

# 新型蓝光衬底材料 $\text{LiAlO}_2$ 晶体的 生长和缺陷分析\*

徐 科 邓佩珍 周永宗 周国清 徐 军

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要**  $\text{LiAlO}_2$  和 GaN 的晶格失配率只有 1.4%，是一种很有希望的 GaN 外延生长衬底材料。本文利用温度梯度法生长出了透明的  $\text{LiAlO}_2$  单晶，并通过化学浸蚀、光学显微镜、透射电子显微镜、同步辐射 X 射线貌相术对晶体中的缺陷进行了检测。结果表明： $\text{LiAlO}_2$  在钼坩埚中无籽晶自由凝固结晶时，是沿(100)方向生长。用温度梯度法生长的  $\text{LiAlO}_2$  晶体质量良好，晶体中无气泡和包裹物。在  $\text{LiAlO}_2$ (100) 晶面上测得的位错密度为  $(3.8 \sim 6.0) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ，晶体中的主要缺陷为亚晶界或镶嵌结构，可能是由于温场不稳定、生长速率太快造成的。

**关键词** 晶体生长，缺陷，同步辐射，X 射线貌相。

近来宽带隙 III-V 族氮化物因其广阔的应用前景，日益受到人们的重视，但进展缓慢。一个主要原因就是缺乏与之相匹配的衬底材料，难得到高质量的外延膜，器件制备受到很大的限制。随着 p 型电导在 GaN、AlN 及其合金中的实现，提高外延膜的质量便成为焦点问题<sup>[1]</sup>。虽然在 GaN 衬底上同质外延前景诱人，但生长出大尺寸 GaN 单晶体尚需时日<sup>[2]</sup>。寻找其它理想的衬底材料也是有效途径之一。 $\text{LiAlO}_2$  和  $\text{LiGaO}_2$  是新近提出的和 GaN 匹配非常好的两种晶体，它们和几种常用衬底的比较列于表 1 中。可见它们是很有潜力的衬底材料。

Table 1. Misfit between GaN and the commonly used substrates

substrate materials	lattice parameters			lattice type	matching orientation	misfit
	a	b	c			
GaN	3.168		5.178	hexa.	0001	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.760		12.991	hexa.	0001	13.6%
MgO	4.126			cubic	100	13.0%
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.083			cubic	111	9.0%
SiC	3.080		15.120	hexa.	0001	3.5%
ZnO	3.252		5.313	hexa.	0001	2.2%
LiAlO <sub>2</sub>	5.169		6.260	tetra.	100	1.4%
LiGaO <sub>2</sub>	5.402	6.370	5.007	ortha.	100	0.2%

$\text{LiAlO}_2$  有三种同素异构体， $\alpha$ (六方)、 $\beta$ (单斜)、 $\gamma$ (四方)。四方相的空间群为  $p4_12_12$ 。由于熔体组份中的  $\text{Li}_2\text{O}$  在高温下挥发异常严重，用常规的恰克拉斯基提拉法生长  $\text{LiAlO}_2$  晶体

\* 国家科委 863 高科技资助项目。

收稿日期: 1997-07-02; 收到修改稿日期: 1997-11-03

比较困难, 很难得到高质量的晶体<sup>[3]</sup>。本文报道了用温度梯度法(TGT)生长  $\text{LiAlO}_2$  晶体, 并利用化学浸蚀、光学显微镜、同步辐射 X 射线貌相术对  $\text{LiAlO}_2$  晶体的质量进行了分析, 探讨了晶体生长和缺陷形成的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 晶体生长

晶体生长是用温度梯度法进行。原料在一个特殊设计的温梯炉中加热熔化, 通过控制炉内的温度梯度, 使熔体自下而上结晶。所用坩埚为钼坩埚, 并加盖, 以防止熔体组份挥发。原料为  $1 \cdot 1 \text{ mol}$  的高纯  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 混料后压成粉饼, 在  $1000^\circ\text{C}$  烧结。烧结时  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  分解为  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。晶体的起始生长温度约为  $1775 \pm 25^\circ\text{C}$ , 无籽晶, 熔体自由凝固结晶。晶体最终尺寸和坩埚尺寸相当, 无剩料。

