# 激光化学气相沉积制备铝酸锂薄膜的形貌研究

### Chi Chen

### 武汉工程大学化工与制药学院 湖北武汉

【摘要】Li-Al-O体系中有LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>、LiAlO<sub>2</sub>和Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>三种化合物,其中LiAlO<sub>2</sub>因晶格失配度低、可 去除性好,作为生长GaN半导体的潜在衬底受到越来越多的关注。LiAlO<sub>2</sub>在聚变反应堆中作为固体氚增殖 材料用于Li(n,a)T核反应生产氚燃料也具有重要意义,因为LiAlO<sub>2</sub>在中子辐照下表现出高温稳定性,与结 构材料具有良好的相容性。此外,LiAlO<sub>2</sub>在973K下仍具有热化学稳定性,因此通常用作聚合物电解质的载 体,形成熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)中输送CO<sub>3</sub><sup>2</sup>-的隔膜。本文采用激光化学气相沉积法在多晶AlN衬 底上制备了(110)和(004)取向的γ-LiAlO<sub>2</sub>薄膜,沉积温度(Tdep)为1000–1300K,锂/铝摩尔比(RLi/Al)为1.0– 10,总压(Ptot)为100–200 Pa。(004)取向的γ-LiAlO<sub>2</sub>薄膜由金字塔状晶粒和柱状结构组成,而(110)取向的γ-LiAlO<sub>2</sub>薄膜则呈粒状和多边形柱状。γ-LiAlO<sub>2</sub>薄膜的沉积速率可达60–90γm h-1。

【关键词】激光 CVD;形貌;取向;薄膜

【基金项目】湖北省教育厅项目"陶瓷电解质 BASE 的制备及性能研究"(编号 005351)

【收稿日期】2024年10月22日 【出刊日期】2024年11月22日 【DOI】10.12208/j.ncrm.20240003

#### Research on the Morphology of Lithium Aluminate Films Prepared by Laser Chemical Vapor Deposition

Chi Chen

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei

**(Abstract)** The Li-Al-O system has three compounds of LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, LiAlO<sub>2</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. Among them, LiAlO<sub>2</sub> attracts increasing attention as a potential substrate for growing GaN semiconductor due to low lattice mismatch and removability. It is also of interest as a solid tritium breeding material to produce tritium fuel by the nuclear reaction of Li(n, a)T in a fusion reactor, since LiAlO<sub>2</sub> shows high-temperature stability and good compatibility with structural materials under irradiation with neutrons. Additionally, LiAlO<sub>2</sub> is thermochemically stable even at 973 K so that it is usually used as the support for the polymer electrolyte to form the diaphragm transporting  $CO_3^{2-}$  in molten carbonate fuel cells (MCFC). In this paper, (110) and (004)-oriented  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> films were prepared on poly-crystalline AlN substrates by laser chemical vapor deposition atdeposition temperature (Tdep) of 1000–1300 K, molar ratio of Li/Al (R<sub>Li/Al</sub>) of 1.0–10 and lowtotal pressure (P<sub>tot</sub>) of 100–200 Pa. The (004)-oriented  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> films consisted of pyramidal grains with acolumnar structure while (110)-oriented  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> films showed granular and polygonal column. The deposition rate of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> films reached to 60–90 $\gamma$ m h-1.

**Keywords** Laser CVD; Morphology; Orientation; Film

#### 1 简介

铝酸锂 (γ-LiAlO<sub>2</sub>) 是热稳定性和化学稳定性最 高的含锂氧化物之一, 被广泛研究用作电子和核能 领域的各种功能材料<sup>[1-3]</sup>。由于与 GaN 的晶格失配 较小 (1.4%), γ-LiAlO<sub>2</sub> 是 GaN 外延生长的良好衬 底<sup>[4-6]</sup>。γ-LiAlO<sub>2</sub> 也可用作电解质载体对于熔融碳酸 盐全电池 (MCFC) 来说,由于其高在熔融碳酸盐电 解质中稳定性高、溶解度低<sup>[7-10]</sup>。压电性和高声速 γ-LiAlO<sub>2</sub> 在无线通信中用作频率滤波器的表面声波 (SAW)器件等应用方面很有吸引力<sup>[11,12]</sup>。γ-LiAlO<sub>2</sub> 有望成为聚变反应堆中的氚固体增殖材料,因为它 具有热稳定性和化学稳定性,并且在高温中子辐照

