

GaN 外延衬底 LiGaO₂ 晶体的生长和缺陷*

徐 科 徐 军 周国清 董 俊 邓佩珍

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 LiGaO₂ 与 GaN 的晶格失配率只有 0.2%，是一种很有潜力的蓝光衬底材料。通过多次实验，用提拉法生长了尺寸为 $\phi 15 \times 60$ mm 的高质量 LiGaO₂ 单晶。利用化学侵蚀、光学显微镜、透射电子显微镜对晶体中的缺陷进行了分析，研究了生长参数、原料化学配比对晶体质量的影响。LiGaO₂ 晶体在 $\{100\}$ 方向生长速率最快，在 $\{001\}$ 方向上生长较慢。由于原料按非化学计量比挥发致使组份偏离，容易产生 γ -Ga₂O₃ 包裹物。包裹物和位错的形成具有一定的相互促进作用，往往形成平行于 $\{001\}$ 面的亚晶界。通过调整原料配比、生长工艺参数可克服上述问题。

关键词 LiGaO₂ 晶体, 晶体生长, 外延衬底, GaN, 缺陷。

1 引 言

短波长发光器件如蓝色激光二极管在诸如彩色显示、激光打印、高密度信息存储、海底通讯等领域具有广阔的应用前景。通过几十年来的努力，目前已经能用 III-V 族氮化物制备出高亮度的蓝、绿光发光二极管(LEDs)，并达到商业化的水平。更令人振奋的是，在 GaN 基多量子阱结构中获得了室温连续激光输出(脉冲电流注入，峰值波长为 400.23 nm，半峰宽为 0.002 nm)，但是寿命只有 24~40 min^[1]。这些惊人的进展都基于 GaN 外延膜质量的不断提高。回顾整个发展过程，进展还是相当缓慢的，主要原因之一就是缺乏与 GaN 相匹配的衬底材料。例如目前最为广泛使用的蓝宝石(α -Al₂O₃)衬底与 GaN 的晶格失配率高达 13.6%。虽然通过缓冲层可改善外延膜和衬底的匹配，但这种严重的晶格失配仍会导致外延膜中高密度缺陷的产生，使器件的寿命和性能大大下降。虽然在 GaN 衬底上进行同质外延前景诱人，但生长出大尺寸 GaN 单晶体尚需时日^[2]，寻找其它理想的衬底材料也是解决问题的有效途径之一。LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 是新近提出的和 GaN 匹配非常好的两种晶体，它们和 GaN 的晶格失配率分别只有 1.4% 和 0.2%，是两种很有发展前景的衬底材料。

分别用温梯法和提拉法成功地生长出了 LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 单晶体。本文报道了 LiGaO₂ 的提拉法(Czochralski)生长，并利用化学浸蚀、光学显微镜、透射电子显微镜相结合的方法对 LiGaO₂ 晶体中的缺陷分布特征进行了分析。探讨了晶体特性、生长方法和缺陷形成的关系。关于 LiGaO₂ 衬底上的 GaN 外延生长也在探索之中。

* 国家科委 863 新材料领域资助项目。

收稿日期: 1997-08-07; 收到修改稿日期: 1998-01-06

2 实验方法

2.1 晶体生长

原料为 1·1 mol 的高纯 Li_2CO_3 和 Ga_2O_3 (纯度优于 99.99%), 经混料后在 1000°C 烧结 6 小时, 其中 Li_2CO_3 分解为 Li_2O 和 CO_2 。生长方法为提拉法, 采用 15 kW 的中频感应加热, 生长温度由热电偶及 PID 控制仪测控。首先在一直径为 2 mm 的铂丝上用“缩颈”的方法获取籽晶。最大的籽晶为 $\{100\}$ 取向。生长出的晶体稍呈乳黄色。如果提拉速度不合适, 晶体会完全失透。在生长过程中, 发现熔体挥发较严重(主要是 Li_2O 的挥发, 下面的分析将证实这一点)。多次实验表明, 晶体质量可通过使 Li_2O 适当过量、优化晶体转速和生长速率而大大地提高。在下述生长参数下成功生长出了 $\phi 15 \times 60$ mm 的透明 LiGaO_2 单晶体: Li_2CO_3 过量 1~3% (mol), 生长速率 1~1.5 mm/h, 晶体转速 15~30 rpm。

2.2 缺陷分析

先用劳埃法和 X 射线定向仪对晶体定向。沿(001)、(100)、(010)三个低指数面切取 1.5 mm 厚的晶片并抛光。将抛光的晶片用一种合适的化学试剂将有位错露头的位置显示出来, 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。在上述观测的基础上, 于不同条件下生长的晶体中沿(100)、(001)切取 0.5 mm 厚的薄片制成透射电子显微镜样品, 对晶体中的位错等缺陷的形成作进一步的分析。

