianfeng², LU Zhanwen²

(1. MOE Key Laboratory of Advanced Micro-Structured Materials, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Linton Kayex Technology Co., Ltd., Wuxi 214000, China)

Abstract: Since the beginning of the 21st century, the third-generation wide band gap ($E_g > 2.3$ eV) semiconductor materials represented by gallium nitride (GaN) and zinc oxide (ZnO) are becoming the core supporting materials for development of semiconductor industry. Due to difficult growth and high cost of GaN and ZnO single crystal, epitaxial technology is always used as the substrate materials to grow GaN and ZnO films. Therefore, it is crucial to find an ideal substrate material for the development of third generation semiconductor. Compared with traditional substrate materials, such as sapphire, 6H-SiC and GaAs, scandium magnesium aluminate (ScAlMgO₄) crystal, as a new self-peeling substrate material, has attracted much attention because of its small lattice mismatch rate (~1.4% and ~0.09%, respectively) and suitable thermal expansion coefficient with GaN and ZnO. In this paper, based on structure

收稿日期: 2022-10-20; 收到修改稿日期: 2022-11-17; 网络出版日期: 2023-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(52032009, 61621001, 62075166)

National Natural Science Foundation of China (52032009, 61621001, 62075166)

作者简介: 张超逸(1998-), 男, 博士研究生. E-mail: zcy99945111@163.com

ZHANG Chaoyi (1998-), male, PhD candidate. E-mail: zcy99945111@163.com

通信作者: 唐慧丽, 副教授. E-mail: tanghl@tongji.edu.cn; 徐军, 教授. E-mail: 15503@tongji.edu.cn

TANG Huili, associate professor. E-mail: tanghl@tongji.edu.cn; XU Jun, professor. E-mail: 15503@tongji.edu.cn

of ScAlMgO₄ crystal, the unique trigonal bipyramid coordination and natural superlattice structure, the basis for its thermal and electrical properties, are introduced in detail. In addition, the layered structure of ScAlMgO₄ crystal along the *c*-axis makes it self-peeling, which greatly reduces its preparation cost and has a good application prospect in the preparation of self-supported GaN films. However, the raw material of ScAlMgO₄ is difficult to synthesize, and the crystal growth method is single, mainly through the Czochralski method (Cz), and growing techniques now in China lag far behind that in Japan. Therefore, it is urgent to develop a new growth method of growing high quality and large size ScAlMgO₄ crystals to break the technical barriers.

Key words: ScAlMgO₄; self-peeling substrate; lattice matching; crystal growth; epitaxy; review

随着能源电力需求的日益增长,人们对电力转换效率的要求越来越高,各国密集出台了半导体产业的相关政策,第三代半导体的发展更是达到了一个前所未有的高度^[1]。不同于以 Si、Ge 为代表的第一代半导体材料和以 GaAs、InP 为代表的第二代 III-V 族半导体材料,第三代半导体的禁带宽度更大(通常大于 2.3 eV),开关损耗更低,从而实现更高效的能量转换。作为第三代半导体的核心支撑材料,氮化镓(Gallium nitride, GaN)和氧化锌(Zinc oxide, ZnO)在 PN 结二极管、肖特基势垒二极管、高电子迁移率晶体管、蓝紫光固体激光器、光导开关器件、核探测器件等领域有着广泛的应用^[2]。目前 GaN 基与 ZnO 基器件主要是在 Si、蓝宝石等异质衬底上外延得到,由于衬底与外延层之间存在较大的晶格失配与热失配,器件内部会产生大量缺陷、位错,引起阈值电压不稳定、电流崩塌等问题,进而降低器件的稳定性和缩短使用寿命^[3-4]。因此寻找理想的新型衬底材料对于以 GaN 和 ZnO 为主的第三代半导体器件的发展十分重要。

ScAlMgO₄ (Scandium magnesium aluminate, SCAM)是一种多组分氧化物,其熔点为 2173 K。二十世纪九十年代,因 SCAM 与 GaN [1000]方向晶格失配率约为 1.4%,作为衬底材料开始为人们熟知^[5];随后,又因其与 ZnO 具有很高的晶格匹配度([1000]方向晶格失配比为 0.09%^[6]),成为一种理想的高质量异质外延衬底材料。除了单晶衬底,SCAM 薄膜通常被用作 GaN 与 ZnO 薄膜外延的缓冲层^[7-8]。在带电粒子探测方面,较重的金属元素对背景中的 X 射线与 γ 射线具有较高的吸收,较轻的元素对背景中的中子具有较高的灵敏度,SCAM 因含有中间原子序数范围的元素,可用于带电粒子的闪烁探测器^[9]。为解决目前白光 LED 的色彩还原性差、显色指数低、发光波段单一,以及寿命短、光通量和光效率低、成本高等问题,亟需一种新型荧光衬底材料。相较于传统 GaN 衬底材料,SCAM 属于多元氧

化物,包含 Sc³⁺、Al³⁺、Mg²⁺等离子,可有效掺杂稀土离子和过渡金属离子。此外,SCAM 中的阳离子具有独特和多样的配位环境,使得掺杂 SCAM 还可以用作新型荧光衬底材料。

相比于其他 GaN、ZnO 异质外延衬底材料,SCAM 晶体因为具有与外延层更相近的晶格常数以及匹配的热膨胀系数,成为 GaN 与 ZnO 的理想外延衬底材料。本文从 SCAM 独特的五配位三角双锥体以及自然超晶格层状结构出发,研究其热力学、电学以及光学性质。作为衬底材料,可以采用熔体法生长 SCAM 单晶,其独特的自剥离特性又大大降低了外延衬底的生产成本,使获得高性能、低成本的第三代半导体器件成为可能。

1 SCAM 晶体的结构

SCAM 晶体属于 YbFe₂O₄ 晶体结构, (RAO₃)_n(MO)_m 族氧化物(其中 R³⁺=In 和 Lu、Y、Sc 等稀土元素, A³⁺=Fe、Ga、Al 等, M²⁺=Mg、Co、Cu、Zn 等。对于 SCAM 结构, $n=m=1$ ^[10])。SCAM 属于六方晶系,空间群为 R $\bar{3}m$,晶胞参数 $a=b=0.324$ nm, $c=2.515$ nm, $V=0.228$ nm³,每个晶胞中含有 3 个 SCAM 分子($Z=3$)。图 1 为 SCAM 晶体结构图,从图中可以看出: Sc³⁺离子处于六个 O²⁻离子组成的[ScO₆]八面体中,占据 Wyckoff 位置 3a (Yb)的位置,而 Al³⁺离子和 Mg²⁺离子则随机分布在 6c (Fe)的位置上,与周围五个 O²⁻离子组成具有五配位的[Al/MgO₅]三角双锥体;每个[ScO₆]八面体之间与每个[Al/MgO₅]三角双锥体之间相互共边连接^[11-14]。SCAM 具有自然层状超晶格结构,岩盐类(111)面 ScO_{1.5}层和纤锌矿类(0001)面 AlMgO_{2.5}之间由 O²⁻离子连接相互重叠堆垛而成^[15],因此 SCAM 沿 *c* 轴方向的(0001)晶面具有很强的自然解理特性。

组成 SCAM 的基础氧化物包括刚玉结构(R $\bar{3}c$)

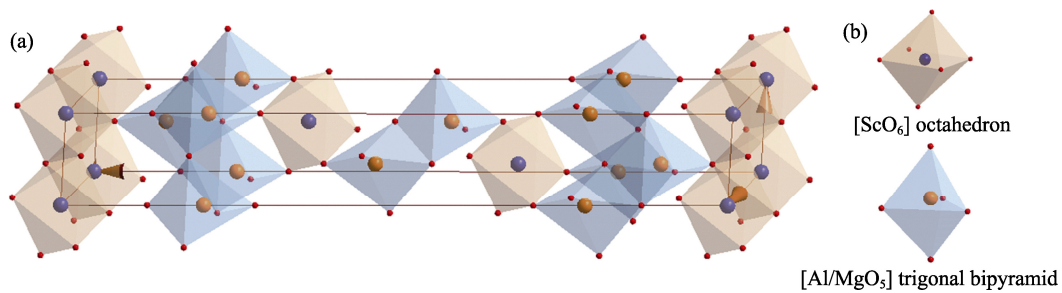


图 1 SCAM 晶体结构图(a)和[ScO₆]八面体与[Al/MgO₅]三角双锥体结构(b)

Fig. 1 Crystal structure of SCAM (a) and [ScO₆] octahedron and [Al/MgO₅] trigonal bipyramid (b)

的 Al₂O₃ 和岩盐结构(Fm $\bar{3}$ m)的 MgO。其中 Mg²⁺ 离子与 Al³⁺离子均处于六配位的八面体中,并不存在五配位。由于这些金属离子在各自的基础氧化物中很难找到三角双锥配位,SCAM 中 Al³⁺离子和 Mg²⁺离子独特的五配位问题成为研究的焦点^[11]。有研究发现,与(RAO₃)_n(MO)_m族中的 RAO₃的三角双锥不同,具有 RAMO₄结构的 SCAM 中的 Al³⁺离子与 Mg²⁺离子并不在三角双锥配位体中具有 D_{3h}对称,而是从基面发生位移,具有 C_{3v}对称性,使得晶体空间群发生变化(从 P6₃/mmc 到 R $\bar{3}$ m)^[16-19]。这两种三角双锥体分别称为 I 型和 II 型,阳离子位于何种三角双锥配位体取决于其从基面的位移的程度^[20]。如图 2 所示,RAO₃结构以其规则的三角双金字塔几何结构而被认为具有 I 型三角双锥体结构,而 SCAM 由于阳离子间的排斥和氧离子键的作用被认为具有 II 型三角双锥体结构^[11]。其中 Al³⁺离子与近邻 O²⁻离子之间的距离为 0.17~0.23 nm,平均距离为 0.18 nm; Mg²⁺离子与近邻 O²⁻离子之间的距离为 0.19~0.23 nm,平均距离为 0.20 nm^[21]。特别要注意的是,SCAM 中 Al³⁺离子和 Mg²⁺离子与相邻 O²⁻离子的五配位三角双锥体并未超出多组分氧化物体系结

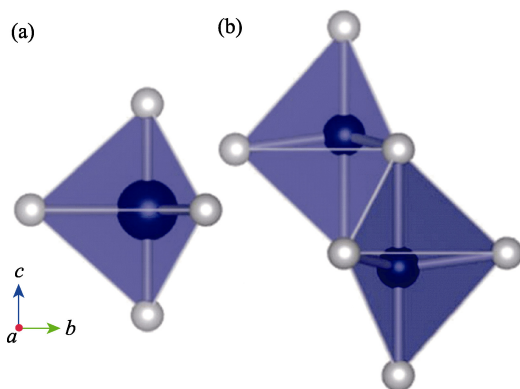


图 2 (RAO₃)_n(MO)_m族结构中的两种三角双锥体^[11]