### 1.2 缺陷分析

先用劳埃法和 X 射线定向仪对晶体定向。沿(001)、(100)面切取  $1.5 \text{ mm}$  厚的晶片并抛光。将抛光的晶片置入一种合适的化学试剂中, 由于位错周围的应变场, 晶体表面有位错露头的位置优先被腐蚀, 形成位错蚀坑。通过对晶片表面位错蚀坑分布的观测, 分析晶体中位错的分布特征、密度等初步的信息。然后利用 X 射线衍射貌相术对晶体中的质量作进一步的检测。所用光学显微镜为 Leitz 大视场显微镜。貌相分析在北京同步辐射实验室形貌站上进行, 光源为白光, 实验布置为透射劳埃几何的 Guinier-Tennevin 法, 底片到样品的距离取  $10 \text{ cm}$ , 曝光时间为  $30 \sim 60 \text{ s}$ 。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 晶体生长

实验表明控制结晶温度对获得高质量  $\text{LiAlO}_2$  晶体是非常重要的, 如果温度不合适会导致晶体失透或产生大量气泡。研究表明,  $\text{LiAlO}_2$  的准确熔点应在  $1775 \pm 25^\circ\text{C}$ 。

从宏观看, 晶体表面和坩埚接触的  $1 \sim 2 \text{ mm}$  深度范围内呈白奶色, 其余的均非常透明且无气泡, 如图 1 所示。通过劳埃照相和 X 射线定向仪分析, 确定  $\text{LiAlO}_2$  在钼坩埚中自由凝固的结晶方向为(100)。生长气氛对  $\text{LiAlO}_2$  的晶体生长也有重要影响, 在还原气氛中,  $\text{Li}_2\text{O}$  被分解为  $\text{Li}^+$  和  $\text{LiO}^-$ , 其中  $\text{Li}^+$  被进一步还原为  $\text{Li}$ ,  $\text{LiO}^-$  对钼坩埚有强烈的侵蚀作用, 大量金属颗粒沉积于坩埚底部。同时由于组份偏离化学计量比, 晶体呈乳白色, 可能和包裹物析出有关。生长温度越高, 这种情况越严重。为得到高质量的  $\text{LiAlO}_2$  单晶, 必须有最佳的温度梯度场和生长速率。坩埚加盖也很重要, 作者发现熔体在敞口的坩埚中, 由于挥发造成的失重达  $5\%$  之多, 因而用普通的提拉法生长  $\text{LiAlO}_2$  比较困难。

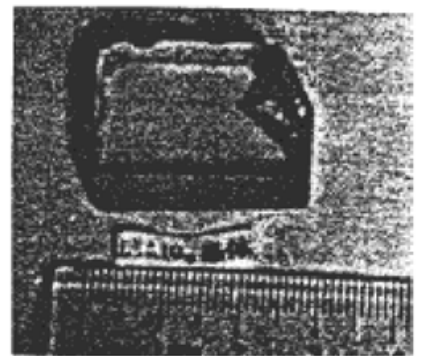


Fig.1 Photograph of part of the crystal

### 2.2 晶体中缺陷的光学显微分析

图 2 所示是用温梯法生长的  $\text{LiAlO}_2$  晶体两个低指数晶面上的位错蚀坑及分布情况。 $\text{LiAlO}_2$  是四方结构, 空间群为  $\text{P4}_12_12$ 。(001)面上的位错蚀坑为金字塔形或正四方锥形如图

2(a) 所示。(100) 面和(010) 面均为底面为平行四边形的锥形如图 2(b) 所示。(001) 面上的位错坑比(100) 面的较难得到, 浸蚀时间要稍长些。在所观察的取自不同部位的七块晶片中(尺寸为(10~20 mm) × (10~20 mm)), (001) 面上的位错蚀坑密度要低于(100) 面, 这与位错线延伸方向有关, 在晶片法线和位错线方向一致的表面, 位错蚀坑的密度显然要高于位错线所躺的表面。(001)、(100) 面位错蚀坑形状和晶体取向关系示意于图 2(c) 中, 在(100) 位向的晶片上位错蚀坑分布较随机, 而在(001) 晶片面上常观测到位错蚀坑排布成列, 如图 2(d) 所示。(001) 晶片上观测到的位错墙有时横穿整个试样。根据 X 射线定向仪测定, 位错墙两侧的晶体取向差可达  $5' \sim 30'$ , 有的可高达  $3 \sim 4^\circ$ 。在下面的分析中将作进一步讨论。

