

γ -LiAlO₂ 晶体生长、改性和热学性质研究*

邹 军^{1,2)} 张连翰¹⁾ 周圣明¹⁾ 徐 军¹⁾ 韩 平³⁾ 张 荣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⁾南京大学物理系, 南京 210093)

(2005 年 1 月 4 日收到, 2005 年 3 月 7 日收到修改稿)

采用快速提拉法生长出了透明、完整的 γ -LiAlO₂ 晶体, 但是晶体的高熔点和易挥发性限制了 γ -LiAlO₂ 晶体质量. 采用气相传输平衡法(vapor transport equilibration technique, VTE)工艺对晶体改性, 半高宽(FWHM)值从 116.9arcsec 降至 44.2arcsec, 继续升高 VTE 处理温度至 1300°C, FWHM 值反而升高至 55.2arcsec. 快速提拉法生长出来晶体 [100] 方向和 [001] 方向的热膨胀系数分别为 $17.2398 \times 10^{-6}/\text{K}$, $10.7664 \times 10^{-6}/\text{K}$. 经过三步 VTE 处理后 [100] 和 [001] 方向热膨胀系数降至 $16.6539 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $10.1784 \times 10^{-6}/\text{K}$.

关键词: γ -LiAlO₂, 气相传输平衡法, 热膨胀系数

PACC: 6150C, 4450, 5225F

1. 引 言

用于绿光到紫外大范围发光 LED 和 LD 的氮化物薄膜引起了人们广泛关注^[1,2], 而且此薄膜优异的物理和化学稳定性也使其成为高温、高能电子器件的首选材料^[3]. 目前却难以获得高质量的氮化物薄膜, 主要原因是难以得到合适的衬底材料. 常用的蓝宝石衬底由于与氮化镓高达 14% 的失配率, 使薄膜中的缺陷密度高达 10^8 — $10^{10}/\text{cm}^2$, 而且产生很大的应力, 薄膜很容易剥落和开裂, 难以获得可以用于做自支撑衬底的 GaN 厚膜^[4], 并且蓝宝石衬底上难以得到无极化电场的氮化镓薄膜^[5]. 所以迫切需要找到一种可以克服蓝宝石缺点的衬底材料. 四方相 γ -LiAlO₂ 晶体, 空间群 P4₁2₁2, 与氮化镓的失配率约 1.4%^[6], 制备的薄膜缺陷密度小, 应力小, 非常有希望通过 HVPE 法在其上获得 GaN 厚膜, 从而获得 GaN 自支撑衬底. 而且目前已成功在 γ -LiAlO₂(100) 面上获得了无极化电场的 M 面氮化镓薄膜^[7,8]. 可见 γ -LiAlO₂ 是一种很有应用前景的氮化物衬底材料. 衬底的结晶质量和热膨胀率是决定其上薄膜质量优劣的关键因素. γ -LiAlO₂ 晶体高熔点(1700 ±

25°C)和易挥发性^[9,10]使得提拉法生长的晶体偏离化学计量比, 难以得到大块的铝酸锂晶体. 目前国际上商业化的晶片也仅 ~1cm^[11], 我们通过快速提拉法生长处理透明、不开裂 ϕ 45mm × 50mm 的铝酸锂晶体. 快速提拉生长也存在着严重的 Li 挥发, 并且快速生长将在晶体中残余大量的内应力, 晶体质量较差. 为了得到高质量的铝酸锂晶体, 我们引入气相传输平衡法(VTE)后处理工艺.

本文详细介绍了 γ -LiAlO₂ 晶体快速生长工艺和 VTE 后处理技术, 研究了 VTE 对晶体质量和热学性质的影响. 得到了高质量的铝酸锂晶体和详细的热膨胀系数曲线.

2. 试 验

2.1. 提拉法生长 γ -LiAlO₂ 晶体

将纯度为 99.999% 的 Li₂CO₃ 和 Al₂O₃ 按照化学计量比混合均匀, 压块放入刚玉坩埚内, 在马富炉中 1100°C 预烧 10h. 然后将烧结料放入 Ir 坩埚内, 炉体充入高纯保护气, 采用 [001] 方向籽晶, 提拉速度为 6mm/h, 旋转速度 8r/min. 晶体生长结束, 以 100°C/h

* 中国科学院“百人计划”和国家高技术研究发展计划(批准号: 2004AA311080)资助的课题.

的速度冷却到室温. 整个生长过程控制在 56h 以内, 得到了一个透明、不开裂的铝酸锂晶体. 晶体尺寸达到 $\phi 45\text{mm} \times 50\text{mm}$. 如图 1 所示. 从晶体上切取 $40\text{mm} \times 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 $[100]$ 和 $[001]$ 方向的晶体棒各一根, 对其做 VTE 改性处理, 测试其结晶质量和热膨胀系数的变化.