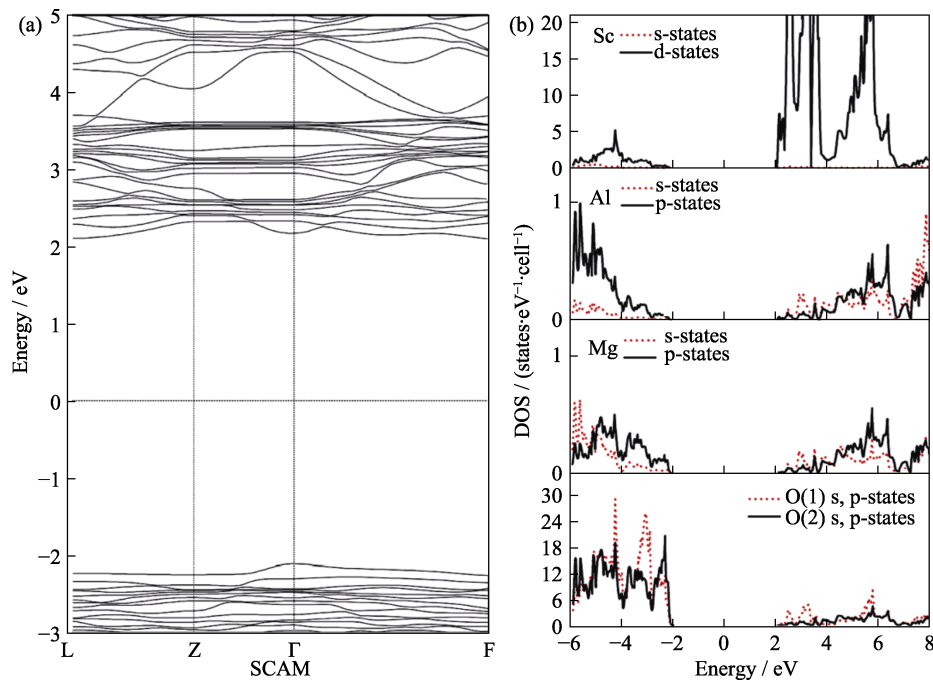
Fig. 2 Two types of trigonal bipyramid coordination in (RAO₃)_n(MO)_m compounds^[11]

(a) Type I with D_{3h} symmetry environment; (b) Type II with C_{3v} symmetry environment

构形成的基本原则。Walsh 等^[22-25]的研究工作表明,通过满足局部电荷中性的八隅规则(Octet rule)以及材料化学计量来确定配位环境。岩盐类结构 ScO_{1.5}层中的八面体结构使带负电的 O²⁻离子之间发生最大程度的分离,对具有纤锌矿类结构的 AlMgO_{2.5}层起到破坏堆垛层错的作用^[26-30]。同时,Al³⁺离子对八面体配位没有强烈的偏好,可以在多种配位环境中稳定存在。因此,纤锌矿类结构层在试图容纳 Al³⁺离子和 Mg²⁺离子并遵循八隅规则的同时,必须在 AlMgO_{2.5}层中发生变化,从而形成五配位三角双锥体结构^[21]。

2 SCAM 晶体的性质

衬底的电学性能决定了后期外延和下游芯片功能与性能的优劣^[31]。对于 RAMO₄结构,其价带由氧离子的 2p 轨道形成,而导带则由反键氧离子的 2p 轨道和金属阳离子的 s、p 或 d 轨道形成^[32],如图 3 所示。通过 SCAM 导带与价带的波函数可以看到,极值出现在 Γ 点处,即导带底与价带顶均位于 Γ 点处,其禁带宽度为 6.29 eV。SCAM 中价带由结构中的两种 O²⁻离子(ScO_{1.5}层的 O(1)与 AlMgO_{2.5}层的 O(2))共同决定,且对价带形成具有相同的作用,而导带底则由 Sc 的 d 轨道主导^[17,33-34]。金属-氧离子之间的相互作用,导致导带与价带之间产生带隙(禁带)。由于 SCAM 导带底部具有较大的态密度以及较低的能量色散,导带具有较差的电导性能。经过屏蔽交换局域密度近似法(Screened-exchange local-density approximation method, sX-LDA)计算得到 SCAM 电子的有效质量是 0.78m_e^[21],远大于同属 RAMO₄结构的半导体 InGaCdO₄(0.33m_e),说明作为绝缘体的 SCAM 具有较差的导电性能。SCAM 独特的结构性性质对其电学性能有重要的影响。SCAM 结构中的 AMO_{2.5}层由两种较轻的金属离子组成,因此 Al-Mg-O 层对于电荷密度的贡献较小,而集中在 ScO_{1.5}层中的电子,对电荷传输起着重要的作

图3 SCAM 的电学性质^[21]Fig. 3 Electrical properties of SCAM^[21]

(a) Electronic energy band structure; (b) Density of states of cations

用。此外, 由于 SCAM 和 Sc₂O₃ 的 Sc³⁺ 离子具有相同的八面体配位, 所以在 SCAM 导带中 Sc 的 d 轨道始终低于其 s 轨道。因此, 在 SCAM 中 Sc³⁺ 离子与其他阳离子的相互作用很弱, 导带底由带隙较小的基础氧化物的轨道形成, 即 Sc 的 d 轨道。这导致 ScO_{1.5} 层与 AlMgO_{2.5} 层明显分离, 形成潜在的导电层和非导电层^[21]。

衬底与外延材料的热膨胀匹配是实现材料外延的关键因素之一^[35]。据报道, 低温下 SCAM 沿 *a* 轴的热膨胀系数为 $6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (由 200 和 250 K 时的晶胞参数计算得到^[35]), 与 GaN ($5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和 ZnO ($4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[36] 的热膨胀系数接近。2015 年日本 Rayko 等^[37] 通过高温 XRD 首次系统测量了 SCAM 晶体在高温下 (303~1473 K) 的晶胞参数, 并估算出其沿 *a* 轴和 *c* 轴的轴向热膨胀系数。如图 4(a) 所示, 随着温度升高, *a* 轴与 *c* 轴的晶胞参数均单调增加, 经拟合得出晶胞参数与温度的函数关系式。随着温度升高, SCAM 的 *a* 轴晶胞参数与 GaN、ZnO 和 Al₂O₃ 的 *a* 轴晶胞参数进行比较, 结果如图 4(b) 所示。SCAM 的 *a* 轴晶胞参数变化介于 Al₂O₃ 和 GaN 之间, SCAM 晶胞参数的温度变化曲线与 ZnO 类似, 表明在一定温度范围内, SCAM 与 ZnO 存在非常小的晶格失配。图 4(c) 展示了 SCAM 的热膨胀系数温度曲线, 可见其 *a* 轴的热膨胀系数随温度线性增加。303 K 时, *a* 轴的热膨胀系数为 $5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, *c* 轴的

热膨胀系数为 $10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 1473 K 时, *a* 轴和 *c* 轴的热膨胀系数分别为 10.1×10^{-6} 和 $15.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 由此可见, SCAM 晶体的热膨胀系数具有各向异性, *c* 轴的数值是 *a* 轴的 1.5 倍。与 Al₂O₃、SiC 和 Si 等衬底材料相比, SCAM 的热膨胀系数与 GaN 和 ZnO 的非常匹配。此外, 由于 SCAM 晶体 *c* 轴方向具有很强的自然解理特性, 很容易获得 (0001) 解理面衬底。因此, (0001) 面 SCAM 作为 GaN 和 ZnO 的外延生长的衬底很有前景。

SCAM 的光学性能如图 5 所示。2009 年 Tang 等^[38] 采用提拉法生长出高质量的 SCAM 单晶, (0001) 晶面抛光样品在 350~2500 nm 范围内的透过率高达 83%。2017 年 Takayuki 等^[9] 对采用光学浮区法 (Optical floating zone method, OFZ) 生长 SCAM 晶体的光学性能进行研究, 其 (0001) 自然解理晶面的透过光谱如图 5(a) 所示。SCAM 晶体的吸收边出现在 200 nm 附近, 与报道的 6.29 eV (~197 nm) 的禁带宽度一致^[39]。在 280 nm 附近观察到吸收带, 可能是由局域陷阱能级的电子跃迁所导致。SCAM 的发射和激发光谱图如图 5(b, c) 所示, 在 200 nm 波长激发下, 在 400 nm 附近具有一个较宽的发射峰, 其中 400 和 600 nm 处的尖锐峰分别是 2 级与 3 级衍射峰。在 400 nm 波长发射峰的激发光谱图中, 其 200 nm 附近的激发峰与透过光谱图吸收边相吻合, 该激发峰来自于带隙跃迁^[21]。

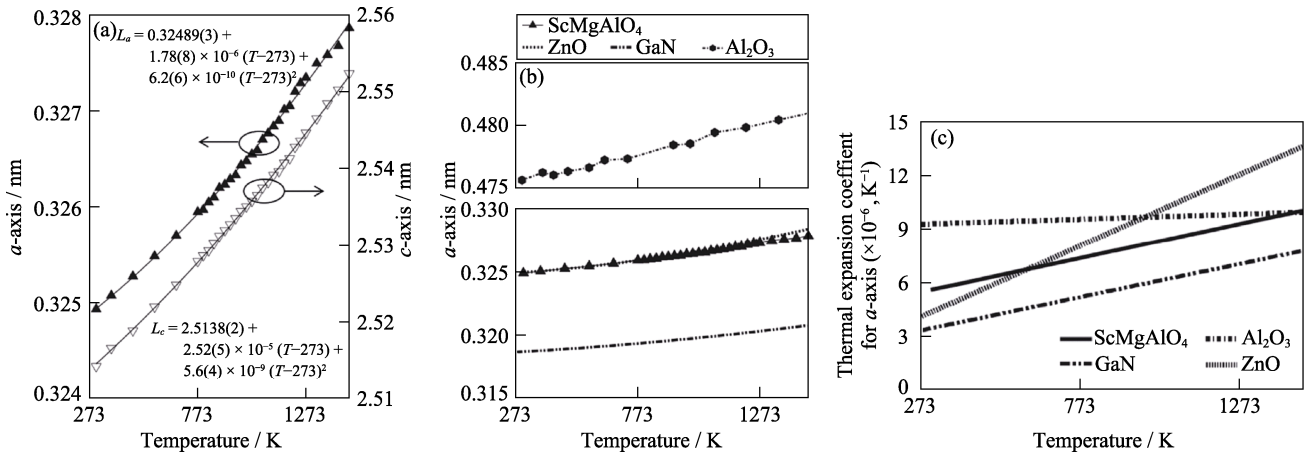


图 4 SCAM 的热学性质^[37]

Fig. 4 Thermal properties of SCAM^[37]

(a) Cell parameters for SCAM as a function of temperature based on the high temperature XRD; (b, c) Length of *a*-axis (b) and the axial thermal expansion coefficient for *a*-axis (c) of SCAM in comparison to those of GaN, ZnO and Al₂O₃

