

文章编号: 0253-2239(2005)07-949-4

不同退火气氛下 γ -LiAlO₂ 形貌和结构研究

邹 军¹ 周圣明¹ 彭观良¹ 杨卫桥¹ 李抒智¹ 周国清¹ 徐 军¹ 张 荣²

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(² 南京大学物理系, 南京 210093)

摘要: 研究了温度梯度法生长的 γ -LiAlO₂ 晶体在 1100 °C 下富 Li 气氛和空气中退火处理后的表面形貌、表面结构以及吸收光谱。发现 γ -LiAlO₂ 晶体的抛光面在 1100 °C 空气中退火后变为粗糙面, X 射线衍射 (XRD) 分析表明此粗糙面为单相的 LiAl₅O₈。而 γ -LiAlO₂ 晶体的抛光面在 1100 °C 富 Li 气氛中处理后几乎没有变化。同时对不同气氛下热处理的 γ -LiAlO₂ 晶体进行了光谱分析, 确认了晶片中 196 nm 的吸收峰是由 Li 空位引起的。

关键词: 光学材料; 温度梯度法; 铝酸锂; 退火; 表面结构; 表面形貌; 吸收光谱

中图分类号: O782 文献标识码: A

Research of the Morphologies and Structure of γ -LiAlO₂ Annealed in Various Atmospheres

Zou Jun¹ Zhou Shengming¹ Peng Guanliang¹ Yang Weiqiao¹ Li Shuzhi¹

Zhou Guoqing¹ Xu Jun¹ Zhang Rong²

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(² Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: (001) γ -LiAlO₂ plates grown by temperature gradient technique (TGT) have been annealed in Li-rich and O₂ atmosphere at 1100 °C / 70 h. The surface structure, morphology and absorption spectra were investigated through scanning electron microscopy, X-ray diffraction, spectrophotometer at room temperature. Compared to the plate annealed in Li-rich atmosphere, the surface of the plate annealed in O₂-atmosphere became coarse and grew Li-poor polycrystalline (LiAl₅O₈). With the all spectral analysis, it is confirmed that the 196 nm absorption peak is probably caused by Li vacancies in the plate.

Key words: optical materials; temperature gradient technique; lithium aluminate; anneal; surface structure; surface morphology; absorption spectrum

1 引 言

GaN 及其合金是可见到近紫外光电子器件的理想半导体材料。由于 GaN 热力学条件限制, 难以得到 GaN 单晶。目前主要是在大晶格失配的蓝宝石衬底上获取 GaN 及其合金薄膜, 但是约 16% 失配率限制了薄膜质量。蓝宝石衬底上难以得到无内建电场的 M 面和 A 面 GaN 薄膜; 与蓝宝石相比, γ -LiAlO₂ 晶体与 GaN 晶格失配率很小, 只有 1.4%^[1~4], 并且 γ -LiAlO₂ (100) 面可获得高质量无

极化的 M 面 GaN 薄膜, 这将大幅度提高 GaN 的量子效率。相对于 GaN 薄膜而言, γ -LiAlO₂ 衬底容易被腐蚀掉^[5], 可以得到薄且纯的 GaN 基芯片。因此 γ -LiAlO₂ 晶体是一种很有应用前景的 GaN 基芯片衬底材料。但是目前常用的有机金属化学气相淀积 (MOCVD) 法制备 GaN 薄膜, 衬底温度超过 1000 °C^[1], 要求衬底具有很好的热稳定性。而 γ -LiAlO₂ 受热将导致 Li 离开衬底表面, 内部 Li 将可能向表面扩散, 不但破坏了衬底表面质量也影响了衬底内部结构^[6]; 更重要的是如果 Li 扩散进入薄

作者简介: 邹 军(1978~), 湖北人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事氮化物薄膜衬底材料的研究。E-mail: zoujun@siom.ac.cn

收稿日期: 2004-06-21; 收到修改稿日期: 2004-11-24

膜将使 GaN 薄膜产生一个约 2.23 eV 的光致发光, 将影响了 GaN 基器件发光效率^[7]。所以在一定程度 γ -LiAlO₂ 热稳定性决定了 γ -LiAlO₂ 衬底的应用。目前还没有关于 γ -LiAlO₂ 热稳定性的研究报道, 本文比较系统的研究了 γ -LiAlO₂ 在 1100 °C 不同气氛下的表面形貌与内部结构的差异, 比较全面地研究了 γ -LiAlO₂ 的热稳定性。