图 1 $\phi 45\text{mm}$, 长 50mm $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 晶体照片

2.2. 气相传输平衡法 (VTE)

VTE 通常采用 Pt 坩埚, 但是我们在高温下, Pt 坩埚腐蚀严重. 为了解决这个问题, 我们设计一个 Al_2O_3 坩埚, 采用高温富 Li 气氛处理坩埚, 使其内部产生一层坚硬的铝酸锂多晶保护层. Li 源采用纯度大于 99.99% 的 Li_2CO_3 , 晶体棒两端放在坩埚内两根 Al_2O_3 支柱, 晶体棒位于 Li 源正上方, 距 Li 源约 20mm. 然后盖上坩埚盖, 放入到另一个大坩埚内, 在两个坩埚间缝隙内填入 Al_2O_3 粉 (纯度大于 99%), 然后将大坩埚盖盖上. 放入马富炉中, 升温降温速率 $50^\circ\text{C}/\text{h}$, 晶体棒在 1000°C 保温 48h, 温度由 YCC-16 Computer Programmer Controller 程序仪自动控制, 温度误差小于 1°C . 然后测试晶体质量和热学性质. 接着将 1000°C 处理过的晶体棒作 $1100^\circ\text{C}/48\text{h}$, 再测试质量和热学性质. 接着继续升高 VTE 温度至 1200°C 保温 48h, 最后升温至 1300°C 保温 48h.

用双晶摇摆曲线来表征晶体质量, 双晶摇摆测试是在飞利浦 X'Pert-MRD 衍射仪上进行的, 运行条件为 (30kV , 15mA). 采用 NETZSCH DIL 402PC 型高

精密热膨胀仪测定晶体 a 轴 ($[100]$ 方向), c 轴 ($[001]$ 方向) 的热膨胀系数. 测量用的样品尺寸为 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 40\text{mm}$, 测量温度为 $30\text{—}700^\circ\text{C}$.

3. 结果与讨论

$\gamma\text{-LiAlO}_2$ 晶体熔点超过 1700°C , 在晶体生长时, 大量白色的浓烟从熔体中挥发出来, 生长出来的晶体在 1100°C 以上也存在着明显的挥发^[10], 此挥发物在高温下易腐蚀晶体^[12]. 我们以提拉速度为 $6\text{mm}/\text{h}$ 生长出了透明、完整的 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 晶体. 采用双晶摇摆曲线来表征晶体质量, 曲线的半高宽 (FWHM) 值为 116.9arcsec , $1000^\circ\text{C}/48\text{h}$ VTE 后晶体的半高宽降至 80.6arcsec , 继续升高 VTE 的温度至 1100°C 保温 48h, 晶体质量得到进一步提高 (FWHM $\sim 63.8\text{arcsec}$), 当温度升高至 $1200^\circ\text{C}/48\text{h}$ 后晶体的半高宽降至 44.2arcsec , 但是继续升高 VTE 的处理温度至 $1300^\circ\text{C}/48\text{h}$, 晶体的质量反而下降了 (FWHM $\sim 55.2\text{arcsec}$). 如表 1 所示.

表 1 晶体半高宽值

VTE 前	+ $1000^\circ\text{C}/48\text{h}$ VTE	+ $1100^\circ\text{C}/48\text{h}$ VTE	+ $1200^\circ\text{C}/48\text{h}$ VTE	+ $1300^\circ\text{C}/48\text{h}$ VTE	
FWHM/ arcsec	116.9	80.6	63.8	44.2	55.2

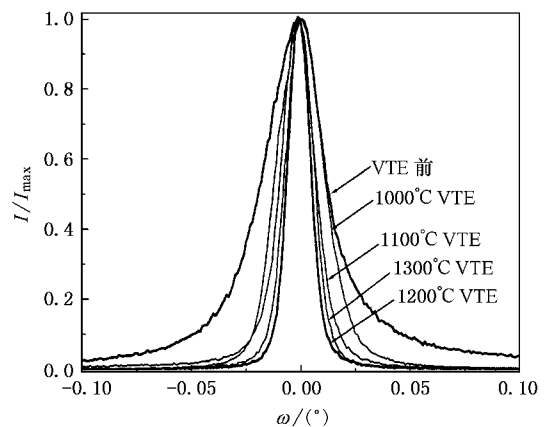


图 2 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 晶体的双晶摇摆曲线

图 2 为 VTE 前和每步 VTE 处理后晶体双晶摇摆曲线 (纵轴为衍射的相对强度). 提拉法生长的 (即 VTE 前) 晶体的半高宽高至 116.9arcsec . 生长过程的挥发和提拉速度过快是导致晶体质量较差的直接原因. Li 的挥发使得晶体偏离化学组分, 快速提拉导致晶体中存在大量的残余应力, 所以必须对晶