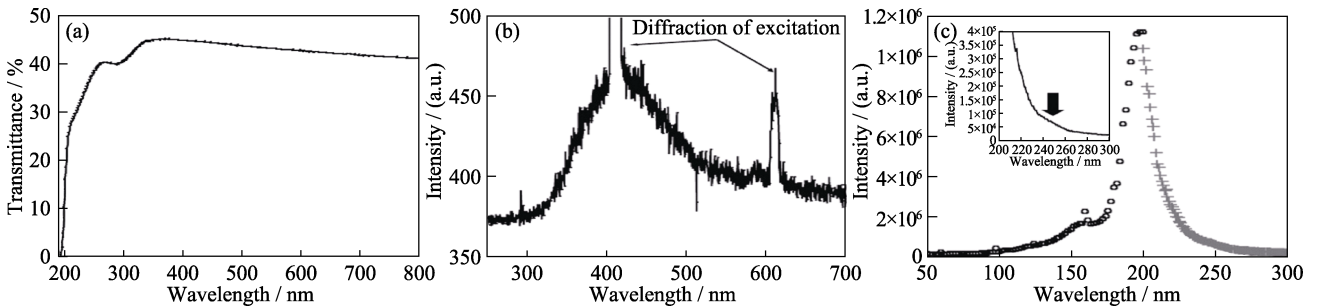


图 5 SCAM 的光学性质^[9]

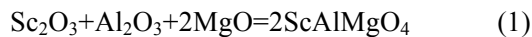
Fig. 5 Optical properties of SCAM^[9]

(a) Transmittance spectrum; (b) PL spectrum under 200 nm excitation; (c) PLE spectrum monitoring at 300–500 nm emission bands of SCAM crystal; Inset in (c) focuses on ~250 nm band

3 SCAM 晶体的制备

3.1 SCAM 原料合成

SCAM 作为一种多组分透明氧化物，合成纯相的粉体和生长高质量单晶都比较困难^[40-41]。由于没有纯相的 SCAM 原料，因此通常以高纯度的 Sc₂O₃、Al₂O₃ 和 MgO 粉末按照如下反应方程式合成 SCAM:



然而，三元化合物的固相合成往往伴随其中任意两组分所生成的杂相，SCAM 中预期的二元杂相为 ScAlO₃、MgAl₂O₄ 和 MgSc₂O₄ 等。MgSc₂O₄ 需要在 2270 K 以上烧结才能形成^[42]，ScAlO₃ 的生成条件为 2000 K^[43]，而 MgAl₂O₄ 仅需 1670 K 的烧结温度就可以生成^[44]。Tang 等^[45]按照化学计量比将原料混合后，经 1670 K 烧结 168 h，得到 SCAM 主相，同时还存在 MgAl₂O₄ 和 Sc₂O₃ 杂相，如图 6 所示。优化调节原料各组分的非化学计量配比，更利于合成 SCAM 纯相。

3.2 SCAM 单晶生长

SCAM 是一种高熔点一致熔融氧化物，熔点约为 2220 K^[38]。目前，生长 SCAM 单晶的主要方法为提拉法(Czochralski, Cz)。相比于气相法生长的 SiC、GaN 衬底，SCAM 衬底的生长工艺更简单、速度更快、成本更低^[10,41,46]。由于晶体熔点较高，目前使

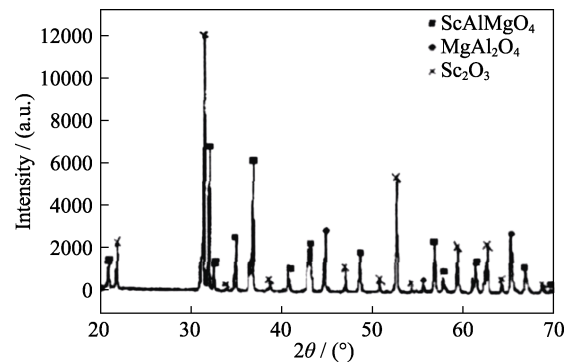


图 6 SCAM 粉体 1670 K 下烧结 168 h 产物的 XRD 谱图^[45]
Fig. 6 XRD patterns of products from SCAM powders sintered at 1670 K for 168 h^[45]

用的坩埚大多为铱金坩埚。1996年,美国贝尔实验室的 Hellman 等^[35]采用化学计量配比的氧化物原料,使用铱金棒为籽晶提拉生长出第一块 SCAM 晶锭,用刀片可分离出近 20 mm 厚的晶片,但受限于晶体的质量与尺寸,外延 GaN 薄膜的质量有待提高。

同济大学徐军研究团队在国内最早开展 SCAM 晶体的生长。2009年唐慧丽等^[38]使用 Cz 法生长出 $\phi 30\text{ mm} \times 59\text{ mm}$ 晶体,在国内首次实现直径超过 1 inch (~25 mm) 的 SCAM 晶体生长,如图 7(a)。X 射线摇摆曲线(X-ray rocking curve, XRC)可以反映晶体中位错密度、晶面弯曲、大角晶界和镶嵌结构等信息,并包含表面质量如表面损伤等信息,SCAM 解理面晶片的半峰宽值 42.64 arcsec(1 arcsec=0.01592°),表明晶体具有良好的结晶质量。在正交偏光镜下的锥光“十”字交叉干涉图,旋转物台 360°,干涉图不发生改变,如图 7(b)所示。干涉图中“十”字交叉没有发生歪曲变形,没有观察到应力双折射现象,表明晶体具有较好的光学质量^[47]。

2021年日本福田实验室的 Fukuda 等^[48]使用 Cz 法成功成长出一系列 SCAM 晶锭,直径从 10 mm 到 4 inch(~101 mm)不等,如图 8 所示。Tsuguo 按照非化学计量配制原料,具体按照摩尔分数 $27.0\% \leq$

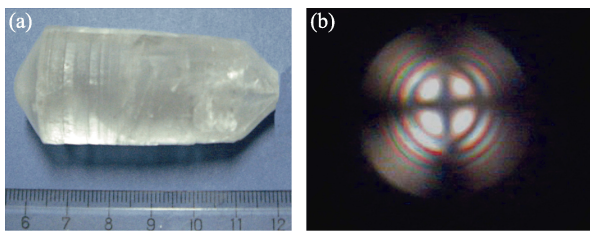


图7 提拉法生长 SCAM 单晶^[38]

Fig. 7 SCAM single crystal grown by Cz method^[38]

(a) SCAM single crystal with the dimension of $\phi 30\text{ mm} \times 59\text{ mm}$ grown by Cz method; (b) Interference photograph of (0001) SCAM wafer under the polarizing microscopy

$n(\text{Sc}_2\text{O}_3) \leq 30.0\%$, $26.0\% \leq n(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 29.0\%$, $44.0\% \leq n(\text{MgO}) \leq 46.5\%$ 的配比生长出无裂纹的 SCAM 晶体。加工成外延衬底晶片后通过原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)测得表面算术平均粗糙度为 0.1 nm,晶片翘曲小于 10 μm ,曲率半径为 45 m,与常用蓝宝石衬底晶片相当。通过同步辐射 X 射线形貌(X-ray topography, XRT)和 XRC 测试,结果表明晶片没有位错,且 XRC 半峰宽仅为 7.2 arcsec,具有良好的晶体质量,使得 SCAM 成为 GaN 与 ZnO 非常有潜力的外延衬底材料^[49]。此外,按照化学计量比配制的熔融原料的无提拉慢速降温方法也可以制备出尺寸为 $\phi 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的薄片^[35]。与提拉法相比,这种方法生长的晶体尺寸较小,且存在大量的小角晶界。为了解决贵金属坩埚带来的成本问题,2017年 Yanagida 等^[9]使用 OFZ 法生长出 $\phi 4\text{ mm} \times 55\text{ mm}$ 的晶棒。晶体由于存在很多小裂纹,看起来并不透明,但从中可以剥离出 $4\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的薄片。受制于晶体尺寸和质量,OFZ 生长 SCAM 晶体仍需要继续探索。

衬底的结晶质量直接影响到后期薄膜外延以及器件制作的质量。由于晶格匹配,SCAM 面内 Burgers 矢量的螺纹边缘型位错(Threading edge-type dislocations, TEDs),很容易继承延伸到后续生长的 GaN 外延层内,进而影响器件的光学和电学性能。为了获得高质量外延层,必须减少衬底中的位错密度,因此对 SCAM 晶体的缺陷研究显得尤为重要。2022年, Yao 等^[50]利用 XRT 对于日本福田实验室生长的 SCAM 晶体进行位错分析。XRT 测试示意图如图 9(a)所示,测试区域为图中红色框选区域,包括籽晶下部中心区域(圆角三角形区域)以及部分放肩扩径生长区域。图 9(b)为 201 张 XRT 图像合成的最大强度图像,分别选择区域:衬底中心(图 9(b)区域 1)、中

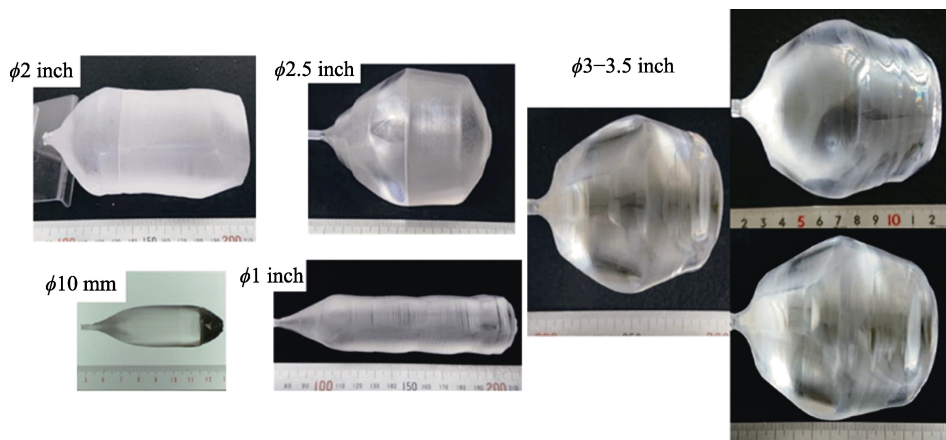


图8 提拉法生长各种直径的 SCAM 单晶^[48]

Fig. 8 SCAM single crystal with various diameters grown by Cz method^[48]
10 mm~3.5 inch; 1 inch=25.4 mm

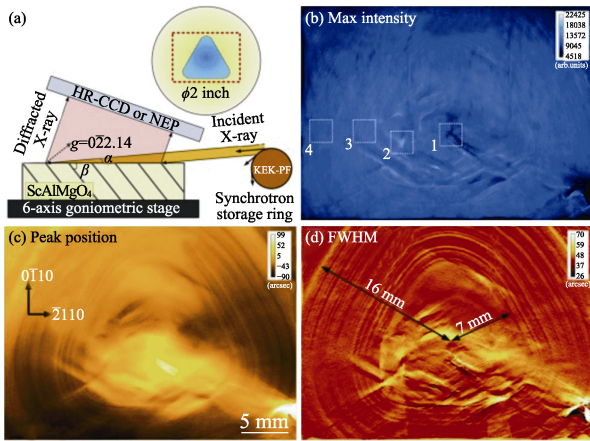


图 9 日本福田实验室生长的 SCAM 晶体的位错分析^[50]
Fig. 9 Dislocation analysis of SCAM crystal grown by Fukuda Laboratory^[50]

