

文章编号: 0253-2239(2006)09-1424-5

气相传输平衡技术制备 LiGaO_2 薄膜*

张俊刚^{1,2} 夏长泰^{1**} 吴 锋¹ 裴广庆^{1,2} 李抒智¹ 徐 军¹
周圣明¹ 邓 群³ 徐悟生³ 史宏声³

(1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)
(3 通用电气中国研究开发中心有限公司, 上海 201203)

摘要: 为获得与 GaN 薄膜晶格失配小的衬底材料, 报道了利用气相传输平衡技术(VTE)在(100) β - Ga_2O_3 单晶衬底上制备高度[001]取向 LiGaO_2 薄膜的方法。经过 X 射线衍射分析表明得到的薄膜是由单相 LiGaO_2 组成。利用扫描电镜(SEM)观察表面形貌, 发现经气相传输平衡技术处理得到的薄膜表面形貌主要受温度的影响, 表面晶粒尺寸随温度上升而增大。而 X 射线衍射测试表明随着温度上升, 所得到的薄膜也从多晶向单晶化转变。在经过退火处理后, 通过观察吸收谱发现 LiGaO_2 薄膜中产生色心, 并且色心的种类与温度有关。表明可以通过气相传输平衡技术, 在远低于 LiGaO_2 熔点的温度制备外延 GaN 用(001) LiGaO_2 // (100) β - Ga_2O_3 复合衬底。

关键词: 薄膜光学; 复合衬底; GaN 外延膜; 气相传输平衡技术; β - Ga_2O_3 单晶; LiGaO_2 薄膜; 色心

中图分类号: O484 文献标识码: A

LiGaO₂ Layers Fabricated by Vapor Transport Equilibration

Zhang Jungang^{1,2} Xia Changtai¹ Wu Feng¹ Pei Guangqing^{1,2} Li Shuzhi¹ Xu Jun¹
Zhou Shengming¹ Deng Qun³ Xu Wusheng³ Shi Hongsheng³

(1 Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)
(3 GE (China) Research and Development Center Co., Ltd, Shanghai 201203)

Abstract: To get a small lattice mismatch substrate for GaN, highly [001] oriented LiGaO_2 layers were successfully fabricated on (100) β - Ga_2O_3 single crystal substrates by vapor transport equilibration (VTE). X-ray diffractions indicated that the as-fabricated layers by VTE were single-phase. As revealed by scanning electron microscopy (SEM), the morphologies of the layers were influenced by the VTE temperature. It was found that the grain size of the layers enlarged with the increasing of the VTE temperature. X-ray diffraction results showed that the layers changed from polycrystalline to single crystalline with the increase of VTE temperature. After annealing processing, color center was introduced into LiGaO_2 layers as the absorption spectrum showed, kind of the color centers is determined by the annealing temperature. It was shown that (001) LiGaO_2 // (100) β - Ga_2O_3 composite substrate for GaN-based epitaxial film could be fabricated by VTE technique at the temperature lower than the melting point of LiGaO_2 .

Key words: thin film optics; composite substrate; GaN epitaxial film; vapor transport equilibration; β - Ga_2O_3 ; LiGaO_2 films; color center

1 引 言

III - V 价化合物 GaN 材料具有稳定的物理和化学性质、高热导率、高电子迁移率和高光跃迁概率

等优异性能, 在短波长发光二极管、激光器和紫外探测器以及高温电子器件方面显示出广阔的应用前景。然而 GaN 熔点高, N_2 饱和蒸汽压大, 在高温高

* 中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金(50472032)资助课题。

作者简介: 张俊刚(1977~), 男, 辽宁凌源人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事氮化物衬底单晶的研究。E-mail: zjg_dd0330@163.com