注:本文于 2023 年发表在 Engineering Advances 期刊 3 卷 4 期,为其授权翻译版本。

下与结构材料表现出良好的兼容性<sup>[13-15]</sup>。采用固相 烧结法、燃烧法和溶胶-凝胶法己制备出块体和粉末 状的 Li-Al-O 化合物。与块体和粉末相比,薄膜兼具 比表面积大和均匀性高的特点。大的比表面积在催 化反应、湿度检测和 CO<sub>2</sub> 吸收方面具有优势,而均 匀性对于显示工业中的发光材料和晶格匹配矩阵至 关重要。报道了一些利用射频磁控溅射和原子层沉 积(ALD)制备 Li-Al-O 薄膜的研究。由于沉积速率 低,为 0.1 至 1μmh<sup>-1</sup>。因此只能制备出非晶态的薄 Li-Al-O 薄膜(厚度不到几 μm)。

固相反应和湿化学法如溶胶-凝胶法[16]已用于 制备 γ-LiAlO<sub>2</sub>,但迄今为止关于制备 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜 的报道很少。γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜可作为半导体薄膜外延 生长的缓冲层和防止 MCFC 中熔融碳酸盐对支架和 框架腐蚀的保护层[17-19]。薄膜的取向和微结构是影 响外延生长和抗腐蚀的重要因素。化学气相沉积 (CVD)是生产高纯度、高性能固体材料如  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的常用工业方法。到目前为止,它从未用于沉积 Li-Al-O 和 Na-Al-O 薄膜。化学气相沉积(CVD)可以 制备晶体 Li-Al-O 和 Na-Al-O 薄膜,但是沉积速率 通常较低。我们开发了激光辅助化学气相沉积 (LCVD) 技术,该方法使用高功率连续波振荡激 光,并通过透镜扩展到宽阔的沉积区域。CVD 过程 中的激光辐照场使我们能够以高沉积速率制备具有 高度纹理微结构的薄膜。我们报道了在各种伪二元 体系中薄膜的高速生长,例如 BaO-TiO2 和 ZrO2-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 阐明了通过 LCVD 形成的相形成关系和微观 结构。我们还报道了通过激光化学气相沉积 (LCVD)在高沉积速率下制备 Li-Al-O 薄膜,例如 LiAlsOs 和 LisAlO4。在本研究中,我们报道了通过 LCVD 制备的高度(110)和(004)取向的 LiAlO<sub>2</sub> 薄膜, 它们具有结晶良好且多面的纹理。

2 实验

采用连续波二极管激光器(InGaAlAs,波长: 808 nm),激光输出功率( $P_L$ )为50至200W,照 射光斑直径为15 mm。将AlN衬底 (10mm×10mm×1mm)放置在预热至873K( $T_{pre}$ )的热台上。衬底内的温度分布在几K以内。沉积温 度( $T_{dep}$ )由衬底下方的热电偶测量。铝乙酰丙酮 Al(acac)<sub>3</sub>)前体的汽化温度( $T_{vap}$ )固定在443K,而 锂二戊酰甲烷(Li(dpm))前体的汽化温度从513K变 为553K。通过改变Li(dpm)前体的 $T_{vap}$ 来调节蒸 发的 Li 与 Al 前体的摩尔比 ( $R_{Li/Al}$ )。前体蒸汽和 O<sub>2</sub> 气体通过双管喷嘴分别将前驱体和 O<sub>2</sub> 气体引入 反应室。每种前驱体的 Ar 载气和 O<sub>2</sub> 气体的流速分 别固定为 8.3×10-7 和  $1.7\times10^{-6}m^{3}s^{-1}$ 。所有气管的温 度保持在 553K,以防止前驱体蒸汽在输送过程中凝 结。反应室内的总压强 (Ptot) 从 100 变为 800Pa。 沉积时间为 600s。LCVD 装置的示意图<sup>[20-22]</sup>在其他 地方展示。

沉积速率 (*R*<sub>dep</sub>) 是根据单位沉积时间的膜厚度 计算得出的。通过 X 射线衍射 (XRD; Rigaku: RAD-2C) 检查结晶相。通过扫描电子显微镜 (SEM; Hitachi: S-3100H) 和 FE-SEM 观察微观结构。通过 哈里斯纹理系数 (*TC*) 计算 (hkl) 反射的取向度:

$$TC(hkl) = N \frac{I_{\rm m}(hkl)/I_0 \ (hkl)}{\sum I_{\rm m}(hkl)/I_0 \ (hkl)}$$