(a) Schematic diagram of the XRT test setup, and (b-d) reconstructed (b) maximum intensity map, (c) peak position map and (d) FWHM map using 201 XRT images

心三角形中的其他区域(图 9(b)区域 2)、内部条纹(图 9(b)区域 3)和外部条纹(图 9(b)区域 4)。衬底的中心区域是混合型位错阵列主导的毫米尺寸的晶畴,其中位错阵列显示为亮线和暗线,主要由基面位错(Basal plane dislocations, BPDs)构成。在放肩扩径区可以观察到高位错密度和低位错密度区交替的生长条纹,它们以同心圆角三角形的形状出现,并推测起源于空间群为 $R\bar{3}m$ 且具有三重对称性的 SCAM 籽晶。最内侧的生长条纹距离中心大约 7 mm,外部的条纹延伸超过 16 mm。低位错密度区域主要包含 TEDs 和一些 BPDs,甚至一些大于 2 mm^2 的区域几乎没有错位;高位错密度区域包含多种位错,繁复的位错缠结网是导致高位错密度的主要原因。SCAM 作为一种四元化合物,离子半径和价态有很大差别,生长时会引入大量缺陷。此外,提拉法生长 SCAM 过程中的热分布和生长后冷却阶段引起的应力也是位错倍增的原因。在接近 SCAM 熔点的高温下,位错在应力作用下可以移动,这进一步解释了图 9 生长条纹中高位错密度区域产生复杂位错缠结网的原因。

4 SCAM 衬底应用

4.1 GaN 薄膜外延

GaN 是一种具有六方纤锌矿结构的稳定存在的高熔点化合物,空间群为 $P6_3mc$,晶格常数 $a=0.319\text{ nm}$, $c=0.519\text{ nm}$, $V=0.0457\text{ nm}^3$,每个晶胞含有 2 个 GaN 分子, Ga^{3+} 处于四个 N^{3-} 中,形成 $[\text{GaN}_4]$ 四面体,并沿 c 向排列^[51],如图 10 所示。GaN 具有禁带

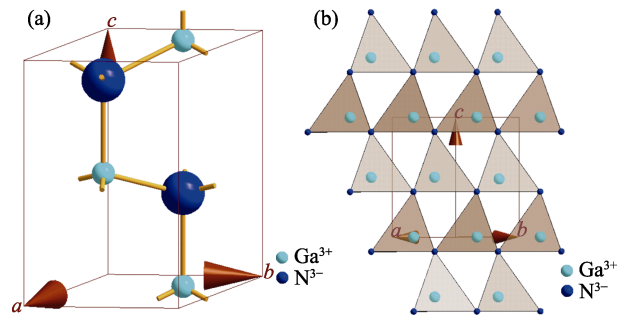


图 10 GaN 晶体结构示意图

Fig. 10 Crystal structure of GaN

(a) Unit cell; (b) Distribution of $[\text{GaN}_4]$ tetrahedron

宽度较高($3.4\text{ eV}^{[51]}$)、热导率高($130\text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})^{[52]}$)、电子迁移率高($>2000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})^{[53]}$)、击穿电压高($>10\text{ kV}^{[53]}$)、抗辐射能力强和结构稳定等特点。GaN 材料和器件在以传统方式和新方式有效利用电能方面均发挥着重要作用。与以往的技术相比, GaN 在功率转换效率和功率密度上得到了显著提升,这也使得 GaN 材料的生长和研究在国内外引起极高的热度。考虑到同质外延的 GaN 单晶生长成本高,产能低,且价格昂贵,当前 GaN 基器件主要基于异质衬底(硅、碳化硅、蓝宝石等)的外延片制作而成。因此,衬底材料的研究与发展正逐渐成为整个 GaN 产业不可或缺的一部分。

目前,在蓝宝石衬底上外延 GaN 的技术较为成熟,达到了商业化的标准。由于 GaN 和蓝宝石之间存在较大的晶格失配与热膨胀系数失配,在蓝宝石上生长的 GaN 外延薄膜中会形成密度较高的位错,最终导致 GaN 基器件的质量较差^[54-55]。因此,选择晶格失配小和热膨胀系数匹配的衬底是解决上述问题的有效途径。选择合适的衬底一般综合考虑以下因素: 1)衬底与外延材料的晶格匹配、热膨胀系数匹配、热导率匹配; 2)衬底材料的化学稳定性、导电性能、加工难度、成本以及尺寸等。表 1 为不同衬底材料的性能对比。与其他常见的 GaN 外延衬底相比, SCAM 作为新兴的衬底材料与 GaN 有较小的晶格失配(1.4%)与热膨胀失配(9.7%)^[35, 56-57]。较小的晶格失配有利的 GaN 的初始成核,而较小的热膨胀失配可以减小 GaN 薄膜中的热应力。

此外, SCAM 晶体由 $\text{ScO}_{1.5}$ 层和 $\text{AlMgO}_{2.5}$ 层相互堆叠而成,具有自然超晶格结构,因此 SCAM 沿 c 向的(0001)方向具有很强的解理特性。这有助于在 GaN 生长的冷却过程中从 SCAM 衬底自然分离出较厚的 GaN 外延层,使得衬底材料可再次利用,从而降低生产成本。首先在新 SCAM 衬底上用金属有机化学气相沉积(Metalorganic chemical vapor

表1 GaN、ZnO 外延层常用衬底
Table 1 Common substrates for GaN and ZnO epitaxial layers

Crystal	GaN	Sapphire	6H-SiC	Si	GaAs	SCAM
Space group	P6 ₃ mc	R $\bar{3}$ c	P6 ₃ mc	Fd $\bar{3}$ m	F $\bar{4}$ 3m	R $\bar{3}$ m
Lattice parameters	$a=b=0.319$ nm $c=0.519$ nm $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	$a=b=0.476$ nm $c=1.299$ nm $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	$a=b=0.307$ nm $c=1.508$ nm $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	$a=b=c=0.543$ nm $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b=c=0.565$ nm $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b=0.324$ nm $c=2.515$ nm $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
Lattice mismatch, $\Delta a/a$	GaN: 0 ZnO: 2.2% ^[64]	16% ^[61] 18% ^[65]	3.3% ^[61] 5.8% ^[66]	16% ^[62] 16.6% ^[67]	20% ^[63] 22% ^[64]	1.4% ^[5] 0.09% ^[6]
Thermal expansion coefficient, α (~300 K)/(×10 ⁻⁶ , K ⁻¹)	$\alpha_a=3.43$ $\alpha_c=3.34$ ^[36]	$\alpha_a=7.5$ $\alpha_c=8.5$ ^[68]	$\alpha_a=3.2$ $\alpha_c=3.1$ ^[69]	$\alpha=2.55$ ^[70]	$\alpha=5.73$ ^[71]	$\alpha_a=5.59$ $\alpha_c=10.2$ ^[37]
Melting point/K	2770 ^[54]	2326 ^[72]	3100 ^[69]	1680 ^[73]	1500 ^[74]	2220 ^[38]
Thermal conductivity, λ (~300 K)/(W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\lambda_c=2.2$ ^[75]	$\lambda_c=0.23$ ^[68]	$\lambda_c=4.3$ ^[76]	$\lambda=1.3$ ^[77]	$\lambda=0.55$ ^[78]	$\lambda_c=0.062$ ^[50]
Growth methods	HVPE MOCVD	Cz, KY, EFG	PVT	Cz	LEC, VB	Cz
Cost	High	Medium	High	Low	Low	Low

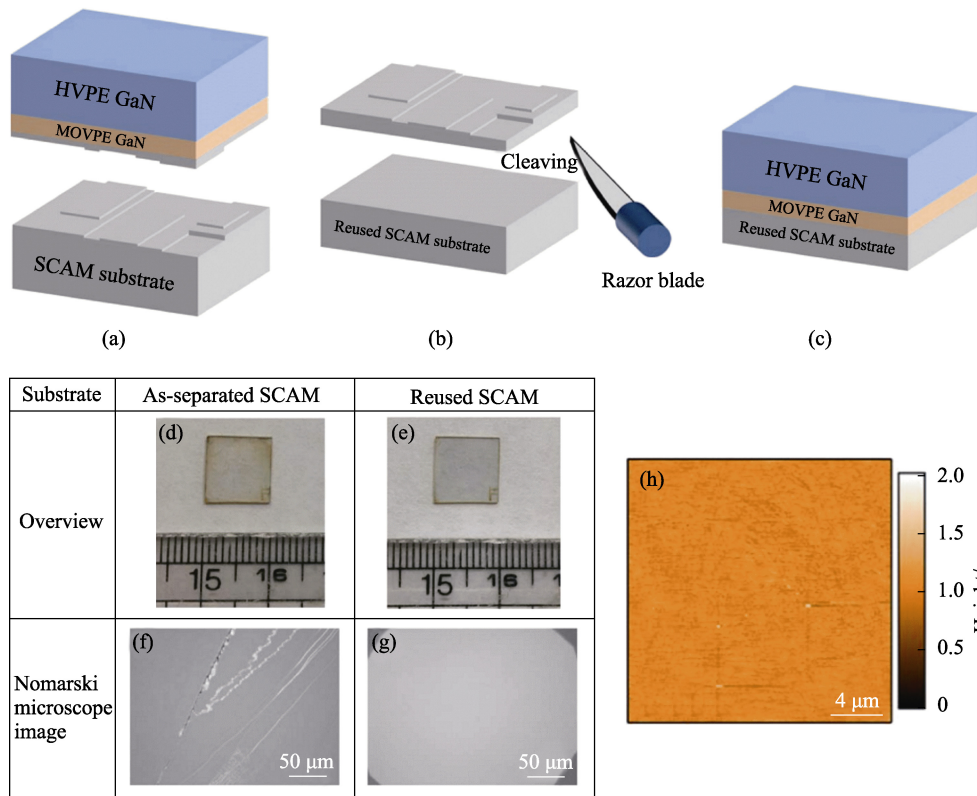
Note: KY: Kyropoulos method; EFG: Edge-defined Film-fed Growth technique; PVT: Physical Vapor Transport method; LEC: Liquid Encapsulated Czochralski; VB: Vertical Bridgman method

deposition, MOCVD)方法制备一层约2 μm 厚的 GaN 薄膜作为模板, 然后在 GaN/SCAM 模板上用氯化物气相外延(Hydride vapor phase epitaxy, HVPE)法制备一层 320 μm 的 GaN 薄膜。在 HVPE 生长冷却过程中, GaN 薄膜会自然地由 SCAM 衬底上脱落分离, 如图 11(a)所示。为了重新获得原子级的衬底平面, 用刀片在距离自然分离表面 160 μm 处垂直于 c 向切割分离出 SCAM 衬底, 如图 11(b)所示。切割分离出的 SCAM 衬底又可以作为新衬底重新生长 GaN 薄膜, 如图 11(c)所示。自然脱落的 SCAM 晶片和利用刀片剥离出的 SCAM 晶片的宏观照片以及 Nomarski 显微照片如图 11(d~g)所示。通过对比自然分离的 SCAM 衬底显微照片和采用刀片剥离的 SCAM 衬底显微照片可知: 自然分离的 SCAM 衬底表面存在一些劈裂, 形成高达几微米的台阶, 不利于后续的外延工作; 而刀片剥离的 SCAM 衬底具有原子级平面。为了进一步表征这种重复使用的 SCAM 衬底, Ohnishi 等^[58]采用 AFM 测量其表面粗糙度, 如图 11(h)所示。在 20 μm ×20 μm 的区域内, 其平均粗糙度(R_a)为 0.08 nm, 表明通过刀片剥离的 SCAM 表面为原子级平面。因此, SCAM 衬底是生长高质量 GaN 外延薄膜的最佳选择^[48,58-60]。