** 通信联系人。E-mail: xia_CT@siom.ac.cn

收稿日期: 2005-09-02; 收到修改稿日期: 2005-12-15

压条件下也仅能得到尺寸很小的 GaN 单晶。因此对 GaN 的研究主要以制备异质外延膜为主。目前外延 GaN 薄膜常用的是蓝宝石(α -Al₂O₃)衬底,但蓝宝石与 GaN 的晶格失配率高达 14%^[1],难以在蓝宝石衬底上得到高质量的 GaN 薄膜,使 GaN 薄膜的应用受到了限制。目前迫切需要寻找一种与 GaN 晶格失配小的衬底材料来满足外延高质量 GaN 薄膜。SiC, GaAs, α -LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 都曾被用作蓝宝石的替代材料,在这些衬底材料中,LiGaO₂ 与 GaN 具有最小的晶格失配率:LiGaO₂ 属于正交晶系,晶胞参数为 $a = 0.5402$ nm, $b = 0.6372$ nm, $c = 0.5007$ nm, 在 a, b 两个方向上与 GaN 的晶格失配率都极小,分别约为 1.9% 和 -0.19%^[2]。因此 LiGaO₂ 作为很有应用前景的新型 GaN 衬底材料受到了人们的关注^[3~5]。

气相传输平衡技术(VTE)是在高温下,形成富锂气氛,利用锂离子的扩散,使因非化学计量比挥发所导致的晶片表层及内部缺陷得以修复,或在衬底表面发生化学反应生成新相的技术。目前,气相传输平衡技术主要是用于改善 LiNbO₃、LiAlO₂ 等晶体质量及其相关研究^[6,7]。此外该技术也已被用于进行 LiAlO₂ 等薄膜的制备^[8]。

LiGaO₂ 的熔点较高(1600 °C),且高温下容易挥发,晶体生长比较困难,难以获得大尺寸高质量的 LiGaO₂ 单晶。 β -Ga₂O₃ 单晶是一种新型的透明导电材料,具有良好的机械性能,很强的耐酸耐碱性,是优良的衬底材料^[9]。本文报道了用气相传输平衡技术在远低于 LiGaO₂ 熔点的温度(1100 °C),在 β -Ga₂O₃ 单晶上制备得到 LiGaO₂ 薄膜的方法。所得到的复合衬底结合了 LiGaO₂ 与 β -Ga₂O₃ 各自的优点。

2 实 验

气相传输平衡法制备 LiGaO₂ 薄膜所用的 β -Ga₂O₃ 单晶是由浮区法生长得到^[10]。 β -Ga₂O₃ 单晶容易沿(100)面解理,可以得到平整光滑的(100)晶片,将经过有机溶剂清洗平整光滑的 β -Ga₂O₃ 单晶片放置在由大小坩埚组成的双层 Al₂O₃ 坩埚的小坩埚内,而在大坩埚与小坩埚之间填充纯度为 4N 的 Li₂CO₃ 粉末。将整个坩埚系统加盖密封后,放入马弗炉内加热,当温度达到 730 °C 以上时将发生反应:Li₂CO₃ = Li₂O + CO₂,由于 Li₂O 容易挥发,产生富 Li 气氛。不同温度下 Li 离子的活性不同。对气相传输平衡技术处理得到的薄膜在空气中进行高

温退火实验,退火温度分别为 750 °C 和 800 °C,时间均为 24 h。

对气相传输平衡技术处理得到的样品进行了 X 射线衍射(日本 MXP18AHF 型)、扫描电子显微镜(日本 JSM-6360LA 型)、吸收光谱(日本 V-570 UV/VIS/NIR 型)等分析。所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

在经过 800 °C, 48 h; 900 °C, 48 h; 1050 °C, 72 h 和 1100 °C, 72 h 处理之后,可以明显地看到 β -Ga₂O₃ 晶片表面都生成了一层乳白色的薄膜,原来光滑透明的 β -Ga₂O₃ 晶片表面变得粗糙半透明。图 1 是气相传输平衡技术处理前和经过 800 °C, 48 h; 900 °C, 48 h; 1050 °C, 72 h 和 1100 °C, 72 h 气相传输平衡技术处理之后的扫描电子显微镜照片,可以清楚地看到晶体的表面随温度不同而发生变化。气相传输平衡技术处理前晶体的解理面很平整,只有少数微小的断层[见图 1(a)]。经过 800 °C, 48 h 气相传输平衡技术处理后晶片表面由独立的小晶粒形成不连续的岛状结构,小颗粒的平均粒度不大于 2 μ m[见图 1(b)]。这表明在 800 °C Li 已经开始和 β -Ga₂O₃ 发生反应。随着温度的升高,晶粒的尺寸逐渐增大,并且聚集生长[见图 1(c)~图 1(d)]。气相传输平衡技术温度进一步升高到 1100 °C 时,晶粒的合并加剧,形成连续平整的薄膜,颗粒的尺寸已经超过 100 μ m[见图 1(e)]。