体作后处理, VTE 的富 Li 气氛不但可以满足向晶体中补充 Li, 而且在 Li 气氛中的退火可以有效消除晶体内部应力. 所以我们引入 VTE 技术对晶体做后处理. 经过 1000°C/48h, 1100°C/48h, 1200°C/48h VTE 处理大幅度提高了晶体质量, 晶体的半高宽降至 44.2arcsec. 在这个过程中, Li 不断扩散进入晶体, 补偿了晶体中 Li 空位 (V_{Li}), 调整了晶体结构; 经过三步 VTE 工艺, 晶体释放了大量的内应力. 但是进一步升高 VTE 温度至 1300°C, 晶体 FWHM 值反而增大, 说明 1300°C/48h 晶体中的 Li 将向外扩散, 此时 Li 气氛难以向晶体中进一步补充 Li.

晶体质量的提高必然影响晶体的热学性质, 为了得到准确地热学参数, 测试了 VTE 前和每一步 VTE 处理后晶体的热膨胀系数. 热膨胀系数是二阶张量, 四方相 γ -LiAlO₂ 晶体(空间群 $P4_12_12$)有两个独立的热膨胀方向 [100] 和 [001] 方向. 具体的热膨胀系数数值如表 2 所示.

表 2 晶体 [100] 和 [001] 方向的热膨胀系数

	VTE 前	+1000°C/48h	+1100°C/48h	+1200°C/48h
		VTE	VTE	VTE
[100] 热膨胀系数/ ($10^{-6}/K$)	17.6798	16.8614	16.6539	16.5240
[001] 热膨胀系数/ ($10^{-6}/K$)	10.5492	10.2122	10.1784	10.0786

从表 2 可以看出随着晶体质量的提高, 热膨胀系数也逐渐降低. 提拉法生长的晶体经过 1000°C/48h VTE 后 FWHM 值从 116.9 降至 80.6arcsec, 热膨胀系数降幅最大 [100] 从 $17.6798 \times 10^{-6}/K$ 降至 $16.5240 \times 10^{-6}/K$ [001] 方向从 $10.5492 \times 10^{-6}/K$ 降至 $10.0786 \times 10^{-6}/K$. 而继续升高 VTE 的温度, 热膨胀系数降幅很小. 说明 FWHM 值 116.9arcsec 晶体离子之间结合较松散, 缺陷较多; 1000°C/48h VTE, Li 将扩散进入晶体, 填充 V_{Li} , 而且晶体也可以相应的释放部分残余应力, 晶格得到调整, 离子之间结合更紧密. 所以热膨胀系数降幅很大. 而继续升高晶体 VTE 温度至 1100°C, 1200°C, 虽然可以大幅度改善晶体质量(FWHM 变小), 但是对于离子之间的结合强度的改变不大, 晶体的热膨胀系数变化不大.

图 3 给出了晶体各个温度点的热膨胀系数和各个温度区间的变化趋势. 从图 3 可以看出 VTE 后晶体每个温度点的热膨胀系数均低于 VTE 前.

在 200—700°C 温度范围内 [100] 和 [001] 方向

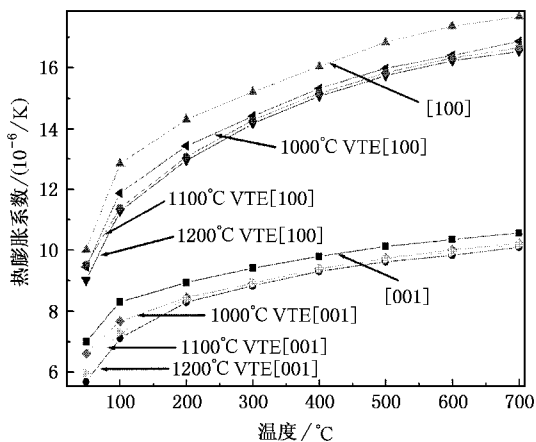


图 3 γ -LiAlO₂ 晶体 [100] 和 [001] 方向的热膨胀系数

的热膨胀系数随着温度升高小幅度的线性增加; 在 30—200°C 温度范围内 [100] 和 [001] 方向的热膨胀系数随着温度升高增幅较大, 约为 200—700°C 区间的 3 倍. 这么大的增幅很可能导致晶体在此温度段开裂, 在晶体生长结束(降温过程中), 我们发现晶体在高温阶段保持不开裂, 但是当温度较低时, 如果降温速度过快, 晶体表面将出现很多裂纹, 也说明了这一点.

