

文章编号: 0253-2239(2006)05-0773-4

气相传输平衡法在(11-20)面蓝宝石上制备 γ 铝酸锂膜*

刘世良 周圣明 李抒智 王银珍 徐 军

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 为了寻找可能替代蓝宝石作为氮化镓外延的新型衬底,通过 48 h 的气相传输平衡,分别在 1000 °C、1030 °C、1050 °C、1070 °C 和 1100 °C 制备了一层单相多晶的 γ 铝酸锂膜。X 射线衍射和扫描电镜分别用于表征膜的物相、取向和表面形貌。结果显示, γ 铝酸锂择优取向的好坏取决于气相平衡传输温度,在 1050 °C 制备的 γ 铝酸锂具有高度的[100]择优取向;在 γ 铝酸锂(001)面上的双轴拉应力可能有助于[100]择优取向的形成; γ 铝酸锂晶粒表面裂纹的方向一致性与其择优取向紧密相关。上述结果表明在合适的工艺条件下,气相传输平衡法制备的 γ 铝酸锂/蓝宝石可能成为一种很有前景且适合(1-100)面氮化镓生长的复合衬底。

关键词: 薄膜光学; 复合衬底; 气相传输平衡; γ 铝酸锂

中图分类号: O793 文献标识码: A

Preparation of γ -LiAlO₂ Layer on (11-20) Sapphire by Vapor Transport Equilibration

Liu Shiliang Zhou Shengming Li Shuzhi Wang Yinzhen Xu Jun

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

Abstract: In order to find a new substrate which can probably substitute the sapphire for GaN epitaxy, a single phase and polycrystalline γ -LiAlO₂ layer has been prepared by vapor transport equilibration (VTE) for 48 hours at 1000 °C, 1030 °C, 1050 °C, 1070 °C and 1100 °C, respectively. X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscope (SEM) have been used to characterize the phase, orientation and surface morphology. The results show that the preferred orientation of γ -LiAlO₂ layer depends on temperature. The γ -LiAlO₂ layer prepared at 1050 °C has a highly preferred [100] orientation. A biaxial tensile stress existing in (001) γ -LiAlO₂ may contribute to the form of the preferred [100] orientation. The directional coherence of stripes on the surface of γ -LiAlO₂ grains closely corresponds to the preferred orientation of γ -LiAlO₂ layer. The above results indicate that the γ -LiAlO₂/ α -Al₂O₃ prepared by vapor transport equilibration under appropriate conditions probably provides a promising compound substrate which adapts to grow (1-100) GaN film.

Key words: thin film optics; compound substrate; vapor transport equilibration; γ -LiAlO₂

1 引 言

(0001)面的蓝宝石是生产商用氮化镓(GaN)基发光二极管(LED)等器件最常用的衬底^[1],外延所获 GaN 主要为纤锌矿结构且高度[0001]取向。然而,(0001)GaN 与(0001)蓝宝石之间的晶格失配率高达 13.7%^[2],这在器件制作中会引入大量缺陷,影响器

件性能。另外,纤锌矿结构 GaN 在[0001]方向上非中心对称特性带来自发极化及压电效应,导致在 GaN [0001]方向上存在很强的内建静电场^[3]。静电场及压电场的存在将会大幅降低 LED 器件中量子阱中的发光效率^[4,5]。最近 γ 铝酸锂(γ -LiAlO₂)越来越吸引研究人员的注意,主要是基于以下两个因素:首先, γ -

* 中国科学院 2003 年度“引进国外杰出人才”计划资助课题。

作者简介: 刘世良(1978~),男,江西赣州人,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事宽禁带半导体衬底材料及外延膜制备方面的研究。E-mail: liushiliang1978@sohu.com