图 2 是经过 1100 °C 气相传输平衡技术处理后样品的截面扫描电子显微镜照片,可以看到薄膜的厚度可达 30 μ m。

对气相传输平衡技术处理后所得到的样品进行了 X 射线衍射分析,结果如图 3 所示。图中除 β -Ga₂O₃ 晶片的衍射峰之外,所有的衍射峰均可以指标化为 LiGaO₂ 的衍射峰,这表明得到的膜层为单相 LiGaO₂ 而没有其他的杂相。经过 800 °C, 48 h 气相传输平衡技术处理后,(130)的衍射峰明显的强于其他的衍射峰,表明此温度下生成的多晶膜具有很强的择优取向。随着气相传输平衡技术处理温度的升高,多晶膜的择优取向现象变弱,当气相传输平衡技术处理的温度升到 900 °C 后,图中显示基本没有择优取向。继续升高温度,薄膜开始单晶化,(002)衍射峰逐渐加强,在 1050 °C 时还有(130)衍射峰存在,温度达到 1100 °C 时,则成为具有单一(002)取向的 LiGaO₂ 薄膜。

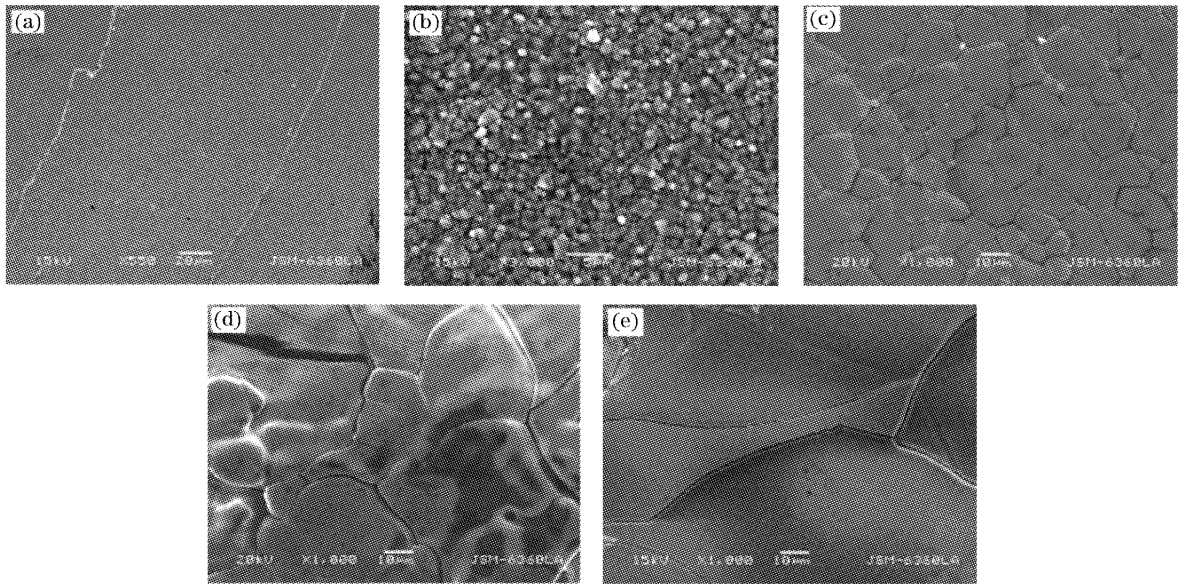


图 1 气相传输平衡技术处理前(a)和经过(b) 800 °C, 48 h; (c) 900 °C, 48 h; (d) 1050 °C, 72 h; (e) 1100 °C, 72 h 气相传输平衡技术处理之后 β -Ga₂O₃ 单晶解理面的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 Scanning electron microscope images of β -Ga₂O₃ cleavage surfaces before (a) and after vapor transport equilibration treatment at (b) 800 °C, 48 h; (c) 900 °C, 48 h; (d) 1050 °C, 72 h; (e) 1100 °C, 72 h