其中(*hkl*)对应于 LiAlO<sub>2</sub>薄膜的(110)和(004) 面。Im 和 I<sub>0</sub>分别是本研究中测量的相应平面的强度 和 JCPDS 卡(JCPDF#75-0905)中报告的强度。计 算中使用了 LiAlO<sub>2</sub>的(101)、(110)、(111)、 (200)、(211)、(310)、(004)、(302)、 (321)和(330)反射(*N*=10)。



图 1 T<sub>dep</sub>=1100K, P<sub>tot</sub>=200Pa 条件下制备的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜 的 XRD 图谱以及不同的 Li/Al 摩尔比: R<sub>Li/Al</sub>=1.0(a)和 R<sub>Li/Al</sub>=2.0(b)

图 1 是在 *T*<sub>dep</sub>=1100K 时制备的 γ-LiAlO<sub>2</sub>薄膜的 XRD 谱图,总压=200 帕以及不同的 Li/Al 摩尔比 *R*<sub>Li/Al</sub>=1.0 (*a*) 和 *R*<sub>Li/Al</sub>=2.0 (*b*)。在图 1 (a) 中, 58.9°处的(004)反射峰的相对强度明显高于粉末图 案 (JCPDF#75-0905)的相对强度,暗示(004)取 向。(004)取向的 TC 值为 9.4。而在 *R*<sub>Li/Al</sub>=2.0下 制备的薄膜具有(110)取向,如图 1(b)所示,其 TC(110)为 9.2。



图 2 Tdep 和 RLi/Al 对激光 CVD 制备的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜的 取向和微观结构的影响

 $T_{dep}$ 和  $R_{Li/Al}$  对 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜取向的影响。在  $T_{dep}$ =1000–1300K、 $R_{Li/Al}$ =1.0–10.6 和  $P_{tot=200Pa}$ 下制备 了 单 相 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄 膜 。 在  $T_{dep}$ =1000–1100K (PL=100W)时,在  $R_{Li/Al}$ =1.0 时沉积了具有(004) 取 向 的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄 膜 。 在  $T_{dep}$ =1158–1183K (PL=150W)时,在  $R_{Li/Al}$ =2.0 时制备了(004)取 向的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜。在  $T_{dep=1238K}$ 时,在  $R_{Li/Al=10.2}$ 时 获得(004)取向薄膜。因此,(004)取向薄膜通常 在相对较低的  $R_{Li/Al}$ 和较高的  $T_{dep}$ 下形成。相反,在 相对较高的  $R_{Li/Al}$ 和较低的  $T_{dep}$ 下可以获得(110) 取向薄膜。

表面和横截面图 3 给出了不同取向的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜。(004) 取向薄膜由金字塔形晶粒组成,晶粒尺 寸约为 1–3μm,横截面呈柱状结构。(110) 取向薄 膜具有粒状和多边形表面以及柱状横截面。这些 γ-LiAlO<sub>2</sub>薄膜的沉积速率为 60–90μmh<sup>-1</sup>。

图 3 (a) 显示了 (004) 取向的顶面的 FE-SEM 图像  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>薄膜。LiAlO<sub>2</sub>有两种结构类型,六方 卡斯韦尔银矿 (NaCrS2) 型和  $\gamma$  四方纤锌矿型。在 本研究中,在  $R_{Li/Al}$ >0.5 和  $T_{dep>900K}$  时获得了  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>.这些也与相图一致。 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>具有四方晶胞 中的纤锌矿结构( $P4_1212$ ; a=5.17nm 和 c=6.295nm), 由以 Al 和 Li 为中心的四面体组成。

每个四面体与另一个不同类型的四面体共用一

条边,每个四面体的每个顶点都与另外两个四面体 共享。共边的铝心和锂心四面体对排列在(001)平 面上。



图 3 (004) 取向(a, b)和(110)取向(c, d)的γ-LiAlO<sub>2</sub>薄膜的表面和横截面

共边的四面体对的定向排列可能与 γ-LiAlO2 薄 膜中的(004)择优取向有关。与LiAlO2相比,LiAl5O8 和 Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> 的另外两相具有不同的结构。LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 具 有有序尖晶石和无序尖晶石(八面体位置上 Li+和 Al3+之间无序性)两种结构。α-LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>的晶体结构 为立方晶格的反尖晶石(空间群: P4332, 晶格常数: a=7.908nm)。Li原子和一半的Al原子形成六配位 八面体,共用其边缘。其他 Al 原子形成四配位四面 体,共用八面体的角。在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O体系的相图中, 具有贫锂富铝成分的 α-LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 相位于 Li-氧化铝旁 边。在氧化铝的众多同质异形体中, γ-氧化铝具有缺 陷尖晶石,其中四面体和八面体位置的 Al 原子分别 被指定为 All 和 Al2。八面体 Al2 位点的占有率为 0.83, 以满足尖晶石立方体晶胞中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学计 量。 $\alpha$ -LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>的晶体结构可以理解为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍 生形式, 其中以 Li 为中心的八面体取代了四分之一 的 Al2 为中心的八面体。在 T<sub>dep</sub>=1089-1273K 和  $R_{\text{Li/A}>0.2}$ 时获得了单相  $\alpha$ -LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>。这与相图一致。在 较高的 T<sub>dep</sub> 值下,需要更高的 Li 含量才能获得单相 化合物,这可能是由于Li(dpm)前驱体在气相中过 早发生反应。同时,Li5AlO4也有两种结构,反萤石