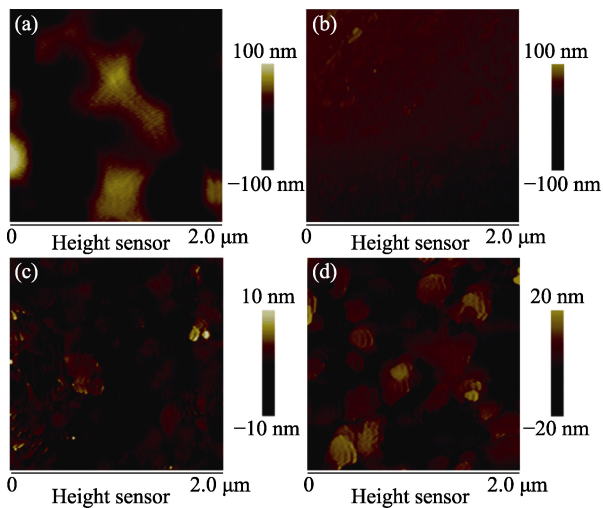
高温下, SCAM 衬底中的 Mg 不稳定, 会扩散进入 GaN 薄膜发生反应, 降低外延薄膜质量。传统的外延生长技术, 如 MOCVD、分子束外延(Molecular beam epitaxy, MBE)由于生长温度较高, 不适合在

SCAM 衬底上外延生长 GaN^[79-82]。因此采用低温生长方法对于以 SCAM 为衬底获得高质量 GaN 薄膜至关重要。

脉冲激光沉积(Pulsed laser deposition, PLD)技术采用脉冲激光烧蚀 GaN 靶材会导致在衬底表面迁移的前驱体具有较高的能量^[80,83-84], 使薄膜可以在较低的温度下进行外延生长。2016 年 Wang 等^[85]通过 PLD 技术在较低温度下以优化的激光重复频率在 SCAM 衬底上生长了高质量的 GaN 外延薄膜。在生长过程中, 高纯度氮等离子体由连接到 PLD 系统的 RF 等离子体发生器提供, 氮气压力为 5.32×10⁻¹ Pa。KrF 激光源($\lambda=248$ nm, $\tau=20$ ns)能量为 250 mJ, 激光重复频率范围为 10~40 Hz, 在 SCAM 衬底上外延生长约 300 nm 厚的 GaN 薄膜。为了获得优化的生长温度, GaN 外延薄膜在 673~823 K 的不同温度下生长, 并发现在 723 K 下生长的 GaN 外延薄膜的结晶质量和表面形貌均达到最佳状态。Wang 等深入研究了激光重复频率对 300 nm 厚 GaN 外延薄膜的表面形貌、残余应力和结晶质量的影响, 发现随着激光重复频率从 10 Hz 增加到 30 Hz, RMS 表面粗糙度和残余应力分别从 37.1 nm 和 1.40 GPa 降低到 1.5 nm 和 0.51 GPa, 而 GaN(0002)面和(10 $\bar{1}$ 2)面的 XRC 半峰宽分别从 1.8°和 2.3°下降到 0.18°和 0.40°。这些结果表明, 随着激光重复频率从 10 Hz 增加到 30 Hz, GaN 外延薄膜质量得到改善。当激光重复频率进一步增加到 40 Hz

图 11 SCAM 衬底的再利用过程^[58]Fig. 11 SCAM substrate reuse process^[58]

(a) GaN film is naturally separated from SCAM substrate during the growth and cooling process of HVPE; (b) Separated SCAM substrate being cleaved with a razor blade to prepare the reusable SCAM substrate; (c) GaN film grown by MOVPE and HVPE being performed on the reusable SCAM substrate; (d, f) Photo and Nomarski microscope image of naturally separated SCAM substrate; (e, g) Photo and Nomarski microscope image of SCAM substrate cleaved with a razor blade; (h) AFM image of SCAM substrate cleaved with a razor blade

图 12 不同激光重复频率在 SCAM 衬底上生长~300 nm GaN 外延薄膜的 AFM 图像^[85]Fig. 12 AFM images of the ~300 nm-thick GaN epitaxial films grown on SCAM substrates with different laser repetition rates^[85]

(a) 10 Hz; (b) 20 Hz; (c) 30 Hz; (d) 40 Hz

时, RMS 表面粗糙度和残余应力分别增大到 6.5 nm 和 0.98 GPa, GaN(0002)面和(10 $\bar{1}2$)的 XRC 半峰宽

值增大到 0.8°和 1.2°。这些结果证实随着激光重复频率的增大, GaN 质量下降。在 30 Hz 激光重复频率下生长的 GaN 等离子体种类的数量可以为 SCAM 衬底上 GaN 的生长提供足够的成核中心并保证足够的迁移时间,从而增强聚结过程,使 GaN 外延膜表面光滑。高密度位错在增强的聚结过程中被消除,从而获得高结晶质量的 GaN 外延薄膜。在 SCAM 衬底上生长高质量 GaN 外延薄膜对于制造高性能 GaN 器件具有重要意义。

2018年 Zheng 等^[86]使用 PLD 技术在 SCAM(0001)衬底上成功外延~300 nm 厚的 *c* 向 GaN 薄膜,并通过控制衬底的退火过程,有效地控制了 GaN 外延薄膜的极性,从理论上研究了相应的热力学机制。在氢气退火下 SCAM 衬底上生长的 GaN 薄膜(0002)和(10 $\bar{1}2$)的 XRC 半高宽分别为 0.02°和 0.04°,具有良好的结晶性。如图 13 所示,利用反射高能电子衍射(Reflection high-energy electron diffraction, RHEED)和扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)进一步确定了 GaN 外延膜的极性。高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(High-angle annular dark-field

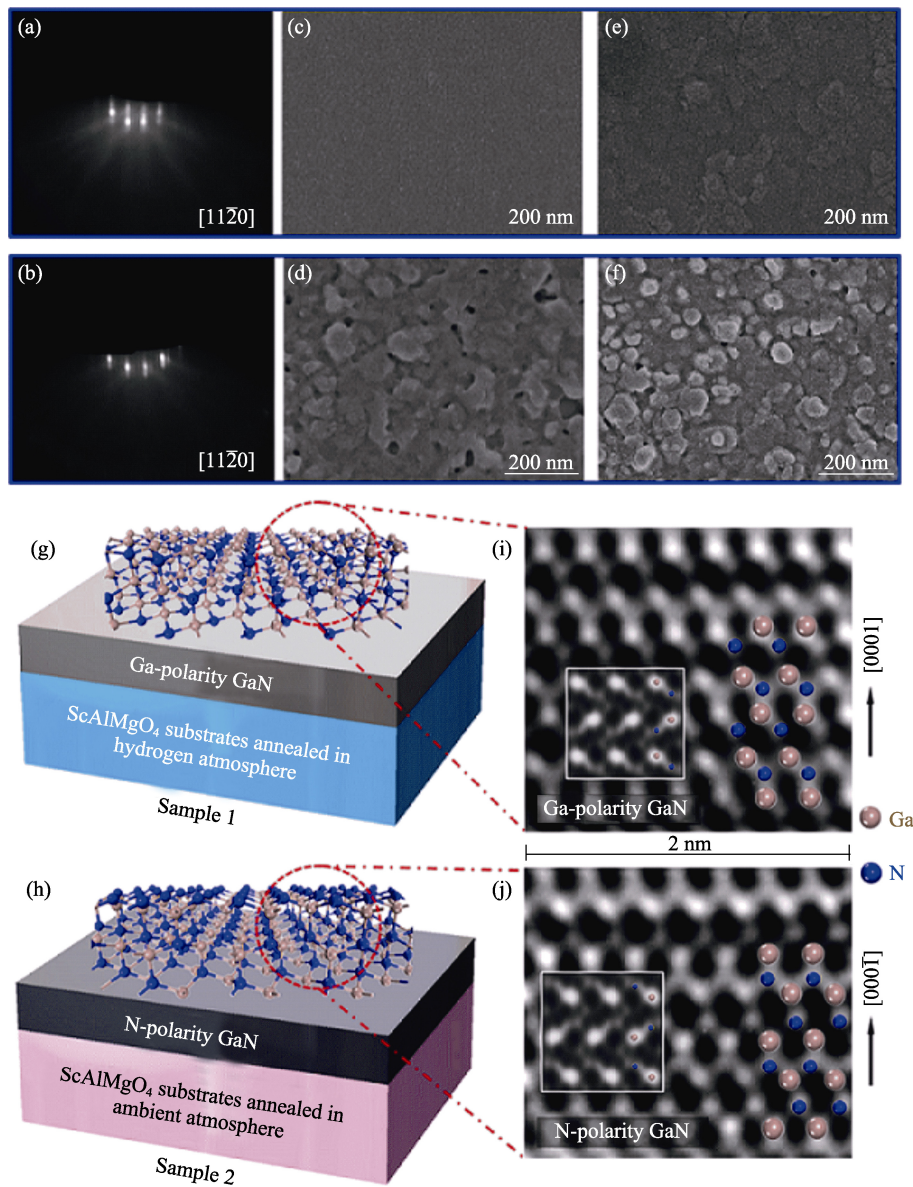


图 13 不同气氛下退火的 SCAM 衬底上生长的 GaN 外延薄膜^[86]

Fig. 13 GaN epitaxial films grown on SCAM substrate annealed under different atmospheres^[86]

(a, b) RHEED patterns for as-grown GaN epitaxial films on SCAM annealed in (a) hydrogen and (b) ambient atmosphere. (c, d) SEM images for as-grown GaN epitaxial films on SCAM annealed in (c) hydrogen and (d) ambient atmosphere; (e, f) Surfaces of GaN epitaxial films after molten KOH etching for (c) and (d), respectively; (g, h) Schematic structures of SCAM annealed in (g) hydrogen and (h) ambient atmosphere; (i, j) HAADF-STEM images and schematic illustrations of (i) Ga-polarity and (j) N-polarity GaN, where the bright spots in the HAADF images indicate Ga atoms and the dark ones indicate N atoms with insets showing the simulated micrograph

scanning transmission electron microscope, HAADF-STEM)准确地显示出原子排列, 直接展示了生长在氢气和环境气氛中退火 SCAM 衬底上的 GaN 外延膜的极性。氢气气氛中退火的 SCAM 衬底上生长的 GaN 具有 Ga 极性, 而环境气氛中退火的 SCAM 衬底上生长的 GaN 具有 N 极性。此外, Zheng 通过密度泛函理论(Density functional theory, DFT)的理论计算很好地解释了确定晶体极性的热力学机制。理论中构建了用于计算的 M-O₁ 终止面(Al/Mg 面)和 O-Sc 终止面(O 面), 这些表面与 SCAM 衬底的退火过程有关。计算出的 Ga 极性和 N 极性的 GaN