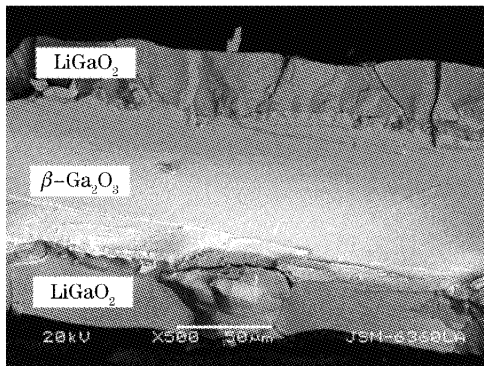


图 2 经过 1100 °C, 72 h 气相传输平衡技术处理后样品的截面扫描电子显微镜照片

Fig. 2 Scanning electron microscope image for cross section of the sample after vapor transport equilibration treatment at 1100 °C, 72 h

图 4(a)是经过 1100 °C/72 h 气相传输平衡技术处理后所得到的 LiGaO₂ 薄膜的摇摆曲线,半峰全宽 FWHM 为 0.1350°,较宽的半峰全宽和峰型的不对称性表明薄膜的单晶化仍不如 LiGaO₂ 块状单晶体(FWHM = 0.0330°)[见图 4(b)]^[4],气相传输平衡技术处理的具体参量还需进一步优化,LiGaO₂ 薄膜的质量与 LiGaO₂ 与 β -Ga₂O₃ 之间晶格失配所带来的应力也有关系。

将在 800 °C/48 h 气相传输平衡技术处理后得到的样品进行退火处理,退火温度分别为 750 °C 和 800 °C,时间均为 24 h。退火后薄膜的颜色发生了

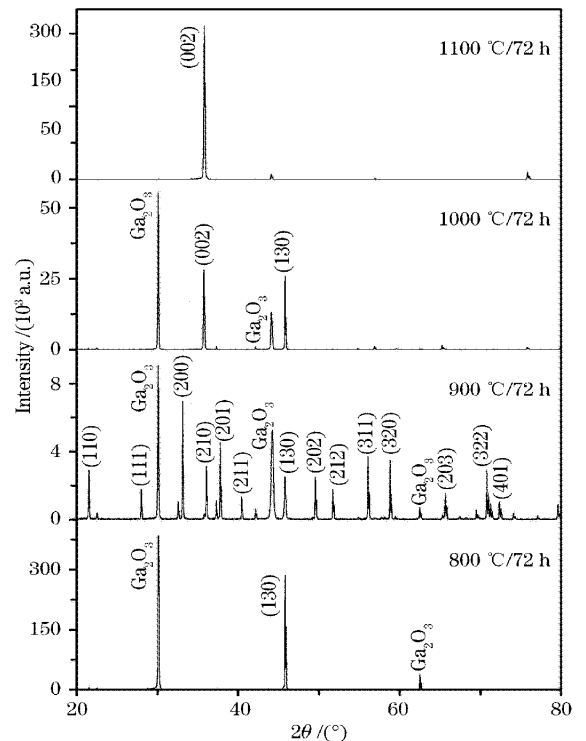


图 3 经 800 °C, 48 h; 900 °C, 48 h; 1050 °C, 72 h 和 1100 °C, 72 h 处理后的 β -Ga₂O₃ 晶片表面的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the β -Ga₂O₃ (100) surfaces after vapor transport equilibration treatment at 800 °C, 48 h; 900 °C, 48 h; 1050 °C, 72 h; 1100 °C, 72 h