2 实 验

导向温度梯度法晶体生长炉体见文献[8]。[001]方向的 $\phi 6$ mm γ -LiAlO₂ 籽晶放入籽晶孔中, 将 Li₂CO₃ 和 Al₂O₃ 粉末按照 1.02:1 的摩尔比混合均匀, 压块后放入马弗炉中, 1100 °C 烧结 10 h, 将烧结料放入钼坩埚中, 将晶体生长装置密封抽真空至 10⁻³ Pa, 升温至 1780 °C 保温 2 h 化料。最后降温生长晶体。升降温过程由精密温度程序控制仪按照既定的程序完成。用温度梯度法 (TGT) 生长出了透明、完整的 γ -LiAlO₂ 晶体。将晶体定向、切割、抛光成 1.2 mm 厚的晶片, 1100 °C/70 h 空气中和富 Li 气氛各退火一片。富 Li 气氛退火具体操作如下: 密封的特制刚玉坩埚事先经过高温富锂气氛处理, 在内部生成一层 LiAlO₂ 层。晶片放在坩埚中部的刚玉多孔支撑板上。富 Li 原料采用 Li₂CO₃ 和 Al₂O₃ 粉末按照 3:2 的摩尔比混合均匀, 压块后在马富炉

中 800 °C 烧结 10 h 的烧结体。将富 Li 烧结料放入坩埚底部, 盖上坩埚盖。当温度高于 800 °C, 富 Li 所氛烧结体释放 Li, 产生的 Li 气氛将使刚玉坩埚上边缘与坩埚盖表层产生一层 LiAlO₂, 使坩埚与盖粘结, 起到密封作用。随着温度继续升高, 坩埚内部产生 Li 或者 Li₂O 将被密封在坩埚内部。Li 在高压下扩散进入晶片中, 改善晶片质量^[9]。富 Li 退火过程由精密温度程序控制仪按照既定的程序完成。用日本电子 JSM6360LA 扫描电镜观察退火后样品的表面形貌; 用日本理学 D/max 2550V X 射线衍射仪测试退火后样品表层。测试用 Cu K α 射线, 管压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 采用 1° 入射角进行 2 θ 扫描。在 UV/VIS/NIR 光谱仪 (Model V-570 JASCO) 上测定所有晶片吸收光谱。

3 结果与讨论

抛光后的 γ -LiAlO₂ 晶片分别在空气和富锂气氛中 1100 °C 退火处理 70 h, 用扫描电镜 (SEM) 观测其表面形貌, 结果如图 1 所示。可以看出, γ -LiAlO₂ 晶片在空气中处理后表面粗糙, 经过富 Li 气氛退火处理后的 γ -LiAlO₂ 晶片表面光滑, 表面形貌较好。以上的分析说明, 在高温下晶片的表面形貌与 Li 的挥发有关。

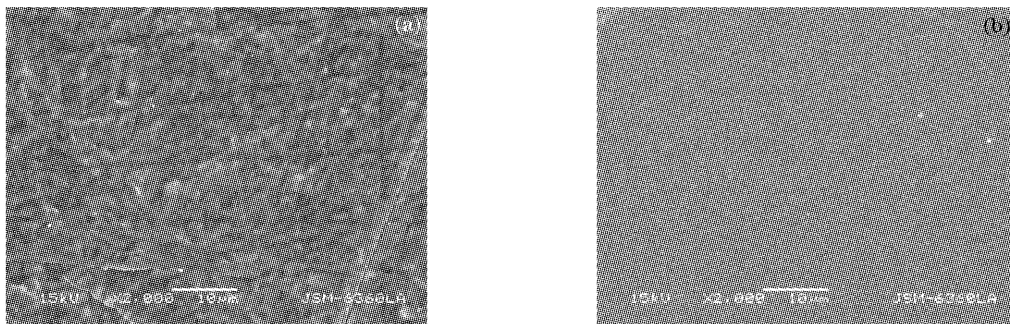


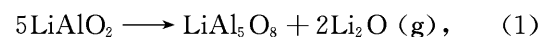
图 1 1100 °C 处理后样品扫描形貌: (a) 空气中, (b) 富 Li 气氛中

Fig. 1 SEM image of the samples: (a) in air-atmosphere, (b) in Li-rich atmosphere

