

Ti : LiAlO₂ 新型晶体的结构分析

邹 军¹⁾²⁾ 黄涛华¹⁾²⁾ 王 军¹⁾ 张连翰¹⁾ 周圣明¹⁾ 徐 军¹⁾

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 100049)

(2005 年 6 月 19 日收到, 2006 年 1 月 11 日收到修改稿)

通过研究提拉法生长的掺杂 Ti 浓度为 0.2at% 的 LiAlO₂ 晶体吸收光谱, 荧光光谱和红外光谱, 来分析此新型晶体的结构. 分析发现光谱中仅出现了四价 Ti 离子的 196nm 的特征吸收峰, 用 235nm 光激发得到 384nm 的特征发射峰. 针对吸收光谱中 660—820nm 出现的四个弱小吸收峰提出了一个色心模型, 从而解释了空气和富 Li 气氛处理后吸收峰消失的现象. 对比纯 LiAlO₂ 晶体的红外光谱发现, Ti 的掺入仅影响了 [AlO₄] 键强, 而 [LiO₄] 及相关键强几乎不变. 结合 ICP 测试估算出直径 50mm, 厚 1mm 的 Ti : LiAlO₂ 的 Li 空位为 5.5×10^{20} 个.

关键词: Ti : LiAlO₂, 色心, 光谱

PACC : 6170D, 8140, 3250F

1. 引 言

LiAlO₂ (LAO) 单晶衬底凭借其具有与 GaN 小的晶格失配率, 较好的化学和热稳定性和容易剥离等优点, 有望成为 GaN 基薄膜常规衬底 (蓝宝石, SiC 和 LiGaO₂ 等) 的替代物^[1-7]. 近来在其上成功获得了 GaN 厚膜和 M 面 GaN 薄膜更加快了这一进程^[8-10]. 尽管 LAO 存在以上优点, 但它也存在不少缺点, 如 LAO 存在极性和易水解使得其抛光和清洗都比较困难^[11], 而且相对于蓝宝石和 SiC 而言, LAO 熔点虽高达 1700℃^[12], Novoselov 等^[13] 却指出温度高于 750℃ 时 LAO 就存在不同程度的 Li₂O 挥发, 我们^[14] 仔细研究了 LAO 的热稳定性, 也发现此现象. 导致上述缺点的主要因素是晶体中 Li 的易扩散和不稳定性. 那么可以通过不改变晶体结构的情况下, 适当的增加晶体中的 Li 空位来解决上述问题. Kück 等^[15] 报道四价离子 (如 Cr⁴⁺, V⁴⁺ 等) 取代三价 Al 离子, 晶体中将产生大量的 Li 空位. 本文采用与三价 Al 离子半径相当的四价 Ti 离子掺杂生长新型的 Ti : LiAlO₂ 晶体, 通过光谱并结合 ICP 测试来分析其结构和缺陷.

2. 实 验

2.1. 晶体生长及后处理

采用提拉法, 籽晶为 *a* 轴方向, 钼金坩埚为生长容器, 高纯氩气作保护气氛, 提拉速度为 2—4mm/h, 旋转速度为 12—22r/min, 原料 Li₂CO₃, Al₂O₃ 和 TiO₂ 纯度均为 5N, 化学反应方程式为

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 + (1 - x)\text{Al}_2\text{O}_3 + 2x\text{TiO}_2 \\ = 2\text{LiAl}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2 + \text{CO}_2 + (x/2)\text{O}_2 \quad (x = 0 \text{ 和 } 0.002).$$

生长出了透明、无色的纯 LiAlO₂ 和掺杂 Ti 浓度为 0.2 at% 的 LiAlO₂ 晶体, 切割得到 10mm × 10mm × 1mm 的样品. 对纯 LiAlO₂ 晶体进行高能 γ 射线辐照, 剂量率 10kGy/h, 总剂量为 20kGy. 然后将掺杂样品和辐照后样品在空气中 500℃ 退火处理 4h, 接着在富 Li 气氛中 1000℃ 退火处理 10h.