提拉法生长的铝酸锂晶体, 经过 1000°C/48h, 1100°C/48h, 1200°C/48h VTE 后 [100] 和 [001] 方向(晶体生长方向)的热膨胀系数分别降低了 $1.3559 \times 10^{-6}/K$ 和 $0.688 \times 10^{-6}/K$. 说明 VTE 气氛对 [100] 方向(生长方向)热学性质影响较大.

4. 结 论

采用提拉法快速生长了 $\phi 45\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的透明、不开裂的 γ -LiAlO₂ 晶体. 晶体高熔点、易挥发等限制晶体的质量. 通过采用 VTE 工艺不但可以向晶体补偿 Li, 调整晶体结构; 而且可以部分消除晶体中残余应力. 通过 1000°C/48h, 1100°C/48h, 1200°C/48h VTE 后, 晶体质量得到大幅度的升高, FWHM 值从 116.9arcsec 降至 44.2arcsec. 但是当 VTE 温度升高至 1300°C 晶体的质量反而变差, FWHM 值从 44.2arcsec 升高至 55.2arcsec. 提拉法生长的铝酸锂晶体的热膨胀系数 [100] 和 [001] 方向分别为: $17.6798 \times 10^{-6}/K$ 和 $10.7664 \times 10^{-6}/K$, 1000°C/48h VTE 后晶体的热膨胀系数大幅度降低 [100] 和 [001] 方向分别降至 $16.8614 \times 10^{-6}/K$ 和 $10.2122 \times 10^{-6}/K$. 继续升高 VTE 温度至 1100°C, 1200°C 分别保

温 48h 晶体的热膨胀系数变化很小. 经过多步 VTE 后晶体的 FWHM 降至 44.2arcsec 时 [100] 方向热膨

胀系数为 $16.5240 \times 10^{-6}/\text{K}$, [001] 方向热膨胀系数为 $10.0786 \times 10^{-6}/\text{K}$.

- [1] Nakamura S , Senoh M , Nagahama S *et al* 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 74
- [2] Luo Y , Guo W P , Shao J P *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2720 (in Chinese) [罗 毅、郭文平、邵嘉平等 2004 物理学报 **53** 2720]
- [3] Lai T S , Fan H H , Liu Z D *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2638 (in Chinese) [赖天树、范海华、柳振东等 2003 物理学报 **52** 2638]
- [4] Amano H , Sawaki N , Akasaki I *et al* 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 353
- [5] Kakuya I , Hajime A , Kumiko A *et al* 1997 *Jpn J. Appl. Phys.* **36** L661
- [6] Xu K , Xu J , Deng P Z *et al* 1998 *J. Cryst Growth* **193** 127
- [7] Waltereit P , Brandt O , Trampert A *et al* 2000 *Nature (London)* **406** 865
- [8] Waltereit P , Brandt O , Ramsteiner M *et al* 2001 *J. Cryst. Growth* **227/228** 437
- [9] Cockayne B and Lent B 1981 *J. Crystal Growth* **54** 546
- [10] Zou J , Peng G L , Chen J H *et al* 2004 *J. Synthetic Crystal.* **33** 991 (in Chinese) [邹 军、彭观良、陈俊华等 2004 人工晶体学报 **33** 991]
- [11] Ng H M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4369
- [12] Zou J , Peng G L , Chen J H *et al* 2004 *J. Synthetic Crystal.* **33** (in Chinese) [邹 军、彭观良、陈俊华等 2004 人工晶体学报 **33**]

Study on the growth , modification and thermal properties of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ single crystals *

Zou Jun^{1,2)} Zhang Lian-Han¹⁾ Zhou Sheng-Ming¹⁾ Xu Jun¹⁾ Han Ping³⁾ Zhang Rong³⁾

¹⁾ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

²⁾ Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

³⁾ Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

(Received 4 January 2005 ; revised manuscript received 7 March 2005)

Abstract

Transparent and crack-free $\gamma\text{-LiAlO}_2$ single crystal was grown by quick Czochralski technique. However , high melting point and easy volatilization degraded the quality of the crystal. The fall with at half maximum (FWHM) value dropped from 116.9arcsec to 44.2arcsec when the crystal was modified by vapor transport equilibrium (VTE) technique. But when the temperature of VTE was 1300°C , the FWHM value increased to 55.2arcsec. The [100]-orientation thermal expansion coefficient of the as-grown crystal was $17.6798 \times 10^{-6}/\text{K}$, while that along the [001]-orientation was $10.7664 \times 10^{-6}/\text{K}$. After three VTE treatments , the corresponding thermal expansion coefficients decreased to $16.6539 \times 10^{-6}/\text{K}$ and $10.1784 \times 10^{-6}/\text{K}$, respectively.

Keywords : $\gamma\text{-LiAlO}_2$, vapor transport equilibrium , thermal expansion coefficient

PACC : 6150C , 4450 , 5225F

* Project supported by the Program of " Hundreds of Talents " of CAS , and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2004AA311080)