对样品表面进行 X 射线衍射分析如图 2 所示, 由图 2(a) 可以看出在空气中处理后的晶片表层所有的衍射峰都可用 LiAl₅O₈ 指标化 (卡片号 03-0911, 立方晶系), 表明表层形成了缺 Li 的多晶层 (LiAl₅O₈)。而经过富 Li 气氛处理后的样品, 没有出现任何衍射峰, 如图 2(b) 所示 (图中的 VTE 是指气相传输平衡), 这说明晶片表层没有生成其它多晶层。X 射线衍射谱图的分析认为, 乳白色的缺 Li 相

(LiAl₅O₈) 是 γ -LiAlO₂ 表面变得粗糙的原因。

晶片表层缺 Li 相的形成可用 (1) 式来说明:



在空气中高温退火的 γ -LiAlO₂ 晶体由于锂的挥发导致乳白色 LiAl₅O₈ 相的出现。同时由于晶片表面缺 Li, 使得其内部的 Li 向表面扩散^[10]。而富锂气氛阻止了方程 (1) 向右进行。所以富 Li 气氛退火可以使晶片保持表面光滑以及不偏离其化学组成。将

所有的晶片表层抛光直到无色透明 γ -LiAlO₂ 层,作 室温吸收光谱分析如图 3 所示。

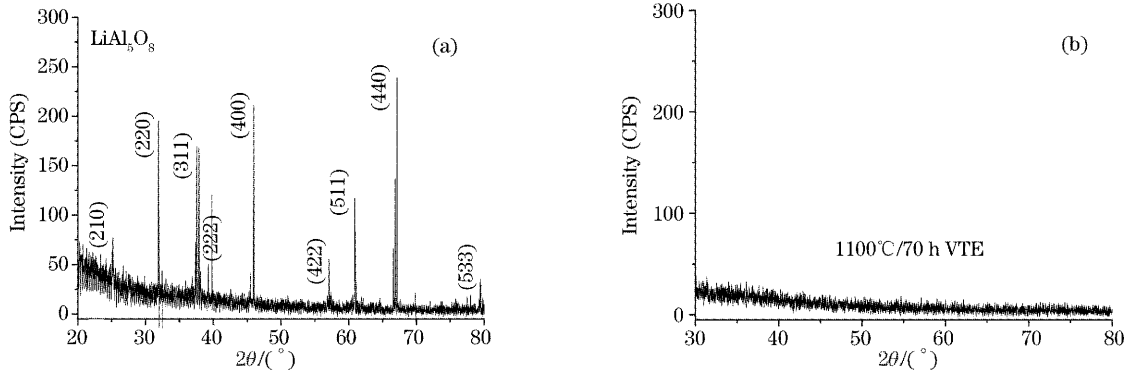


图 2 样品的薄膜衍射谱。(a) 空气中,(b) 富 Li 气氛中

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the surfaces of γ -LiAlO₂ slices. (a) In air-atmosphere, (b) in Li-rich atmosphere

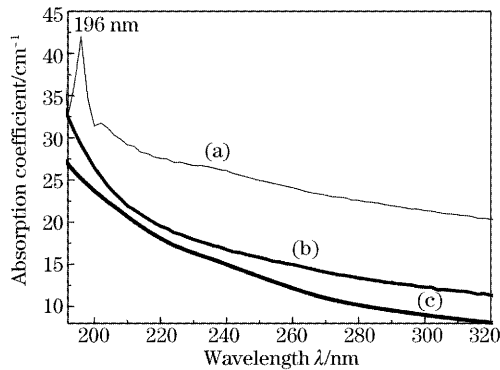


图 3 样品在 192~320 nm 区间的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of γ -LiAlO₂ slices measured in the range from 192~320 nm

晶片吸收光谱如曲线(a)所示,在约 196 nm 处出现了一个尖锐的吸收峰;曲线(b)和曲线(c)代表的分别是温度梯度法生长的 γ -LiAlO₂ 晶体和经过 1100 °C/70 h 富 Li 气氛退火处理后的吸收光谱,这两条曲线上都没有出现任何吸收峰。对比图 3 中的三条曲线,这三个晶片是从透明、完整的晶体中部切取的,性质和结构应该相同。吸收曲线(b)上无 196 nm 的吸收峰,说明该吸收峰是在退火过程中产生的。但是在富 Li 气氛退火中却没有此吸收峰,可以确定此峰可能是 Li 空位引起的。