2.2. 光谱测试

吸收光谱测试采用日本 JACSO 公司 V-570 型 UV/VIS/NIR Spectrophotometer, 测试范围为 190—2500nm.

光致激发和发射光谱测试是在日本的 JASCO 公司生产的 FP-6500/6600 Spectrofluorometer 光谱仪上进行的, 其光源为 150W 的 Xe 灯.

红外光谱测试是在美国 Thermo-Nicolet 公司生

产的 NEXUS-FT-IR 光谱仪上进行的. 测试范围为 400—4000cm⁻¹.

3. 试验结果与讨论

采用 V-570 型 ultraviolet/visible/near-IR 光谱仪测试了 Ti : LiAlO₂, 纯 LiAlO₂ 和辐照后 LiAlO₂ 晶片的吸收光谱. 结果如图 1 所示. 只有 Ti : LiAlO₂ 有一个明显的位于 220nm 左右的吸收边, 并且在 196nm 出现了一个尖锐的吸收峰. 而纯 LiAlO₂ 和辐照后 LiAlO₂ 均无此峰, 说明 196nm 可能是 Ti 离子的吸收峰, Molnar 等^[16]曾指出钛宝石中四价 Ti 离子的吸收峰约位于 220nm 处. 故可以推测 196nm 的吸收峰应该是四价 Ti 离子的吸收峰, 荧光光谱的结果也证明了这一点.

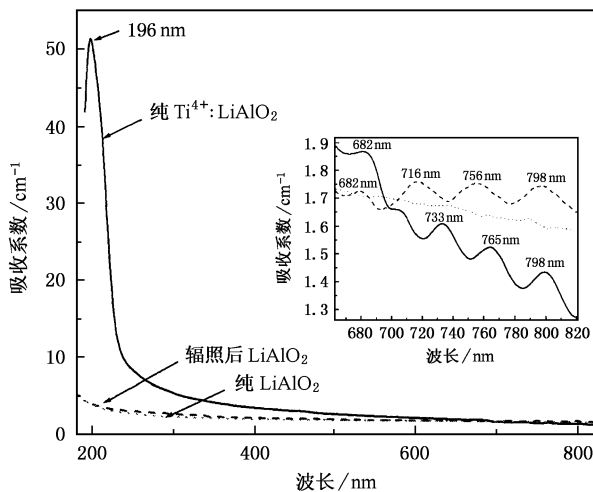


图 1 纯 LiAlO₂, 辐照后 LiAlO₂ 和 Ti : LiAlO₂ 的吸收光谱

做上述三种样品的激发发射谱, Ti : LiAlO₂ 有明显的激发和发射谱而另外两种样品却没有. 图 2 为 Ti : LiAlO₂ 的激发和发射光谱. 从图可以看出用 235nm 的光激发出现了位于 384nm 的发射峰. 此发射峰应归结为 Ti 离子的发射. Molnar 等^[16]曾经报道 Ti³⁺ 离子的 ²E → ¹T 发射位于 730nm, 而 Ti⁴⁺ 的发射峰位于 400nm (激发峰波长为 238nm). 上述结果说明 Ti : LiAlO₂ 晶体只含有四价 Ti 离子. 四价的 Ti 掺入将取代了三价的 Al, 为了保持电荷平衡晶体中将产生一定量的 Li 空位.

将图 1 中 660—820nm 的吸收光谱放大发现 Ti : LiAlO₂ 和辐照后 LiAlO₂ 晶片出现了四个弱小的吸收带, 分别位于约 682, 716, 756 和 798nm. 而纯 LiAlO₂