3 实验结果及讨论

实验中观测到 LiGaO_2 的自然成核方向为 $\{100\}$ 晶向, 在这个方向上具有最大的生长速率, 因而很容易获得 $\{100\}$ 方向的籽晶。这是由于在 LiGaO_2 中, $[\text{GaO}_4]$ 以四面体链的形式平行排列于 $\{100\}$ 方向, 而 Ga-O 键为最强键, 由 PBC 矢量分析可知, 其生长速率最大的方向为 $\{100\}$, 最慢生长速率的晶向为 $\{001\}$ 。沿 $\{100\}$ 方向生长的 LiGaO_2 晶体, 其显露面始终为 (001) 面。下面就生长条件对晶体质量的影响作详细的讨论。

图 1 所示是不同 Li_2CO_3 和 Ga_2O_3 配比所生长的 LiGaO_2 晶体中(100)晶面上的位错蚀坑形貌及分布, 切片均取自晶体尾部。 LiGaO_2 (100)晶面上的位错蚀坑示于图 1(a)的左上角, 是一沿 $\{001\}$ 方向伸长的锥形。纵观图 1(a)、(b)、(c)、(d), 一般在位错蚀坑同方向的端部都能看到由包裹物而形成的蚀坑, 这在图 1(c)左上部所示的局部放大相中可更清楚地看到, 即位错和包裹物是相互伴生的。图 1(a)是按 LiGaO_2 化学计量配比、中等提拉速率所生长的晶体在(100)切片上典型的化学腐蚀形貌, 图中弯曲的“条纹”是由位错及包裹物形成的蚀坑

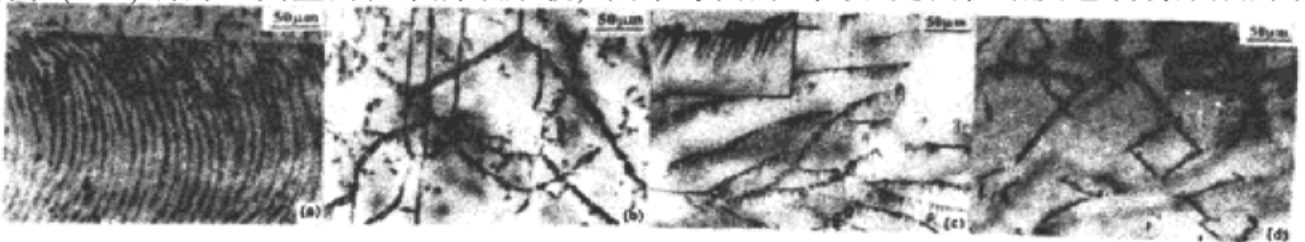


Fig. 1 Distribution characteristics of defects in LiAlO_2 crystal grown in different conditions. (a) Stoichiometrical charge, medium pulling rate; (b) A little excess of Li_2CO_3 in starting materials, medium pulling rate; (c) With the same starting materials as (b), higher pulling rate; (d) Optimized charge, appropriate pulling rate

组成。由于包裹物的存在,位错蚀坑的规则形状已很不明显,在高倍放大时,可以看到位错蚀坑中有由于包裹物造成的择优腐蚀痕迹。图 1(a) 中每一条纹间距大约为 20 μm , 作者认为这是由于熔体挥发造成组份偏离、经一定生长周期后在界面上析出大量的包裹物从而伴生了相当数量的位错所形成的。在这个晶体中观测到三个平行的小角晶界,界面均平行于(001)晶面, X 射线衍射测得界面两侧的最大位向差约为 7°。这可能和(001)面生长速率较低有关。生长速率较慢的晶面位向将和固液界面一致,在组份偏离较大的情况下,当有过冷度波动时,就会形成包裹物,包裹物的析出导致了伴生位错。图 1(b), (c) 是生长原料配比相同但生长速率不同的对比情形。从整个(001)切片来看,生长速率较快的晶体中包裹物和伴生位错的数目较多。但是生长速率也不宜太慢,否则生长周期太长,熔体挥发难以控制。图 1(d) 是以较理想的原料配比、提拉速率所生长出的尺寸为 $\phi 15 \times 60 \text{ mm}$ 的透明 LiGaO₂ 单晶体中的典型位错分布形态。和前面三者相比,由位错列构成的亚晶界已非常少,而且位错列的长度也缩短,位错密度明显下降。可见克服熔体挥发、选择合适的提拉速率是提高 LiGaO₂ 晶体质量的关键。

图 2 所示为按 LiGaO₂ 化学计量配比、用中等提拉速率生长的晶体中包裹物的透射电子显微镜暗场相和衍射花样[与图 1(a) 为同一块晶体,取自晶体最底部]。经标定,包裹物为 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。在所有的样品中没有发现 Li₂O 包裹物。可以看到,在晶体生长后期,熔体组份已严重偏离, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 包裹物占了相当的份额。图 2(b) 的衍射花样中,由 LiGaO₂ 单晶体产生的衍射斑点很暗,而由包裹物产生的衍射圆环很明亮。在与图 1(b)、(c) 对应晶体的衍衬相中很难发现有包裹物,作电子衍射时却都观测到了由包裹物形成的衍射圆环,但和图 2(b) 相比要弱得多,说明包裹物尺寸很小,单个颗粒的衍射衬度非常弱。而在原料配比、生长参数控制适当的晶体中没有观测到明显的包裹物析出。这和前面的分析是一致的。通过调整原料配比和生长参数,可以基本克服熔体挥发带来的问题,获得高质量的 LiGaO₂ 单晶体。