和反萤石,四面体位置的阳离子和空位无序性更大。 在 R<sub>Li/Al>10</sub>时获得了单相 β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>,高于相图 R<sub>Li/Al>5</sub> 时的含量。这也可能是由于气相中 Li 前驱体的过早 反应和耗尽所致。β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>具有缺陷的反萤石结构 (Pmmn; a=6.42nm、b=6.302nm 和 c=4.62nm),它 是立方反萤石结构 Li<sub>2</sub>O 的衍生形式。在立方反萤石 结构 Li<sub>2</sub>O 中,以锂心四面体为中心,O 原子占据面 心位置,形成共边网络。与 Li<sub>2</sub>O 的晶体结构相比, β-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> 的结构与 Li<sub>2</sub>O 的结构类似。四面体中心 的铝离子被锂离子取代,形成四面体阴离子空位以 满足电荷补偿,同时伴随立方对称性的正交畸变。 在本次 FE-SEM 中,金字塔形柱状晶粒顶部的角度 约为 33° 和 100°。γ-LiAlO<sub>2</sub> 具有四方对称的纤锌矿 结构 (*P*4<sub>1</sub>212; a=5.17nm 和 *c*=6.295nm)由以铝和 锂为中心的四面体组成<sup>[23]</sup>。每个四面体与另一个不 同类型的四面体共享一条边,并且每个四面体的每 个顶点都与另外两个四面体共享。金字塔刻面顶部 的角度与由{112} (100°)和{221} (33°)面组成的二 面角一致,如图4 (b、c)所示。因此,(004)取 向晶粒的金字塔形面织构可能是由于 γ-LiAlO<sub>2</sub> 的 {112}和{221}面优先生长所致。



图 4 (004) 取向的 γ-LiAlO<sub>2</sub>薄膜(a)的 FE-SEM 图像以及由 {221} (b) 和 {112} 平面(c) 裂解的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 晶体结构

## 4 结论

γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜采用激光化学气相沉积法制备, 温度为 1000–1300K,  $R_{Li/Al}$ =1.0–10.6,  $P_{tot}$ =100– 800Pa。(004)取向薄膜在较高的  $T_{dep}$ 和较低的  $R_{Li/Al}$ 下沉积,而(110)取向薄膜在相对较低的温度下制 备。 $T_{dep}$ 及以上  $R_{Li/Al}$ (004)取向薄膜包括具有金字 塔形帽的柱状晶粒。(110)取向薄膜具有颗粒状和 多边形帽。制备的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜的 R 衰减达到 60– 90mh<sup>-1</sup>结构分析表明,(004)取向的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 薄膜 的晶粒呈金字塔形,是由于沿 c 轴的优先生长和 {112}和{221}面的生长速率较低造成的。

#### 参考文献

 Jianfei Jia, Bing Guo, Qinghe Zhang, Zhongbo Zhang. Grinding performance and acoustic emissions of structured CVD diamond micro-grinding tools. Journal of Materials Processing Technology, 318 (2023), 202-212.

- [2] Balaram Paudel Jaisi, Rucheng Zhu, Golap Kalita. Masayoshi Umeno, Morphological changes of carbon thin films with nitrogen doping synthesized by microwaveexcited surface wave plasma CVD. Materials Chemistry and Physics, 307(2023), 399-408.
- [3] Liying Wu, Lianchang Qiu, Fangfang Zeng, Qiang Lu. Influence of deposition pressure on the microstructure and mechanical properties of CVD TiAlSiN coatings. Surface and Coatings Technology, 466 (2023), 1088-1092.
- [4] Mengyang Feng, Peng Jin, Xianquan Meng. One-step growth of a nearly 2 mm thick CVD single crystal diamond with an enlarged surface by optimizing the substrate holder structure. Journal of Crystal Growth, 603 (2023), 95-98.