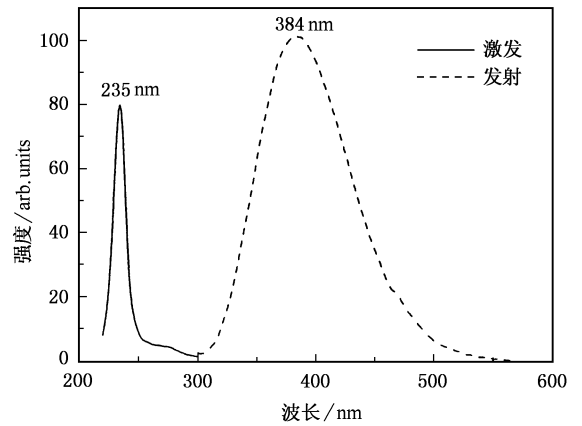
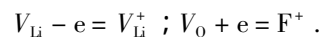


图 2 Ti : LiAlO₂ 晶体的激发和发射谱

却没有任何吸收峰(带). 当样品在空气中 500℃ 退火 10h 后, 716, 756 和 798nm 的吸收峰消失, 且 682nm 的吸收峰微弱增强. 样品接着在富 Li 气氛中 1000℃ 处理 10h 后, 682nm 的吸收带也消失了. 可以推测 682nm 的吸收峰应为 Li 空位吸收峰, 716, 756 和 798nm 的吸收峰来源于氧空位及相关色心.

至于为什么 Ti : LiAlO₂ 和辐照后 LiAlO₂ 中形成上述四个色心, 因为高能量的辐照和四价 Ti 掺杂必然导致晶体中 Li 的挥发, 而 Li 的挥发是按照 Li₂O 的形式挥发的^[14], 所以在晶体中形成了一定量的 Li 离子和 O 离子空位, 氧离子空位将成为电子的陷阱, 生成 F⁺, F 心等, 这些电子主要来源于 V_{Li}. 所以在晶体中相当数量的 V_{Li}. 这一个过程可以表达为



从以上分析可以推断 682nm 峰对应于 V_{Li} 吸收, 而 756nm 为 V_O 吸收峰^[17]. 而 716 和 798nm 可能为 V_{Li}⁺ 和 F⁺ 吸收峰, 但是还不清楚其具体对应关系和机理.

这一模型可以解释为什么在空气 500℃ 退火 10h, 716, 756 和 798nm 的吸收峰消失, 且 682nm 的吸收峰增强. 在 500℃ 温度下, F⁺ 心中束缚的电子开始运动, 在运动中碰到 V_{Li}⁺ 则被重新束缚, 形成了 V_{Li} 和 V_O, 对应于 V_{Li}⁺ 和 F⁺ 吸收峰的 716 和 798nm 消失, 而空气中退火过程中氧气不断扩散进入晶格, 所以 756nm V_O 吸收峰也同时消失, 在这个过程中 V_{Li} 增多, 所以 682nm 处的吸收峰反而增强. 但是在 1000℃ 富 Li 气氛中处理 10h 后, Li 将扩散进入并占据 Li 空位, 使得 682nm 的吸收峰消失. 这一个过程可以表达为

$V_{Li}^+ + e = V_{Li}$; $F^+ - e = F$; $O + V_O = O_0^+$; $Li + V_{Li} = Li_{Li}^+$.

为了了解掺杂后对晶体内部结构的影响,测试了掺杂和纯 $LiAlO_2$ 的红外光谱,其结果如图 3 所示.