收稿日期: 2005-04-23; 收到修改稿日期: 2005-09-12

LiAlO_2 与 GaN 之间的晶格失配率非常小,沿 $[001]_{\gamma\text{-LiAlO}_2} // [11\text{-}20]_{\text{GaN}}$ 方向仅为 -1.4% ,沿 $[010]_{\gamma\text{-LiAlO}_2} // [0001]_{\text{GaN}}$ 方向仅为 -0.1% ^[6];其次,在 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 衬底上获得了 $(1\text{-}100)\text{GaN}$ 膜^[7~11],其中 GaN 沿非极性方向 $[1\text{-}100]$ 生长,这样可使 GaN $[0001]$ 轴在生长平面内,从而消除压电场或静电场对量子阱发光效率的影响。上述因素使得 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 成为一种很有前景的 GaN 衬底。然而由于氧化锂 (Li_2O) 的易挥发性,很难获得按摩尔计量比的大尺寸高质量 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 单晶^[12,13]。

为了解决上述问题,作者受气相传输平衡 (Vapor transport equilibration, VTE) 在铈酸锂晶体改性中应用的启发^[14],利用气相传输平衡技术成功地在 $(11\text{-}20)$ 蓝宝石 (a 面) 上获取一层单相多晶的 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 膜,并分别对膜的物相、取向和表面形貌进行了测试分析和观察。另外,李抒智等^[15] 在 (0001) 蓝宝石 (c 面) 上也获取高度择优取向的 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 膜。目前为止,蓝宝石已经是一种技术成熟、价格相对较低而且适合大尺寸生长的 GaN 衬底^[16],另外, $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 与 $(1\text{-}100)\text{GaN}$ 晶格失配率很小,而且 $(100)\gamma\text{-LiAlO}_2$ 上外延的 GaN 在其生长方向上不存在静电场。这些有利因素的综合使得 $\gamma\text{-LiAlO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可能成为一种很有前景且适合 $(1\text{-}100)\text{GaN}$ 生长的复合衬底。

2 实验原理、设备和过程

实验原理:在气相传输平衡过程中,碳酸锂 (Li_2CO_3) 粉末分解并释放出 Li_2O 气体, Li_2O 通过扩散进入蓝宝石表面附近的 $\text{Al}\text{-O}$ 斜八面体空隙,通过气固相反应进行结构重组,形成 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 。

自行设计并定做了一组氧化铝坩埚,其示意图如图 1 所示。此组坩埚由内外两套坩埚及支撑板构

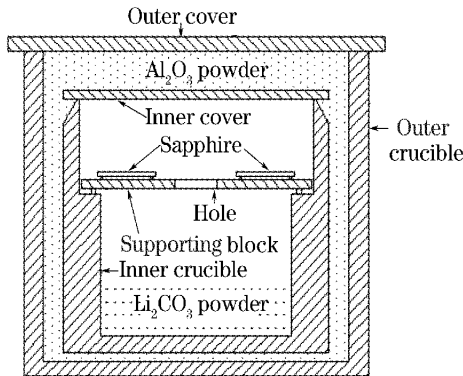


图 1 坩埚示意图

Fig. 1 Sketch of the self-designed crucibles

成。外坩埚盛装氧化铝粉末,起保温和防止 Li_2O 气体溢出内坩埚的作用。内坩埚盛装碳酸锂粉末,其顶部设计成尖角,可减少顶部与内盖板的接触面积,从而使内盖板在实验完毕后更易揭开。支撑板用于搭载蓝宝石样品,中心圆孔可使 Li_2O 气体进入内坩埚上部空间,与蓝宝石抛光面充分接触。

将一定量纯度为 99.99% 碳酸锂粉末放入内坩埚,并放置好支撑板;将 a 面蓝宝石浸入装有去离子水的烧杯中,进行超声波清洗,完毕后在空气中吹干,并于支撑板上放置且抛光面朝上;盖上内盖板并与内坩埚一起放入外坩埚中,用氧化铝粉末进行包裹;最后盖上外盖板并将整套坩埚放入管式电阻炉中,将电阻炉以一定的升温程序分别升至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1030\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1070\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 48 h ,空冷至室温。

通过理学 D/max2550V X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相和取向进行了测试分析;利用 JEOL 的 JSM6360LA 扫描电镜 (SEM) 对样品表面形貌进行了观察。