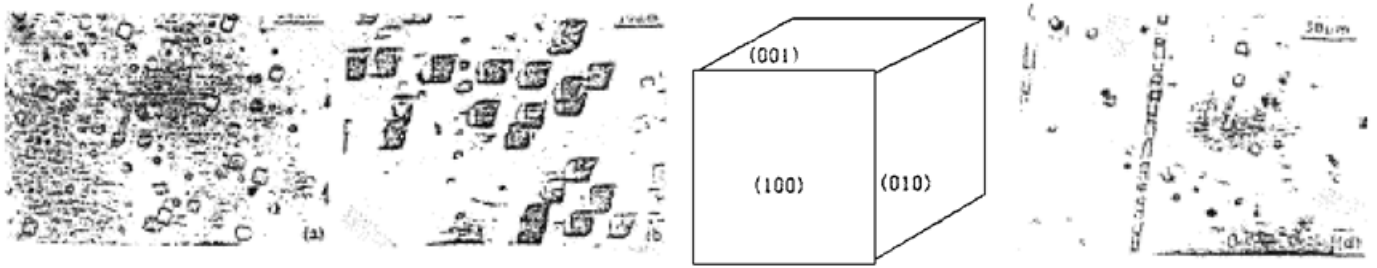


Fig. 2 Dislocation etching pits and their distribution characteristics in  $\text{LiAlO}_2$ . (a) (001) face, (b) (100) face, (c) etching pits' morphology and corresponding crystal orientations, (d) sub-grain boundary

利用温梯法生长的  $\text{LiAlO}_2$ , 除晶体底部和靠近坩锅的部位外, 在光学显微镜下晶体中很难发现有包裹物或气泡。在(100) 面上测得的平均位错密度为  $(3.8 \sim 6.0) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ , 目前正在探索在  $\text{LiAlO}_2$  衬底上 GaN 的外延生长。

### 2.3 晶体的 X 射线衍射貌相观测

X 射线貌相法是研究近完整晶体(位错密度  $D \leq 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) 缺陷的一种有力手段。同步辐射光源的应用更使它如虎添翼, 在秒级时间范围内即可得到晶片不同衍射晶面的貌相图片。

尽管  $\text{LiAlO}_2$  的生长较早就有报道<sup>[3]</sup>, 但还未见有关这种晶体中位错特性的研究工作。由前面分析可知,  $\text{LiAlO}_2$  的位错蚀坑密度在  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  的量级上, 从理论上讲, 这一密度正好有利于用 X 射线貌相术来对位错特征进行分析研究。但在拍摄的大量貌相中, 没有看到清晰的位错衍衬像, 只观察到了亚晶界和晶面弯曲的衍射衬度, 如图 3 所示。这是靠近坩锅边上的两块样品, 质量较差。有趣的是, 取自晶体不同部位的样品中, 观察到的亚晶界大都和(001) 面平行。限于篇幅, 这一问题将另文讨论。关于没有观察到位错衍衬像, 作者还没有很合理的解释。与其它晶体相比,  $\text{LiAlO}_2$  的位错蚀坑很小(即使经较长时间侵蚀), 这说明该晶体的位错伯氏矢量可能较小。看来要获得关于这一晶体中位错特性的信息, 需要进一步提高貌相分辨率。目前正在用理学 X 射线形貌相机作进一步的研究。并在另一种结构相似的  $\text{LiGaO}_2$  晶体中观察到清晰的位错衍衬像。

作者曾用透射电镜(TEM) 鉴定过  $\text{LiAlO}_2$  的晶体质量, 在制备的 12 个样品中, 没有观察到任何缺陷, 充分说明了  $\text{LiAlO}_2$  晶体在每一个亚晶粒或镶嵌块内是高度完整的。