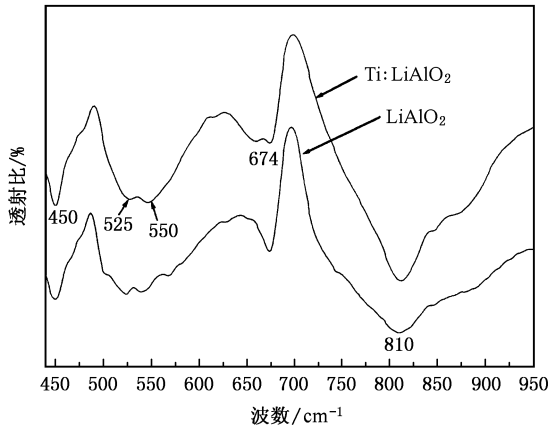


图 3 纯 $LiAlO_2$ 和 $Ti:LiAlO_2$ 的红外光谱比较

图 3 中 810 和 674cm^{-1} 分别为 $[AlO_4]$ 非对称和对称伸缩振动吸收带^[18,19], 520cm^{-1} 左右为 $[LiO_4]$ 吸收带, 550cm^{-1} 为 $[AlO_4-LiO_4]$ 晶格振动吸收带, 450cm^{-1} 为 $[AlO_4]$ 和 $[LiO_4]$ 晶格混合振动吸收带^[20]. 从图 3 可以发现掺杂 $LiAlO_2$ 所有吸收带的位置相对于纯 $LiAlO_2$ 几乎不变. 只有 810 和 674cm^{-1} 吸收带的形状发生大的改变, 810cm^{-1} 带变得尖锐, 而 674cm^{-1} 带强度变弱, 且宽化. 说明掺杂 $LiAlO_2$ 晶体的 $[AlO_4]$ 非对称伸缩振动增强, 而 $[AlO_4]$ 对称伸缩振动变弱, 但是与 $[LiO_4]$ 振动相关的吸收带的形状和宽度几乎没变, 说明虽然晶体中产生了一定数量的 Li 空位, 但是对 $[LiO_4]$ 及相关键强影响不大.

原理上每个 Ti^{4+} 取代 Al^{3+} 必然在晶体里产生一个 Li 空位, 可以通过测量晶体中 Ti 离子的浓度来确定 Li 空位的数量. 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 对晶片磨成的粉末中的 Ti 浓度进

行测试, 发现 $LiAlO_2$ 中 Ti 离子的分凝系数很小, 约为 0.076 , 所以可以计算出直径为 5.08cm , 厚 1mm 的晶片 Li 空位的数目约为 5.5×10^{20} 个.

从上述分析可以发现, 四价 Ti 掺入的 $LiAlO_2$ 衬底不但可以保持晶体结构, 而且可以在晶体中引入一定量的 Li 空位, 可以有效地提高 $LiAlO_2$ 的抗水解性和热稳定性. 实验也证明了这一点, 抗水解性是通过比较去离子水清洗后 $Ti:LiAlO_2$ 和纯 $LiAlO_2$ 表面原子力形貌; 热稳定性是通过比较真空中 500°C 退火后 $Ti:LiAlO_2$ 和纯 $LiAlO_2$ 表面原子力形貌. 发现试验结果也和理论分析一致: 抗水解性能和热稳定性都得到了大幅度提高, 具体机理和结果将在另外一篇文章中介绍.

4. 结 论

采用自行改装的提拉法生长出了易挥发的 $Ti:LiAlO_2$ 新型晶体. 通过对晶体光谱性能的测试和分析, 发现晶体中 Ti 离子为四价, 不存在其他价态的 Ti 离子. 晶体中 Ti 离子的特征吸收峰位于 196nm , 采用 235nm 的光激发可以得到 384nm 的四价 Ti 离子的特征发射峰, 并且未出现三价或其他价态的发射峰. 针对掺杂晶体在 $660-820\text{nm}$ 出现的四个弱小吸收峰: 682nm 吸收峰为 V_{Li} 吸收, 756nm 为 V_O 吸收峰, 716 和 798nm 可能为 V_{Li}^+ 和 F^+ 吸收峰提出了一个色心模型, 从而成功解释了空气和富 Li 气氛处理吸收峰消失的现象. 相对于纯 $LiAlO_2$ 红外光谱而言, 所有谱带的位置几乎不变, 仅 $[AlO_4]$ 谱带形状和强度发生了弱小的变化, 而 $[LiO_4]$ 及相关谱带几乎一致. 由 $Ti^{4+} = Al^{3+} + V_{Li}$, 可以估算出直径为 5.08cm , 厚 1mm 的晶片 Li 空位的数目约为 5.5×10^{20} 个. 提拉法生长出来的 $Ti:LiAlO_2$ 通过 500°C 空气退火处理后可以有效的消除晶体中 V_{Li} 的色心, 从而得到抗水解性能和热稳定性都较高的 $LiAlO_2$ 衬底.