3 结果和讨论

图 2 为在各个不同温度下经气相传输平衡处理后 a 面蓝宝石表面层的 X 射线衍射图谱。从图 2 可以看出,除 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 的衍射峰外,没有其它杂质峰出现,说明在不同的气相传输平衡温度下,一层单相多晶的 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 膜均已在 a 面蓝宝石表面获取。而且在所有的衍射峰中, (200) 衍射峰的强度要比其他衍射峰高出一个数量级,这表明 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 层的择优取向较好。特别当 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其 X 射线衍射图

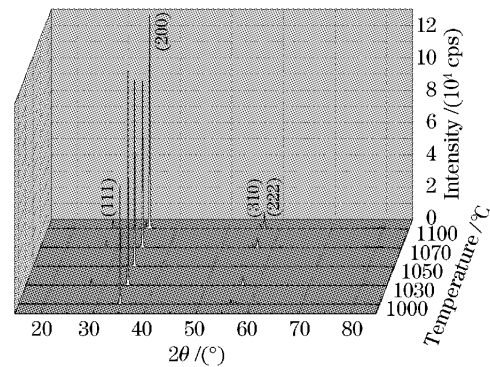


图 2 不同温度下气相传输平衡处理后 a 面蓝宝石表面层的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of the surface of a-sapphire treated by vapor transport equilibration (VTE) at different temperature

谱仪显示(200)衍射峰,说明 1050 °C 时所获取的 γ -LiAlO₂ 具有高度的[100]择优取向。然而当温度升高或降低时,[111]和[310]取向的晶粒出现在 γ -LiAlO₂ 层中,表明其整体取向比 1050 °C 时所获取的 γ -LiAlO₂ 差。上述结果表明,LiAlO₂ 层择优取向的好坏取决于气相传输平衡温度。另外,在 1100 °C 时,文献[15]的 X 射线衍射仍显示为单一的(200)衍射峰,而本文的结果却出现[111]和[310]衍射峰,这可能是由于使用不同的坩埚造成的。

图 3 所示为各个不同气相传输平衡温度下最强衍射峰对应的衍射角(2θ)。图中点划线对应标准粉末衍射[JCPDS;38-1464]中(200) γ -LiAlO₂ 的 2θ 值 34.646°。从图 3 可以看出,在 1000 °C、1030 °C、1050 °C、1070 °C 和 1100 °C 时,最强峰对应的衍射角分别为 34.68°、34.78°、34.64°、34.78° 和 34.74°。根据布拉格衍射公式计算可得,相应的(200)晶面间距分别为 0.25848 nm、0.25773 nm、0.25876 nm、0.25786 nm 和 0.25804 nm。 γ -LiAlO₂ 属四方晶系,依据晶面间距与晶格常量的换算关系,可计算出 γ -LiAlO₂ 的 a 轴的晶格常量分别为 0.51696 nm、0.51546 nm、0.51752 nm、0.51572 nm 和 0.51608 nm。对照标准粉末衍射[JCPDS;38-1464]中 a 轴的晶格常量 0.5171 nm,可知当气相传

输平衡温度为 1050 °C 时,所获取的 γ -LiAlO₂ (001) 面上存在双轴拉应力,而其他四个温度点所获取的 γ -LiAlO₂ (001) 面均存在双轴压应力。联系到 1050 °C 时 γ -LiAlO₂ 具有高度[100]择优取向,可以推断在气相传输平衡过程中, γ -LiAlO₂ (001) 面的双轴拉应力可能抑制诸如[111]和[310]取向晶粒的形成,进而促进[100]取向的晶粒形成。应力与择优取向的具体关系还需进一步研究。

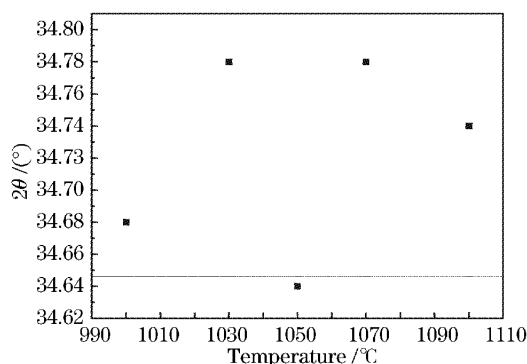


图 3 不同气相传输平衡温度下最强衍射峰对应的衍射角 2θ

Fig. 3 2θ corresponding to the strongest diffraction peaks at different VTE temperature