吸附能表明: Ga 极性 GaN 应主要在氢气气氛中退火的 SCAM 衬底上生长, 而 N 极性 GaN 应主要在环境气氛中退火的 SCAM 衬底上生长, 即 N 原子更倾向于沉积吸附在 Al/Mg 面 SCAM 衬底上的 Ga 原子顶部, 导致 Ga 极性; 而 Ga 原子优先停留堆叠在 O 面上的三个 N 原子的中心 SCAM 衬底, 产生 N 极性。这项有效生长极性可控的 GaN 外延薄膜的工作对于制造用于各种应用的不同极性的 GaN 基器件具有重要意义, 例如用于发光二极管的 Ga 极性 GaN 和用于增强型高电子迁移率晶体管的 N 极性 GaN 等。

4.2 ZnO 薄膜外延

ZnO 属于 II-VI 族宽禁带半导体, 常用的外延 ZnO 薄膜, 具有与 GaN 相似的纤锌矿结构, 属于 $P6_3mc$ 空间群, 每个晶胞含有两个 ZnO 分子, 其晶胞参数为 $a=0.325$ nm, $c=0.521$ nm, $V=0.0477$ nm³ [87]。Zn²⁺ 与 O²⁻ 组成 [ZnO₄] 四面体, 沿 c 向相互嵌套排布, 如图 14 所示。ZnO 是一种常见的高熔点(熔点为 2245 K)直接带隙半导体材料, 其禁带宽度为 3.37 eV [65], 击穿场强 3.8 MV/cm [88]。由于存在氧空位与锌间隙离子, ZnO 是天然的 n 型半导体材料 [89-91]。ZnO 作为直接带隙半导体材料, 是高效蓝紫发光器件的重要半导体材料 [92-94]。近年来, ZnO 以其优良的闪烁性能与较高的光输出性能, 作为闪烁材料引起了人们的关注。ZnO 蓝紫波段发射衰减寿命为 400 ps, 满足一些高能粒子(例如 α 离子)探测条件 [95]。目前 ZnO 单晶生长的方法主要有水热法、助熔剂法、坩埚下降法与气相沉积法等, 同样受限于晶体尺寸与成本, 面临着与 GaN 外延器件相同的困境。相比于常用的蓝宝石衬底, SCAM 与 ZnO 的晶格失配仅为 0.09% [65], 且热膨胀系数相当 [37], 是理想的 ZnO 外延衬底材料。在 SCAM 单晶衬底上外延 ZnO 最常用的方法是 MBE 与 PLD 技术。

1999 年 Ohtomo 等 [65] 首次报道使用激光分子束外延(Laser-MBE)技术在 SCAM 衬底上成功外延了 ZnO 薄膜, 与衬底的外延取向关系为 $(0001)_{\text{ZnO}} // (0001)_{\text{SCAM}}$ 、 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} // (11\bar{2}0)_{\text{SCAM}}$, 且没有观察到任何其他晶面的取向, 如图 15(a) 所示。ZnO 的晶面弯曲, 例如面内弯曲($\Delta\phi$)与面外弯曲($\Delta\omega$)分别表示在 SCAM 与蓝宝石衬底上外延生长的 ZnO(10 $\bar{1}1$)晶面和(0002)晶面的 XRC 半峰宽与生长温度的函数关系(如图 15(b, c)所示)。生长在 723 K 以上的 ZnO/SCAM 的 $\Delta\phi$ 和 $\Delta\omega$ 值与温度无关, 分别小于 0.02° 和 0.01°, 而仅在 623 K 生长的样品中检测到 $\Delta\omega$ 的轻微增加。当 ZnO 薄膜在蓝宝石

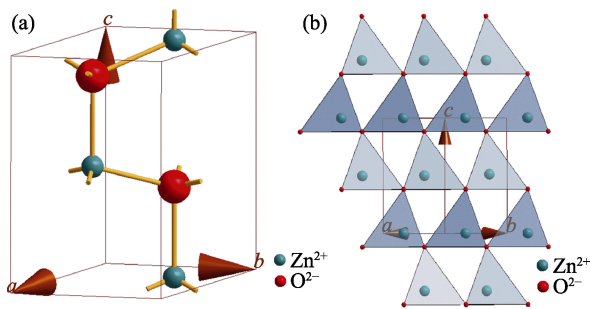


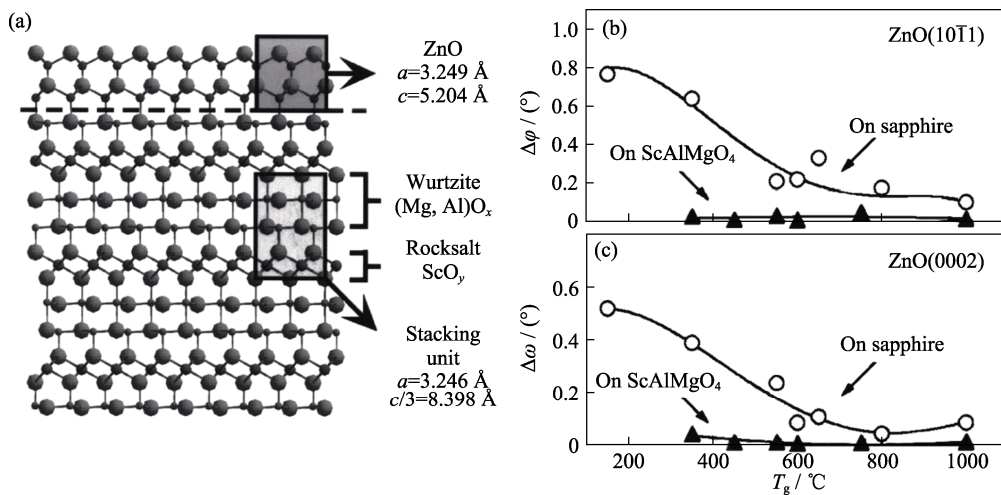
图 14 ZnO 晶体结构示意图

Fig. 14 Crystal structural diagram of ZnO
(a) Unit cell; (b) Distribution of [ZnO₄] tetrahedron

上生长时, 在整个温度范围内观察到多得多的 $\Delta\phi$ 和 $\Delta\omega$ 值, 随着温度升高, $\Delta\phi$ 和 $\Delta\omega$ 值下降, 但仍分别大于 0.09° 和 0.04°。因此, 可以看出在 SCAM 衬底上即使生长温度低至 673 K 也可以获得具有与块状晶体相当结晶度的 ZnO 薄膜。外延生长的 ZnO 薄膜具有高表面光滑度、高结晶度和优异的电学特性, 例如低残余载流子浓度($\sim 10^{15}$ cm⁻³)和高电子迁移率(~ 100 cm²/(V·s))。这些优异特性为制造复杂异质结构以及 p 型 ZnO 提供了可能性。在此之后, Laser-MBE 技术成为 SCAM 衬底上外延 ZnO 薄膜的主流方法。2004 年 Tsukazaki 等 [96] 尝试使用 Laser-MBE 技术在 SCAM 衬底上外延生长电子迁移率超过体单晶的非掺杂 ZnO 薄膜, 并利用温度重复调制(Repeated temperature modulation, RTM)技术制成 p 型掺杂 ZnO 薄膜, 使得能够通过优化生长参数和器件结构来提高器件性能, 接下来的挑战是通过优化 p 型 ZnO 的生长工艺来提高空穴浓度。

近些年来使用等离子体辅助分子束外延(Plasma-assisted-MBE, PA-MBE)技术生长 ZnO 也有相关报道。2017 年 Wen 等 [97], 2022 年 Trinkler 等 [98] 相继采用 PA-MBE 技术在 SCAM 单晶衬底上成功生长了 ZnO 薄膜。此外使用传统 PLD 技术生长 ZnO 薄膜也有报导。2002 年 Tsukazaki 等 [99] 利用 PLD 技术在晶格匹配的 SCAM 衬底上生长了高结晶度的 ZnO 薄膜, 并掺入 Ga 原子作为施主, N 原子作为受主。通过交替烧蚀 Ga 掺杂的 ZnO 陶瓷、高纯 ZnO 靶材和氮基源, 可以很好地控制 Ga 和 N 的掺杂浓度, 进而探索 ZnO 薄膜的 p 型掺杂。然而样品中并没有出现任何 p 型导电的迹象, 这可能是由于研究中的生长温度相当高, 没有形成 N-Ga-N 的稳定复合物, 在 ZnO 中过量的 N 作为自补偿中心, 可能会形成更稳定的 Ga-N 补偿对。

ZnO 薄膜的外延生长不仅可以通过气相途径获得, 也可以通过化学溶液法制备。化学溶液沉积(Cheical solution deposition, CSD)技术是通过旋涂或浸涂的方式将溶液前驱体沉积到衬底材料上, 而溶液前驱体在热处理过程中可以分解成所需的氧化物。热处理后, 薄膜由没有任何择优取向的多晶颗粒组成, 使用更高的温度定向生长并在单晶衬底上形成外延薄膜 [100-101]。2002 年 Tsukazaki 等 [102] 首次通过 CSD 技术在 SCAM(0001)面上成功生长 ZnO 薄膜。将含有乙酸锌二水化合物和乙醇胺的 2-甲氧基乙醇前驱体溶液旋涂在 SCAM 衬底上, 在空气环境下 573 K 预加热 10 min 后, 加热到 773 K 保持 5 h, 随后在 1123 K 的温度下保持 12 h。即使

图 15 采用激光分子束外延技术在 SCAM 衬底上外延生长 ZnO 薄膜^[65]Fig. 15 ZnO films grown by laser-MBE on SCAM substrate^[65]

(a) Schematic illustration of the crystal structure of SCAM consisting of alternating layers of wurtzite AlMgO_{2.5} (0001) and rock salt ScO_{1.5} (111) layers; During epitaxy of ZnO, the wurtzite layer of SCAM is interconnected with the wurtzite layer of ZnO; (b, c) In-plane twisting ($\Delta\phi$) and out-of-plane tilting ($\Delta\omega$) of epitaxial ZnO films on SCAM and sapphire substrates as a function of growth temperature; 1 Å=0.1 nm

在高温下, ZnO 与 SCAM 衬底之间并没有反应。外延 ZnO 薄膜在界面处成核, 在 SCAM 衬底的终止面上继续生长, [ZnO₄]四面体在 SCAM 衬底晶体的 AlMgO_{2.5} 终止层顶部继续生长, 延续纤锌矿结构的堆叠。