- [1] 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]
- [2] 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]

- [3] Zou J, Zhang L H, Zhou S M *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4272 (in Chinese) [邹军、张连翰、周圣明等 2005 物理学报 **54** 4272]
- [4] Waltereit P, Brandt O, Ramsteiner M, Trampert A, Grahm H T, Menniger J, Reihle M, Ploog K H 2001 *J. Crystal Growth* **227-228** 437

- [5] Waltireit P , Brandt O , Ramsteiner M , Trampert A , Grahn H T , Menniger J , Reihe M , Ploog K H 2000 *Phys . Stat . Solidi* **180** 133
- [6] Waltireit P , Brandt O , Ramsteiner M , Trampert A , Grahn H T , Menniger J , Reihe M , Ploog K H 2000 *J. Crystal Growth* **217** 143
- [7] Waltireit P , Brandt O , Trampert A , Grahn H T , Menniger J , Ramsteiner M , Reihe M , Ploog K H 2000 *Nature* **406** 865
- [8] Reed M D , Kryliouk O M , Mastro M A , Anderson T J 2005 *J. Crystal Growth* **274** 14
- [9] Ke X , Jun X , Peizhen D , Yongzong Z , Guoqing Z , Rongsheng Q , Zujie F 1998 *J. Crystal Growth* **193** 127
- [10] Haskell B A , Baker T J , McLaurin M B , Wu F , Fini P T , Denbaars S P , Speck J S , Nakamura S 2005 *Appl . Phys . Lett.* **86** 111917
- [11] Beckerman S J , Ford R B , Nemeth M T 1996 *Powder Diffr.* **11** 312
- [12] Cockayne B , Lent B 1981 *J. Cryst . Growth* **54** 546
- [13] Novoselov A , Pajaczowska A 1998 *Cryst . Res . Technol.* **6** 949
- [14] Jun Z , Ming Z S , Liang P G , Qing Z G , Jun X 2005 *J. Chin . Ceramic Soc.* **5** 564
- [15] Kück S , Hartung S 1999 *Chem . Phys.* **240** 387
- [16] Molnar , Benabdesselam M , Borossay J *et al* 2001 *Radiation Measurement* **33** 663
- [17] Jun Z , Ming Z S , Xia Z *et al* 2005 *J. Mater . Sci . Technol.* **21** 549
- [18] Gessner W , Muller D 1983 *Anorg . Allg . Chem.* **505** 195
- [19] Tarte P 1967 *Spectrochimica Acta* **23A** 2127
- [20] Ribeiro R A , Silva G G , Mohallem N D S 2001 *J. Phys . Chem . Solids* **62** 857

The structure analysis of novel Ti : LiAlO₂ crystal

Zou Jun¹⁾²⁾ Huang Tao-Hua¹⁾²⁾ Wang Jun¹⁾ Zhang Lian-Han¹⁾ Zhou Sheng-Ming¹⁾ Xu Jun¹⁾

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

²⁾ *Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)*

(Received 19 June 2005 ; revised manuscript received 11 January 2006)

Abstract

The structure of novel LiAlO₂ crystal with Ti concentration of 0.2 at% was studied by measuring the absorption , luminescence and IR spectra. It was found that the crystal has the 196nm typical quarivalent Ti absorption peak , and also the 384nm typical quarivalent Ti emission peak when excited by 235nm light. A color-center model successfully explains the four small peaks in the range of 660—820nm , which disappeared when the samples were annealed in air or Li-rich atmosphere. Compared to the pure LiAlO₂ , we can find that the intensity and situation of [LiO₄] are unchanged. Combined with the ICP results , we can count the number of Li vacancies to be about 5.5×10^{20} for the Ti : LiAlO₂ with dimensions of $\phi 50\text{mm} \times 1\text{mm}$.

Keywords : Ti : LiAlO₂ , Color center , spectra

PACC : 6170D , 8140 , 3250F