改变,退火前的乳白色薄膜在退火处理后随退火温度不同显出不同程度的红色,退火温度为 750 °C 时薄膜呈深红色,而退火温度为 800 °C 时,薄膜呈浅

红色。退火后的样品重新在富 Li 环境下保温一段时间后,颜色又会恢复为乳白色。

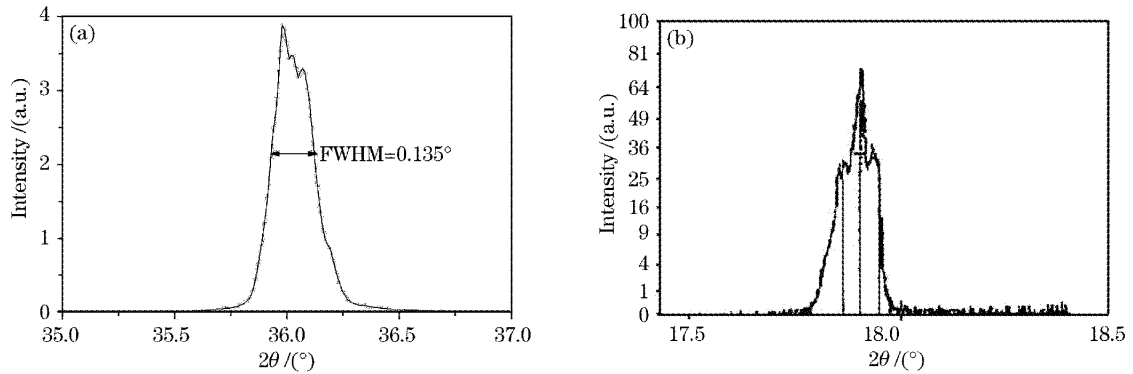


图 4 (a)经过 1100 °C,72 h 气相传输平衡技术处理后 LiGaO₂//β-Ga₂O₃ 和(b)LiGaO₂ 块状单晶体的 X 射线摇摆曲线
Fig. 4 X-ray diffraction rocking curve of (a) LiGaO₂//β-Ga₂O₃ treated by vaport transport equilbrtation at 1100 °C,72 h and (b) bulk LiGaO₂ single crystal

图 5 是经 800 °C,48 h 气相传输平衡技术处理后样品在退火前和经过 750 °C,24 h;800 °C,24 h 退火后的吸收光谱。退火后不仅吸收增大,并且出现了吸收峰。当退火温度为 750 °C 时,吸收峰在 592 nm,而退火温度为 800 °C 时,吸收峰蓝移至 555 nm 处。经过分析认为退火后样品的颜色是由于色心吸收引起的:在退火过程中,Li 离子挥发产生色心,使退火后的 LiGaO₂ 薄膜产生颜色。色心的种类决定于退火温度。在不同退火温度下,Li 离子的活性不同,Li 离子的挥发受退火温度影响,产生不同的色心。在 750 °C 的退火条件下,Li 离子的相对挥发量较少,此时的 Li 空位主要处于 LiGaO₂ 结构中,当温度较高(800 °C)Li 离子的相对挥发加

剧,则会形成部分缺锂相 LiGa₅O₈^[11],此时 Li 空位应主要处于 LiGa₅O₈ 结构中。在不同退火温度下,由于 Li 空位位于不同结构中,形成不同的色心,在吸收谱上表现为不同的吸收峰。592 nm 吸收峰对应的是 LiGaO₂ 结构中 Li 空位色心吸收,而 555 nm 吸收峰对应的则是 LiGa₅O₈ 结构中 Li 空位色心吸收。将退火后的样品重新在富 Li 环境下进行补 Li 实验,样品的颜色从红色还原为乳白色,这一结果表明,样品中的色心确实是由于 Li 挥发引起的。

4 结 论

报道了利用气相传输平衡技术技术在 β-Ga₂O₃ (100)晶面上成功地制备(001)LiGaO₂ 薄膜的方法。气相传输平衡技术处理温度起决定性作用:低温时(T<900 °C)得到的多晶膜具有一定的择优取向,这种择优取向随温度升高而减弱;高温时(T>900 °C)薄膜开始单晶化。发现最佳气相传输平衡技术处理温度为 1100 °C,在这一温度下处理 72 h 后可得到连续平整的 LiGaO₂ 薄膜。退火处理后,在 LiGaO₂ 薄膜中产生色心,色心的种类与退火温度有关。在不同退火温度下由于 Li 空位位于不同的结构中,因而形成不同的颜色。