Li 空位的产生是由于在晶片表层形成缺 Li 相,在浓度梯度作用下处于正常晶格的 Li 向表面扩散,故在晶片内部产生了 Li 空位;而富 Li 气氛使得晶片表层 Li 的浓度高于内部浓度;在浓度梯度的驱使下, Li 扩散进入晶格,从而使得晶体内原子排列更整齐,结构更完整。

用 Γ 代表吸收率, Γ_a 代表空气退火处理样品吸

收率, Γ_b 代表未处理样品吸收率, Γ_c 代表气相传输平衡处理样品吸收率。从图 3 可以发现:在 190~320 nm 区间内, $\Gamma_a > \Gamma_b > \Gamma_c$, 可见富 Li 气氛处理后样品吸收率降低,而空气中处理后样品的吸收率明显上升。富 Li 气氛处理后晶体质量得到了提高,而空气中退火处理晶体内部缺陷增多,质量反而下降了,关于富 Li 气氛处理最佳温度和具体机理,我们将做进一步研究。

4 结 论

研究了温度梯度法生长的 γ -LiAlO₂ 晶体在不同气氛中热处理后的表面形貌、表面结构和光谱特性。发现 γ -LiAlO₂ 在空气中退火处理后表面生成了 LiAl₅O₈ 多晶,而富 Li 气氛中退火处理可以有效地抑制 Li 的挥发,保持表面 γ -LiAlO₂ 化学计量比。空气中退火处理时晶片在浓度梯度的驱使下使得内部的 Li 向表面扩散,因而晶体中产生了一个位于 196 nm 处的 Li 空位吸收峰;而富 Li 气氛中退火处理可以有效地抑制 Li 的挥发并且 Li 可以进入晶格中使得晶体质量得到提高。

参 考 文 献

- Xu Ke, Xu Jun, Deng Peizhen *et al.*. γ -LiAlO₂ single crystal: a novel substrate for GaN epitaxy[J]. *J. Cryst. Growth*, 1998, **193**: 127~132
- Yang Weiqiao, Gan Fuxi, Deng Peizhen *et al.*. Growth of LiGaO₂ as a substrate of GaN by Temperature Gradient Technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(6): 761~764 (in Chinese)
杨卫桥, 干福熹, 邓佩珍 等. GaN 衬底材料 LiGaO₂ 晶体的温度梯度发生生长及分析[J]. *光学学报*, 2002, **22**(6): 761~764
- Xu Ke, Xu Jun, Zhou Guoqing *et al.*. Growth and defects of

- LiGaO₂ crystal used for GaN epitaxy[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(3): 499~502 (in Chinese)
- 徐 科,徐 军,周国清等. GaN 外延衬底 LiGaO₂ 晶体的生长和缺陷[J]. *光学学报*, 1998, **18**(3): 499~502
- 4 Xu Ke, Deng Peizhen, Zhou Yongzong *et al.*. Growth and defects of novel substrate material LiAlO₂ crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(3): 381~384 (in Chinese)
- 徐 科,邓佩珍,周永宗等. 新型蓝光衬底材料 LiAlO₂ 晶体的生长和缺陷分析[J]. *光学学报*, 1998, **18**(3): 381~384
- 5 P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert *et al.*. Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes[J]. *Nature*, 2000, **406**: 865~867
- 6 H. M. Ng. Molecular-beam epitaxy of GaN/Al_xGa_{1-x}N multiple quantum wells on R-plane (10 $\bar{1}$ 2) sapphire substrates [J]. *Appl. phys. Lett.*, 2002, **80**(23): 4369~4371
- 7 P. Waltereit, O. Brandt, M. Ramsteiner *et al.*. M-plane GaN (1-100) grown on γ -LiAlO₂(100): nitride semiconductors free of internal electrostatic fields[J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, **227**~**228**: 437~441
- 8 Guangjun Zhao, Jiliang Si, Xiaodong Xu *et al.*. Growth of large-sized Yb³⁺:YAG single crystals by temperature gradient technique [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **252**(6): 355~359
- 9 Shengming Zhou, Jun Xu, Shuzhi Li *et al.*. γ -LiAlO₂ layer on (0001) sapphire fabricated by vapor transport equilibration[J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, **267**(3~4): 564~568
- 10 K. Tabata, T. Choso, Y. Nagasawa. The topmost structure of annealed single crystal of LiNbO₃ [J]. *Surface Sciences*, 1998, **408**(1~3): 137~145