- [5] Qizhong Li, Yixuan Zhang, Baifeng Ji. Improvement of SiC deposition uniformity in CVD reactor by showerhead with baffle. Journal of Crystal Growth, 615 (2023), 878-882.
- [6] H.J. Choi, J.J. Lee, S.H. Hyun, H.C. Lim. Submicron γ-LiAlO2 Powder Synthesized from Boehmite. Fuel Cells, 9 (2009), 605-612.
- [7] L. Suski, M. Tarniowy. Determination of open-circuit potentials at gas/electrode/YSZ boundary versus molten carbonate reference electrode at medium temperatures: I. Potentials of Au and Pt in O2 and H2+H2O atmospheres. J. Mater. Sci., 36 (2001), 5119-5124.
- [8] K. Kinoshita, G.H. Kucera. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals: V. Alloys of nickel. J. Electrochem. Soc., 129 (1982), 216-220.
- [9] A.V. Sotnikov, H. Schmidt, M. Weihnacht, E.P. Smirnova, T.Y. Chemekova, Y.N. Makarov. Thermoelectric properties of SmS@Y2O2S and Y2O2S@SmS compounds with a core-shell nanostructure. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 57 (2010), 808-811.
- [10] Y. Takagaki, E. Chilla, K.H. Ploog. Constituent substitution in hot wall deposition of Bi2S3 films by reaction with substrates. J. Appl. Phys., 97 (2005), 034902.
- [11] J. Lin, Z. Wen, X. Xu, N. Li, S. Song. Advances in Micro-Droplets Coalescence Using Microfluidics. Fusion Eng. Des., 85 (2010), 1162-1166.
- [12] F. Botter, B. Rasneur, E. Roth. Irradiation behaviour of a tritium breeding material, γ-LiAlO2- results of two in-pile experiments: ALICE I and ALICE II. J. Nucl. Mater., 160 (1988), 48-57.
- [13] F. Alessandrini, C. Alvani, S. Casadio, M.R. Mancini, C.A. Nannetti, In-situ tritium release (CORELLI-2 experiment) and ex-reactor ionic conductivity of substoichiometric LiAIO2 breeder ceramics. J. Nucl. Mater., 224 (1995), 236-244.
- [14] J.A. Shearer, S.W. Tam, C.E. Johnson. The enthalpies of formation of MgAl2O4, MgSiO3, Mg2SiO4 and Al2SiO5 by oxide melt solution calorimetry. Conference: ANS

annual meeting, Detroit, MI, USA, 12 Jun 1983.

- [15] M.A. Valenzuela, J. Jimenez-Becerril, P. Bosch, S. Bulbulian, V.H. Lara. Ni and Ni3C catalysts supported on mesoporous silica for dry reforming of methane. J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), 455-460.
- [16] T. Frianeza-Kullberg, D. Mcdonald, K. Davis, Standardizing Scoring Conventions for Crohn's Disease Endoscopy: An International RAND/UCLA Appropriateness Study. Ceram. Trans., 12 (1990), 147.
- [17] C. Alvanic, S. Casadio. Effect of Long-Term Testosterone Administration on the Endometrium of Female-to-Male (FtM) Transsexuals. EP235099 (1987).
- [18] K.W Sang, S Binpark, et al. CePO4 Coated LiNi0.6Co0.2Mn0.2O2 as Cathode Material and its Electrochemical Performance. J. Nucl. Mater., 257 (1998), 172.
- [19] L.M. Carrera, J. Jimenez-Becerril, P. Bosch, S. Bulbulian. Atmospheric agro-industrial sugarcane emissions: It's effect on health and properties of the habitants. J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995), 933-938.
- [20] C. Chi, H. Katsui, R. Tu, T. Goto. Preparation of Li–Al–O films by laser chemical vapor deposition. Mater. Chem. Phys., 143 (2014), 1338-1343.
- [21] S. Zhang, R. Tu, T. Goto. High-speed Epitaxial Growth of (110) SrTiO3 Films on (110) MgAl2O4 Substrates using Laser Chemical Vapour Deposition. J. Am. Ceram. Soc., 95 (2012), 2782-2784.
- [22] K. Momma, F. Izumi. Synthesis, Crystal Structure, Ca2+ and Proton Conduction Pathways of New Triphosphate Ca0.5FeHP3O10. J. Appl. Cryst., 44 (2011), 1272-1276.
- [23] M. Marezio. Mechanically stimulated thermal synthesis of lithium aluminates. Acta Crystallogr., 19 (1965), 396-400.

**版权声明:** ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所 有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