图 4 所示为各个不同气相传输平衡温度下 a 面蓝宝石表面层的扫描电镜图片。

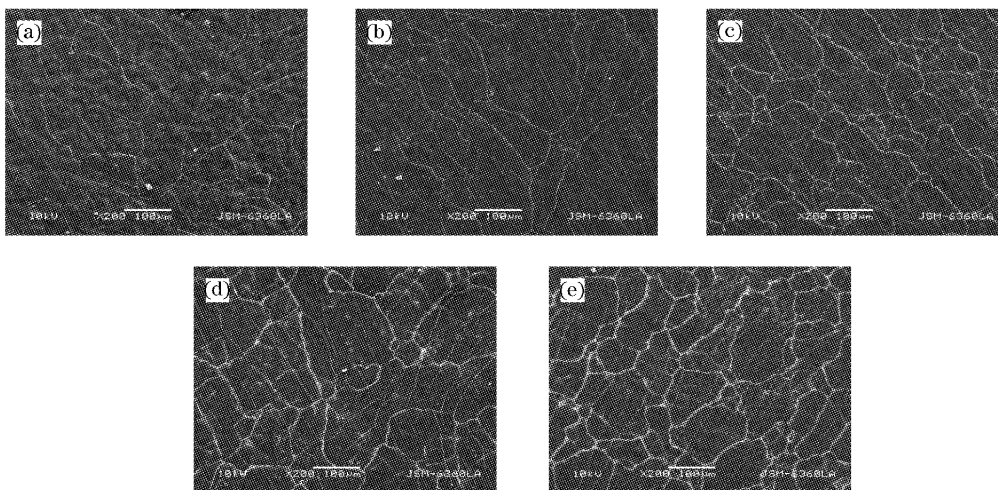


图 4 不同气相传输平衡温度下 a 面蓝宝石表面层的扫描电镜照片。(a) 1000 °C, (b) 1030 °C, (c) 1050 °C, (d) 1070 °C, (e) 1100 °C

Fig. 4 Scanning electronic microscopy (SEM) images of the surface of α -sapphire treated by VTE at (a) 1000 °C, (b) 1030 °C, (c) 1050 °C, (d) 1070 °C, (e) 1100 °C, respectively

从图 4 可以看出,随着气相传输平衡温度的升高, γ -LiAlO₂ 晶粒表面呈现粗糙-光滑-粗糙的转变过程,晶界逐渐变宽。晶界变宽可能是随着温度的提高,气固相反应愈剧烈造成的。 γ -LiAlO₂ 晶粒大

小很不均匀,尺寸介于 10~400 μm 之间,分布无规律。另外,晶粒内部出现裂纹且其数量随着温度的不同而变化。图 4(a)显示晶粒内裂纹分布杂乱无序,随着温度的上升,裂纹分布逐步变得有序,当温

度升至 1050 °C 时,裂纹分布几乎呈现方向一致性,且有些裂纹穿出晶界延伸至其它晶粒内部。随着温度的继续上升,裂纹方向的一致性开始恶化,当温度升至 1100 °C 时,裂纹分布又呈现无序。这种无序—有序—无序转变在文献[15,16]中并未报道。裂纹产生的原因如下:在氧化锂气体与蓝宝石的气固相反过程中,由于蓝宝石与铝酸锂分别属于六方和四方晶系,且晶格常量和热膨胀系数相差较大,在反应过程中,要使固态六方结构的蓝宝石转变成固态四方结构的铝酸锂,晶格的转变必然存在体积的改变,同时产生巨大应力。应力的释放使得铝酸锂表面产生裂纹。裂纹的方向性与应力的方向性相关,而应力的类型与晶粒的择优取向又相关联。从而可推断 γ -LiAlO₂ 晶粒内部裂纹方向的一致性与晶粒取向有着紧密的对应关系,当其裂纹呈现方向一致性时, γ -LiAlO₂ 晶粒具有高度的择优取向。