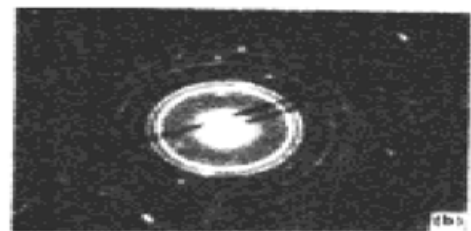
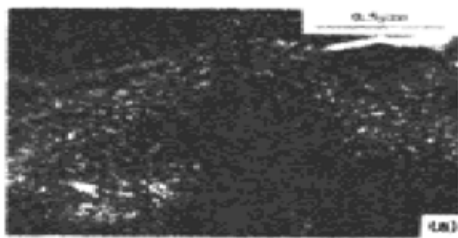


Fig. 2 TEM analysis of inclusions in crystals. (a) Dark-field photograph, (b) Diffraction pattern of the inclusions

透射电子显微镜分析表明, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 包裹物大多数弥散地分布于晶体中且和 LiGaO₂ 晶体有一定的半共格关系(待发表),只有在 Ga₂O₃ 过饱和度达到一定程度时才突然大量析出引发伴生位错。图 3 所示为用透射电子显微镜观测到的 LiGaO₂ 晶体中位错典型形态。位错现走向和晶体生长方向基本一致,所观测到的大部分位错是处于(001)面内的刃型位错,正是这类位错构成了平行于(001)面的小角晶界。还可以看到位错线上无一例外均有细小颗粒沉积(箭头 A 所指处)。该样品取自

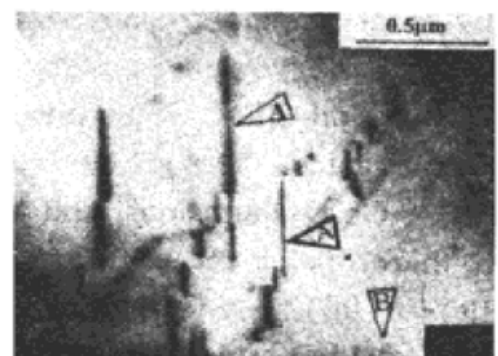


Fig. 3 Dislocations lying in LiGaO₂(001) planes

和图 1(a) 同一晶体的中上部, 也可观察到包裹物, 如箭头 B 所示。在生长质量较好的晶体中, 在不同部位切取了五个样品, 均没有观察到位错和包裹物等缺陷, 说明如果无包裹物析出, 晶体中位错密度就会降到很低的水平。

结 论 1) 用普通提拉法生长出了尺寸为 $\phi 15 \times 60$ mm 的高质量 LiGaO₂ 单晶体。生长参数: Li₂CO₃ 过量 1~ 3 mol%, 生长速率为 1~ 1.5 mm/h, 晶体转速为 15~ 30 rpm。

2) 原料按化学计量配比时, 由于 Li₂O 在生长过程中挥发造成熔体组份偏离, 导致大量 γ -Ga₂O₃ 包裹物产生和伴生位错, 往往足以形成小角晶界, 该晶面一般平行于(001)面。克服上述因素是提高 LiGaO₂ 晶体质量的关键。

3) LiGaO₂ 在 $\langle 100 \rangle$ 方向上具有较高的生长速率, 在 $\langle 001 \rangle$ 方向上的生长速率较慢, (001) 面一般为显露面, 可作为沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的晶体的定向依据。

本课题得到南京大学固体微结构物理实验室开放课题的资助, 感谢南京大学李齐教授的指导和帮助, 周舜华小姐在样品制备中给予了大力的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] S. Nakanura, M. Senoh, S. Nagahama *et al.*, Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with a long lifetime. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(7) : 868~ 870
- [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~ 922

Growth and Defects of LiGaO₂ Crystal Used for GaN Epitaxy

Xu Ke Xu Jun Zhou Guoqing Dong Jun Deng Peizhen

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 7 August 1997; revised 6 January 1998)

Abstract The lattice mismatch between LiGaO₂ and GaN is only 0.2%, so LiGaO₂ is expected to be a promising substrate for the epitaxy of GaN. In present work, large LiGaO₂ single crystal ($\phi 15 \times 60$ mm) with high quality has been grown using Czochralski method. The crystalline quality was characterized by means of chemical etching, optical microscope and TEM. The influences of growth parameters on LiGaO₂ crystal quality were investigated. The growth rate along $\langle 100 \rangle$ is the most rapid, that along $\langle 001 \rangle$ is lowest. γ -Ga₂O₃ inclusions tend to emerge in LiGaO₂ crystal owing to the volatilization of Li₂O, therefore, a lot of dislocations were induced, which form the subgrain boundary parallel to (001) plane. High-quality LiGaO₂ crystal can be obtained by using the charge with excess Li₂O and adopting appropriate growth parameters.

Key words LiGaO₂ crystal, crystal growth, epitaxy substrate, GaN, defect.