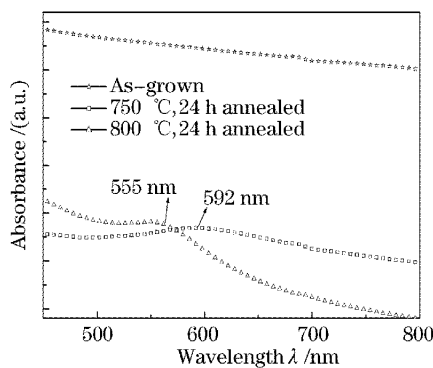


图 5 经 800 °C,48 h 气相传输平衡技术处理后样品在退火前和经过 750 °C,24 h 和 800 °C,24 h 退火后的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of 800 °C,48 h vapor transport equilibration treated samples before and after annealing at 750 °C,24 h and 800 °C,24 h

参 考 文 献

- 1 L. Liu, J. H. Edgar. Substrate for gallium nitride epitaxy[J]. *Mater. Sci. Engng.*, 2002, **R37**(3): 61~127
- 2 William A. Doolittle, Sangbeom Kang, April Brown. MBE growth of high quality GaN on LiGaO₂ for high frequency, high power electronic applications[J]. *Solid State Electron.*, 2000, **44**(2): 229~238

- 3 Xu Ke, Xu Jun, Zhou Guoqing *et al.*. Growth and defects of LiGaO₂ crystal used for GaN epitaxy[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(4): 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**(4): 499~502
- 4 Yang Weiqiao, Gan Fuxi, Deng Peizhen *et al.*. GaN Growth on LiGaO₂(001) with MOCVD[J]. *J. Inorg. Mater.*, 2003, **18**(1): 215~219 (in Chinese)
杨卫桥,干福熹,邓佩珍等. 用 MOCVD 方法在 LiGaO₂(001) 上生长 GaN 的研究[J]. *无机材料学报*, 2003, **18**(1): 215~219
- 5 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 晶体的温度梯度法生长及分析[J]. *光学学报*, 2002, **22**(6): 761~764
- 6 Yunlin Chen, Wanlin Zhang, Yongchun Shu *et al.*. Determination of the Li/Nb ratio in LiNbO₃ crystals prepared by vapor transport equilibration method[J]. *Opt. Mater.*, 2003, **23**(2): 295~298
- 7 Zou Jun, Zhou Shengming, Peng Guanliang *et al.*. Research of the morphologies and structure of γ -LiAlO₂ annealed in various atmospheres[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(7): 949~952 (in Chinese)
邹军,周圣明,彭观良等. 不同退火气氛下 γ -LiAlO₂ 形貌和结构研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(7): 949~952
- 8 Shengming Zhou, Jun Xu, Shuzhi Li *et al.*. γ -LiAlO₂ layer on (0001) sapphire fabricated by vapor transport equilibration[J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **267**(3): 564~568
- 9 Encarnación. Villora, Kiyoshi Shimamura, Yukio Yoshikawa *et al.*. Large-size β -Ga₂O₃ single crystals and wafers[J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **270**(3): 420~426
- 10 Jungang Zhang, Changtai Xia, Feng Wu *et al.*. Floating zone technique growth of β -Ga₂O₃ single crystals and their optical properties[J]. *Func. Mater.*, 2006, **37**(3): 358~360 (in Chinese)
张俊刚,夏长泰,吴峰等. β -Ga₂O₃ 单晶浮区法生长及其光学性质[J]. *功能材料* 2006, **37**(3): 358~360
- 11 C. J. Rawn, J. Chaudhuri. High temperature X-ray diffraction study of LiGaO₂ [J]. *J. Crystal Growth*, 2001, **225**(2): 214~220