除了在 SCAM 单晶衬底上外延 GaN、ZnO 薄膜, 2009 年 Katase 等^[15]使用 PLD 技术在(111)YSZ 衬底上生长了具有原子级平坦界面的 SCAM 缓冲层, 并将氮等离子体作为氮源, 通过 MBE 技术生长 GaN 薄膜。GaN 薄膜在 SCAM/YSZ 衬底上外延生长, 外延关系为(0001)_{GaN}//(0001)_{SCAM}//(111)_{YSZ} 和(100)_{GaN}//(11 $\bar{2}$)_{SCAM}//(1 $\bar{1}$ 0)_{YSZ}。晶格匹配的 SCAM 缓冲层增强了 GaN 的横向晶粒生长并促进了大畴区 GaN 薄膜的外延。2010 年 Katase 等^[103]以(111)YSZ 衬底上外延的 SCAM 作为缓冲层, 利用 PLD 技术在 SCAM 上外延生长约 300 nm 厚的 ZnO 薄膜。SCAM 缓冲层增强了二维 ZnO 的生长, 抑制了位错等线缺陷的形成, 即使在低于 973 K 的温度下生长的 ZnO 薄膜也能提供较高的电子迁移率, 表明 SCAM 缓冲层同样可以生长高质量 ZnO 薄膜。

5 结语与展望

与其他 GaN 和 ZnO 异质衬底材料相比, SCAM 单晶衬底具有与外延层晶格失配和热失配小, 能够实现衬底与外延层自剥离后的重复使用, 衬底制备成本低等显著优势, 尤其在生长自支撑 GaN 方面具有良好的市场应用潜力。作为新型衬底材料, SCAM 还有诸多问题亟需继续深入研究并获得突破。

SCAM 属于多元高熔点氧化物, 原料固相烧合成纯相的难度较大, 且反应的动力学过程仍需进一步探索。目前大尺寸、高质量 SCAM 单晶仅限于通过提拉法生长, 且报道较少, 该生长技术基本上被日本垄断, 国内迫切需要研发 SCAM 晶体的生长新方法新技术, 打破日本的技术垄断。此外, 控制 SCAM 衬底的生产成本也十分重要, 针对不同应用需求选择合适的生长方法, 扩大晶体尺寸、提高生长速率、提高良品率、扩大生产规模, 从而降低单片 SCAM 衬底的成本, 推动半导体衬底产业的发展。

参考文献:

- [1] ZHANG L, YU J, HAO X, *et al.* Influence of stress in GaN crystals grown by HVPE on MOCVD-GaN/6H-SiC substrate. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 4179.
- [2] ZHANG P M, WANG J F, CAI D M, *et al.* Progress on GaN single crystal substrate grown by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, **49(11)**: 1970.
- [3] LEE W, PARK M, LEE W, *et al.* Characteristic comparison between GaN layer grown on c-plane cone shape patterned sapphire substrate and planar c-plane sapphire substrate by HVPE. *Journal of Crystal Growth*, 2018, **493**: 8.
- [4] LEE M, AHNC W, VUTK O, *et al.* First observation of electronic trap levels in freestanding GaN crystals extracted from Si substrates by hydride vapour phase epitaxy. *Scientific Reports*, 2019, **9(1)**: 7128.
- [5] TAMURA K, OHTOMO A, SAIKUSA K, *et al.* Epitaxial growth of ZnO films on lattice-matched ScAlMgO₄ (0001) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **214-215**: 59.
- [6] RAMIREZ P. Oxide electronics emerge. *Science*, 2007, **315**: 1377.
- [7] OBATA T, TAKAHASHI R, OHKUBO I, *et al.* Epitaxial ScAlMgO₄ (0001) films grown on sapphire substrates by flux-mediated epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2006, **89(19)**: 191910.

- [8] KATASE T, NOMURA K, OHTA H, *et al.* Fabrication of ScAlMgO₄ epitaxial thin films using ScGaO₃(ZnO)_m buffer layers and its application to lattice-matched buffer layer for ZnO epitaxial growth. *Thin Solid Films*, 2008, **516(17)**: 5842.
- [9] YANAGIDA T, KOSHIMIZU M, KAWANO N, *et al.* Optical and scintillation properties of ScAlMgO₄ crystal grown by the floating zone method. *Materials Research Bulletin*, 2017, **95**: 409.
- [10] NOBORU K, TAKAHIKO M, MASAKI N. Compounds which have InFeO₃(ZnO)_m-type structures (*m*= integer). *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, **81**: 70.
- [11] GRAJCZYK R, SUBRAMANIAN M. Structure-property relationships of YbFe₂O₄- and Yb₂Fe₃O₇-type layered oxides: a bird's eye view. *Progress in Solid State Chemistry*, 2015, **43(1/2)**: 37.
- [12] AKEN B, MEETSMA A, PALSTRA T. Structural view of hexagonal non-perovskite AMnO₃. 2001, DOI: 10.48550/oxford-journals.oxford.mat.0106298.
- [13] VAN A, MEETSMA A, PALSTRA T. Hexagonal YMnO₃. *Acta Crystallographica Section C*, 2001, **57(3)**: 230.
- [14] MIZOGUCHI H, SLEIGHT A, SUBRAMANIAN M. New oxides showing an intense blue color based on Mn³⁺ in trigonal-bipyramidal coordination. *Inorganic Chemistry*, 2011, **50(1)**: 10.
- [15] KATASE T, NOMURA K, OHTA H, *et al.* Large domain growth of GaN epitaxial films on lattice-matched buffer layer ScAlMgO₄. *Materials Science and Engineering: B*, 2009, **161(1/2/3)**: 66.
- [16] SCHMITZ O, HORST K. Über eine neue klasse quarternärer oxide von typus M^{II}M^{III}InO₄. die lichtabsorption des 2-wertigen kupfers, nickels und kobalts sowie des 3-wertigen chroms. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 1965, **341(5/6)**: 252.
- [17] KATO K, KAWADA I, KIMIZUKA N, *et al.* Die Kristallstruktur von YbFe₂O₄. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1975, **141(1-6)**: 314.
- [18] GÉRARDIN R, ALEBOUYEH A, JEANNOT F, *et al.* Sur l'existence des oxydes rhomboédriques A(III)B(II)B(III)O₄. *Materials Research Bulletin*, 1980, **15(5)**: 647.
- [19] NOBORU K, AKIJI Y, HARUO O, *et al.* The stability of the phases in the Ln₂O₃-FeO-Fe₂O₃ systems which are stable at elevated temperatures (Ln: Lanthanide elements and Y). *Journal of Solid State Chemistry*, 1983, **49(1)**: 65.
- [20] NESPOLO M, SATO A, OSAWA T, *et al.* Synthesis, crystal structure and charge distribution of InGaZnO₄. X-ray diffraction study of 20 kB single crystal and 50 kB twin by reticular merohedry. *Crystal Research and Technology*, 2000, **35(2)**: 151.
- [21] MURAT A, MEDVEDEVA J E. Electronic properties of layered multicomponent wide-band-gap oxides: a combinatorial approach. *Physical Review B*, 2012, **85(15)**: 155101.
- [22] WALSH A, DA S, WEI S, *et al.* Nature of the band gap of In₂O₃ revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy. *Physical Review Letters*, 2008, **100(16)**: 167402.
- [23] WALSH A, DA F, WEI S. Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors. *Physical Review B*, 2008, **78(7)**: 075211.
- [24] KÖRBER C, KRISHNAKUMAR V, KLEIN A, *et al.* Electronic structure of In₂O₃ and Sn-doped In₂O₃ by hard X-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 2010, **81(16)**: 165207.
- [25] WALSH A, DA S, WEI S. Multi-component transparent conducting oxides: progress in materials modelling. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2011, **23(33)**: 334210.
- [26] HUDA M, YAN Y, WALSH A, *et al.* Group-IIIA versus IIIB delafossites: electronic structure study. *Physical Review B*, 2009, **80(3)**: 035205.
- [27] SCANLON D, WALSH A, MORGAN B, *et al.* Effect of Cr substitution on the electronic structure of CuAl_{1-x}Cr_xO₂. *Physical Review B*, 2009, **79(3)**: 035101.
- [28] SCANLON D, WALSH A, WATSON G. Understanding the p-type conduction properties of the transparent conducting oxide CuBO₂: a density functional theory analysis. *Chemistry of Materials*, 2009, **21(19)**: 4568.
- [29] WALSH A, DA S, WEI S. Interplay between order and disorder in the high performance of amorphous transparent conducting oxides. *Chemistry of Materials*, 2009, **21(21)**: 5119.
- [30] WALSH A, CATLOW C. Structure, stability and work functions of the low index surfaces of pure indium oxide and Sn-doped indium oxide (ITO) from density functional theory. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20(46)**: 10438.
- [31] TAMURA K, MAKINO T, TSUKAZAKI A, *et al.* Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄ (0001) substrates. *Solid State Communications*, 2003, **127(4)**: 265.
- [32] MEDVEDEVA J, HETTIARACHCHI C. Tuning the properties of complex transparent conducting oxides: role of crystal symmetry, chemical composition, and carrier generation. *Physical Review B*, 2010, **81(12)**: 125116.
- [33] NOBORU K, TAKAHIKOM. Spinel, YbFe₂O₄, and Yb₂Fe₃O₇ types of structures for compounds in the In₂O₃ and Sc₂O₃-A₂O₃-BO systems [A: Fe, Ga, or Al; B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at temperatures over 1000 °C. *Journal of Solid State Chemistry*, 1985, **60(3)**: 382.
- [34] BYLANDER D, KLEINMAN L. Good semiconductor band gaps with a modified local-density approximation. *Physical Review B*, 1990, **41(11)**: 7868.
- [35] HELLMAN E, BRANDLE C, SCHNEEMEYER L, *et al.* ScAlMgO₄: an oxide substrate for GaN epitaxy. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 1996, **1**: U3.
- [36] IWANAGA H, KUNISHIGE A, TAKEUCHI S. Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type crystals. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**: 2451.
- [37] SIMURA R, SUGIYAMA K, NAKATSUKA A, *et al.* High-temperature thermal expansion of ScAlMgO₄ for substrate application of GaN and ZnO epitaxial growth. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, **55(9)**: 099201.
- [38] TANG H, XU J, DONG Y, *et al.* Study on growth and characterization of ScAlMgO₄ substrate crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **471(1/2)**: L43.
- [39] DE HAAS J, DORENBOS P. Advances in yield calibration of scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, **55(3)**: 1086.
- [40] ABRAHAMS S, MARSH P, BRANDLE C. Laser and phosphor host La_{1-x}MgAl_{11+x}O₁₉ (x=0.050): crystal structure at 295 K. *The Journal of Chemical Physics*, 1986, **86(5)**: 4221.
- [41] CHAUD X, MESLIN S, NOUDEM J, *et al.* Isothermal growth of large YBaCuO single domains through an artificial array of holes. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **275(1/2)**: 855.
- [42] HANSKARL B. Über Oxoscandate. II. Zur Kenntnis des MgSc₂O₄. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 1966, **343(3/4)**: 113.
- [43] NANCY R. High pressure study of ScAlO₃ perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1998, **25**: 597.
- [44] ZAWRAH M, HAMAAD H, MEKY S. Synthesis and characterization of nano MgAl₂O₄ spinel by the co-precipitated method. *Ceramics International*, 2007, **33(6)**: 969.
- [45] TANG H, DONG Y, XU J, *et al.* Study on the growth of lattice-matched ScAlMgO₄ substrate for GaN and ZnO based film epitaxy. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, **36(3)**: 612.
- [46] NOBORU K, TAKAHIKO M, YOSHIO M, *et al.* Homologous compounds, InFeO₃(ZnO)_m (*m*=1-9). *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, **74(1)**: 98.
- [47] TANG H, DONG Y, XU J, *et al.* Growth defects of ScAlMgO₄