4 结 论

自行设计了一套坩埚,并通过气相传输平衡法,分别于 1000 °C、1030 °C、1050 °C、1070 °C 和 1100 °C,48 h 内在 a 面蓝宝石上制备了一层单相多晶的 γ -LiAlO₂ 膜。X 射线衍射结果显示,LiAlO₂ 层择优取向的好坏取决于气相传输平衡温度,在 1050 °C 制备的 γ -LiAlO₂ 膜具有高度的 [100] 择优取向;在 (001) γ -LiAlO₂ 上的双轴拉应力可能有助于 [100] 择优取向的形成;扫描电镜照片表明, γ -LiAlO₂ 晶粒内部裂纹方向的一致性与其择优取向紧密相关,当其裂纹呈现方向一致性时, γ -LiAlO₂ 晶粒具有高度的择优取向。上述结果表明,在合适的工艺条件下,气相传输平衡法制备的 γ -LiAlO₂/ α -Al₂O₃ 可能成为一种很有前景并且适合 (1-100) GaN 生长的复合衬底。

致谢 感谢上海大学分析测试中心的贾广强老师在 X 射线衍射上提供的帮助,也感谢本所晶体中心郭聚平老师在扫描电镜上提供的帮助。

参 考 文 献

- 1 L. Liu, J. H. Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy[J]. *Mater. Sci. Engng.*, 2002, **R37**: 67~127
- 2 Xu Ke, Deng Peizhen, Qin Rongsheng *et al.*. Epitaxial matching orientation of GaN with bare and nitridated Al₂O₃ (0001) substrates[J]. *Chin. J. Lasers*, 1998, **A25**(4): 369~373 (in Chinese)
徐 科, 邓佩珍, 邱荣生 等. GaN/Al₂O₃ (0001) 的匹配机制及氮化作用[J]. *中国激光*, 1998, **A25**(4): 369~373
- 3 Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, David Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides[J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(16): R10024~R10027
- 4 Jin Seo Im, H. Kollmer, J. Off *et al.*. Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in GaN/Al₂Ga_{1-x}N quantum wells[J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(16): R9435~R9438
- 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**(6798): 865~868
- 6 Xu Ke, Xu Jun, Deng Penzhen *et al.*. γ -LiAlO₂ single crystal: a novel substrate for GaN epitaxy[J]. *J. Crystal Growth*, 1998, **193**(1~2): 127~132
- 7 P. Waltereit, O. Brandt, M. Ramsteiner *et al.*. Growth of M-GaN(1-100) on γ -LiAlO₂(100)[J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **218**(2~4): 143~147
- 8 Yue Jun Sun, Oliver Brandt, Uwe Jahn *et al.*. Impact of nucleation conditions on the structural and optical properties of M-GaN(1-100) grown on γ -LiAlO₂(100)[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(10): 5714~5719
- 9 R. R. Vanfleet, J. A. Simmons, H. P. Maruska *et al.*. Defects in m-face GaN films grown by halide vapor phase epitaxy on LiAlO₂[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(6): 1139~1141
- 10 Yue Jun Sun, Oliver Brandt, Klaus H. Ploog. Growth of M-plane GaN films on γ -LiAlO₂(100) with high phase purity[J]. *J. Vacuum Science and Technology B*, 2003, **21**(4): 1350~1356
- 11 Pranob Misra, Yue Jun Sun, Oliver Brandt *et al.*. In-plane polarization anisotropy polarization rotation for M-plane GaN films on LiAlO₂[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(21): 4327~4329
- 12 B. Cockayne, B. Lent. The Czochralski growth of single crystal lithium aluminate, LiAlO₂[J]. *J. Crystal Growth*, 1981, **54**(3): 546~550
- 13 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
- 14 P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt *et al.*. Preparation and characterization of off congruent lithium niobate crystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(2): 875~879
- 15 Li Shizhi, Yang Weiqiao, Zhou Shengming *et al.*. The Growth of γ -LiAlO₂ layer with a highly-preferred orientation on (0001) sapphires[J]. *Science in China Ser. E*, 2005, **48**(1): 116~120
- 16 Shengming Zhou, Ju Xu, Shuzhi Li *et al.*. Highly α -axis oriented γ -LiAlO₂ layer on α -plane sapphire fabricated by vapor transport equilibration[J]. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2004, **201**(7): R35~R37