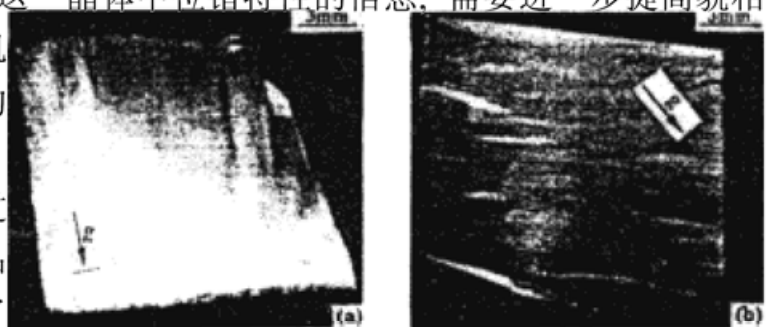


Fig. 3 Synchrotron radiation topographies of  $\text{LiAlO}_2$  plates. (a) (100) plate, (020) reflection, (b) (001) plate, (011) reflection

综上所述,  $\text{LiAlO}_2$  晶体中主要缺陷是亚晶界或镶嵌。这也是温梯法生长的晶体最容易产生的缺陷。为此必须解决如下几个问题: 1) 改进优化温度梯度场; 2) 控制合适的生长速率; 3) 尽可能地减小电源电压的波动。

**结 论** 1) 用温度梯度法成功生长出了较高质量的透明  $\text{LiAlO}_2$  单晶体; 2)  $\text{LiAlO}_2$  晶体 (001) 面上的位错蚀坑为正四棱锥或金字塔形, (100) 面和(010) 面均为底面为平行四边形的锥形。测得  $\text{LiAlO}_2$  晶体中的位错密度约为  $(3.8 \sim 6.0) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ; 3) 同步辐射 X 射线貌相研究表明  $\text{LiAlO}_2$  晶体中, 主要缺陷是亚晶界或镶嵌结构, 因而温度梯度场、生长速率需进一步优化; 4) 温梯法在生长组份挥发的晶体方面具有十分明显的优点; 5)  $\text{LiAlO}_2$  在钼坩埚中的自然结晶方向为  $\langle 100 \rangle$ 。

本课题得到南京大学固体微结构物理实验室开放课题和北京同步辐射实验室形貌站开放课题的资助, 感谢南京大学物理系刘文军博士的热情帮助和有益的讨论。

### 参 考 文 献

- [1] N. Grandjean, J. Massies, Leroux, Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **68**(7) : 2071~ 2073
- [2] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Gotz *et al.*, Homoepitaxy of GaN on polished bulk single crystals by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **68**(7) : 917~ 919
- [3] B. Cockayne, B. Lent, The Czochraslki growth of single crystal lithium aluminate,  $\text{LiAlO}_2$ . *J. Cryst. Growth*, 1981, **54** : 546~ 550

## Growth and Defects of Novel Substrate Material $\text{LiAlO}_2$ Crystal

Xu Ke    Deng Peizhen    Zhou Yongzong    Zhou Guoqing    Xu Jun  
 (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)  
 (Received 2 July 1997; revised 3 November 1997)

**Abstract** The lattice mismatch between  $\text{LiAlO}_2$  and GaN is only 1.4%, so  $\text{LiAlO}_2$  is expected to be a promising substrate for the epitaxy of GaN. In present work, large-sized and transparent  $\text{LiAlO}_2$  single crystal has been grown by using temperature gradient technique. The crystal quality was characterized by the methods of chemical etching, optical microscope, TEM and synchrotron source X-ray topography. The results showed that  $\text{LiAlO}_2$  grew along  $\langle 100 \rangle$  direction when it crystallized without using seed in Mo crucible. The crystal was free from bubbles and inclusions, and the dislocation density measured on (100) crystal plane was about  $(3.8 \sim 6.0) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ . The main defects were subgrain boundaries, which may be caused by the fluctuation of temperature field in the furnace or over-high growth rate. These two parameters should be optimized in further.

**Key words** crystal growth, defect, synchrotron radiation source, X ray topography.