- crystal. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **36(5)**: 689.
- [48] FUKUDA T, SHIRAIISHI Y, NANTO T, *et al.* Growth of bulk single crystal ScAlMgO₄ boules and GaN films on ScAlMgO₄ substrates for GaN-based optical devices, high-power and high-frequency transistors. *Journal of Crystal Growth*, 2021, **574**: 126286.
- [49] ISHIJI K, FUJII T, ARAKI T, *et al.* Observation of defect structure in ScAlMgO₄ crystal using X-ray topography. *Journal of Crystal Growth*, 2022, **580**: 136477.
- [50] YAO Y, HIRANO K, YAMAGUCHI H, *et al.* A synchrotron X-ray topography study of crystallographic defects in ScAlMgO₄ single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **896**: 163025.
- [51] KARCH K, WAGNER M, BECHSTEDT F. *Ab initio* study of structural, dielectric, and dynamical properties of GaN. *Physical Review B*, 1998, **57(12)**: 7043.
- [52] ZOU J, KOTCHETKOV D, BALANDIN A, *et al.* Thermal conductivity of GaN films: effects of impurities and dislocations. *Journal of Applied Physics*, 2002, **92(5)**: 2534.
- [53] STEPHEN P, FAN R. GaN electronics. *Advanced Materials*, 2000, **12(21)**: 1571.
- [54] LIU L, EDGAR J. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering R*, 2002, **37**: 61.
- [55] WANG W, YANG W, WANG H, *et al.* Epitaxial growth of GaN films on unconventional oxide substrates. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2(44)**: 9342.
- [56] WANG W, YAN T, YANG W, *et al.* Effect of growth temperature on the properties of GaN epitaxial films grown on magnesium aluminate scandium oxide substrates by pulsed laser deposition. *Materials Letters*, 2016, **183**: 382.
- [57] ERRANDONEA D, KUMAR R S, RUIZ-FUERTE J, *et al.* High-pressure study of substrate material ScAlMgO₄. *Physical Review B*, 2011, **83(14)**: 144104.
- [58] OHNISHI K, KUBOYA S, TANIKAWA T, *et al.* Reuse of ScAlMgO₄ substrates utilized for halide vapor phase epitaxy of GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, **58(C)**: SC1023.
- [59] FUKUI T, SAKAGUCHI T, MATSUDA Y, *et al.* Metalorganic vapor phase epitaxy of GaN on 2 inch ScAlMgO₄ (0001) substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2022, **61(9)**: 090904.
- [60] UETA A, OHNO H, YANAGITA N, *et al.* High quality nitride semiconductors grown on novel ScAlMgO₄ substrates and their light emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, **58(C)**: SC1041.
- [61] WILLIAM M, JACQUES P. GaN growth on sapphire. *Journal of Crystal Growth*. 1997, **178**: 168.
- [62] PAL S, JACOB C. Silicon—a new substrate for GaN growth. *Bulletin of Materials Science*, 2004, **27(6)**: 501.
- [63] DING S A, BARMAN S R, HORN K, *et al.* Valence band discontinuity at a cubic GaN/GaAs heterojunction measured by synchrotron-radiation photoemission spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 1997, **70(18)**: 2407.
- [64] FAUGIER J, LAZAR F, MARICHY C, *et al.* Influence of the lattice mismatch on the atomic ordering of ZnO grown by atomic layer deposition onto single crystal surfaces with variable mismatch (InP, GaAs, GaN, SiC). *Condensed Matter*, 2017, **2(1)**: 3.
- [65] OHTOMO A, TAMURA K, SAIKUSA K. Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates. *Applied Physics Letters*, 1999, **75(17)**: 2635.
- [66] HASSAN J J, MAHDI M A, RAMIZY A, *et al.* Fabrication and characterization of ZnO nanorods/p-6H-SiC heterojunction LED by microwave-assisted chemical bath deposition. *Superlattices and Microstructures*, 2013, **53**: 31.
- [67] ZHU J, LIN B, SUN X, *et al.* Heteroepitaxy of ZnO film on Si(111) substrate using a 3C-SiC buffer layer. *Thin Solid Films*, 2005, **478(1/2)**: 218.
- [68] DEHM G, INKSON B, WAGNER T. Growth and microstructural stability of epitaxial Al films on (0001) α -Al₂O₃ substrates. *Acta Materialia*, 2002, **50**: 5021.
- [69] STOCKMEIER M, SAKWE S A, HENS P, *et al.* Thermal expansion coefficients of 6H silicon carbide. *Materials Science Forum*, 2008, **600–603**: 517.
- [70] MIDDELMANN T, WALKOV A, BARTL G, *et al.* Thermal expansion coefficient of single-crystal silicon from 7 K to 293 K. *Physical Review B*, 2015, **92(17)**: 174113.
- [71] SOMA T, SATOH J, MATSUO H. Thermal expansion coefficient of GaAs and InP. *Solid State Communications*, 1982, **42(12)**: 889.
- [72] KURLOV V. Sapphire: Properties, Growth, and Applications. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., 2001: 8259–8264.
- [73] LIU Z, MASUDA A, KONDO M. Investigation on the crystal growth process of spherical Si single crystals by melting. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311(16)**: 4116.
- [74] KAKIMOTO K, HIBIYA T. Temperature dependence of viscosity of molten GaAs by an oscillating cup method. *Applied Physics Letters*, 1987, **50(18)**: 1249.
- [75] ZHENG Q, LI C, RAI A, *et al.* Thermal conductivity of GaN, ⁷¹GaN, and SiC from 150 K to 850 K. *Physical Review Materials*, 2019, **3(1)**: 014601.
- [76] SHIBATA H, WASEDA Y, OHTA H, *et al.* High thermal conductivity of gallium nitride (GaN) crystals grown by HVPE process. *Materials Transactions*, 2007, **48(10)**: 2782.
- [77] GLASSBRENNER C, SLACK G. Thermal conductivity of silicon and Germanium from 3 K to the melting point. *Physical Review*, 1964, **134(4A)**: A1058.
- [78] CARLSON R, SLACK G, SILVERMAN S. Thermal conductivity of GaAs and GaAs_{1-x}P_x laser semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 1965, **36(2)**: 505.
- [79] LI G, WANG W, YANG W, *et al.* Epitaxial growth of group III-nitride films by pulsed laser deposition and their use in the development of LED devices. *Surface Science Reports*, 2015, **70**: 380.
- [80] WANG W, YANG W, LI G. Quality-enhanced GaN epitaxial films grown on (La, Sr)(Al, Ta)O₃ substrates by pulsed laser deposition. *Materials Letters*, 2016, **168**: 52.
- [81] IWABUCHI T, KUBOYA S, TANIKAWA T, *et al.* Ga-polar GaN film grown by MOVPE on cleaved ScAlMgO₄(0001) substrate with millimeter-scale wide terraces. *Physica Status Solidi A*, 2017, **214(9)**: 1600754.
- [82] FLORIDUZ A, MATIOLI E. Direct high-temperature growth of single-crystalline GaN on ScAlMgO₄ substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2022, **61(4)**: 048002.
- [83] KIM T, MATSUKI N, OHTA J, *et al.* Epitaxial growth of AlN on single-crystal Ni(111) substrates. *Applied Physics Letters*, 2006, **88(12)**: 121916.
- [84] CAI H, LIANG P, HÜBNER R, *et al.* Composition and bandgap control of Al_xGa_{1-x}N films synthesized by plasma-assisted pulsed laser deposition. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(20)**: 5307.
- [85] WANG W, YAN T, YANG W, *et al.* Epitaxial growth of GaN films on lattice-matched ScAlMgO₄ substrates. *CrystEngComm*, 2016, **18(25)**: 4688.
- [86] ZHENG Y, WANG W, LI X, *et al.* Polarity-controlled GaN epitaxial films achieved via controlling the annealing process of ScAlMgO₄ substrates and the corresponding thermodynamic mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122(28)**: 16161.
- [87] BORYSIEWICZ M. ZnO as a functional material: a review. *Crystals*, 2019, **9(10)**: 505.

- [88] KOZUKA Y, TSUKAZAKI A, KAWASAKI M. Challenges and opportunities of ZnO-related single crystalline heterostructures. *Applied Physics Reviews*, 2014, **1(1)**: 011303.
- [89] HALIBURTON L, GILES N, GARCES N, *et al.* Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor. *Applied Physics Letters*, 2005, **87(17)**: 172108.
- [90] KIM K, NIKI S, OH J, *et al.* High electron concentration and mobility in Al-doped n-ZnO epilayer achieved via dopant activation using rapid-thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 2005, **97(6)**: 066103.
- [91] MAKINO T, SEGAWA Y, TSUKAZAKI A, *et al.* Electron transport in ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 2005, **87(2)**: 022101.
- [92] LOOK D. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering*, 2001, **B80**: 383.
- [93] LOOK D, CLAFLIN B. P-type doping and devices based on ZnO. *Physica Status Solidi B*, 2004, **241(3)**: 624.
- [94] LOOK D, CLAFLIN B, ALIVOV Y I, *et al.* The future of ZnO light emitters. *Physica Status Solidi A*, 2004, **201(10)**: 2203.
- [95] NEAL J, GILES N, YANG X, *et al.* Evaluation of melt-grown, ZnO single crystals for use as alpha-particle detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, **55(3)**: 1397.
- [96] TSUKAZAKI A, OHTOMO A, ONUMA T, *et al.* Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Materials*, 2004, **4(1)**: 42.
- [97] WEN M C, YAN T, CHANG L, *et al.* Achieving high MgO content in wurtzite ZnO epilayer grown on ScAlMgO₄ substrate. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **477**: 174.
- [98] TRINKLER L, AULIKA I, KRIEKE G, *et al.* Characterization of wurtzite Zn_{1-x}Mg_xO epilayers grown on ScAlMgO₄ substrate by methods of optical spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **912**: 165178.
- [99] TSUKAZAKI A, SAITO H, TAMURA K, *et al.* Systematic examination of carrier polarity in composition spread ZnO thin films codoped with Ga and N. *Applied Physics Letters*, 2002, **81(2)**: 235.
- [100] MASASHI O, HIROMITSU K, TOSHINOBU Y. Sol-Gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin Solid Films*, 1997, **306**: 78.
- [101] YUTAKA O, HISAO S, TOSHIMASA T, *et al.* Microstructure of TiO₂ and ZnO films fabricated by the Sol-Gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**: 825.
- [102] WESSLER B, STEINECKER A, MADER W. Epitaxial growth of ZnO thin films on ScAlMgO₄ (0001) by chemical solution deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **242**: 283.
- [103] KATASE T, NOMURA K, OHTA H, *et al.* Fabrication of atomically flat ScAlMgO₄ epitaxial buffer layer and low-temperature growth of high-mobility ZnO films. *Crystal Growth & Design*, 2010, **10(3)**: 1084.