

# 射频磁控反应溅射生长 AlN 薄膜\*

赵彦立 钟国柱 范希武 李长华

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

**摘要** 用射频磁控反应溅射方法, 在高纯  $N_2$ 、Ar(纯度均为99.999%)的气氛中, 以高纯 Al 为靶材, 成功地制备了 AlN 薄膜. 研究了不同气体组分、不同衬底温度对薄膜结晶性的影响. 发现退火能使薄膜的结晶性得到改善, 在退火后的样品中得到了室温蓝紫色阴极射线发光.

**关键词** 薄膜, AlN, 阴极射线发光

## 1 引 言

— 族氮化物的研究目前已成为一个热点. GaN、AlN、GaAlN 是直接带系半导体, 发光效率高, 稳定性强, 可在高温和恶劣的环境下工作. 特别是它们的光谱覆盖范围广(从可见到紫外), 是当前 LD、LED 的首选材料. AlN 薄膜以其禁带宽、分解温度高、化学稳定性好等优点及广泛的用途越来越引人注目<sup>[1]</sup>. 对 AlN 薄膜的研究很多<sup>[1~3]</sup>, 报导了多种制备方法<sup>[4]</sup>. 但以溅射沉积法制备的薄膜, 并得到蓝-紫外发光的报导很少<sup>[5]</sup>.

我们用射频磁控反应溅射的方法生长了 AlN 薄膜. 研究了制备条件与薄膜结晶性关系. 通过 X-射线衍射、透射光谱研究了退火对薄膜结构的影响. 并且由退火后(960 °C, 1小时,  $N_2$ )的样品得到了室温蓝-紫色阴极射线发光. 因此有希望用 AlN 薄膜来做发光材料用在蓝色发光器件中, 开拓新型的电光器件.

## 2 实 验

在石英衬底上用射频磁控反应溅射方法, 在不同的衬底温度和 Ar、 $N_2$  气体组分下, 制备了七块样品, 制备条件见表1. 靶材料是高纯 Al, 反应气体是不同比例的 Ar、 $N_2$  的混合气体, 压强控制在 1Pa, 衬底温度 260~620 °C. Al 放在用金属 Ta 片做成的圆形盘里, 其直径为 100mm, 衬底与靶的距离是 6cm, 射频功率是 700W.

我们通过 X-射线衍射来研究薄膜的结晶性, 测量不同样品的 X-射线衍射图时我们采用了 Cu 靶的  $K\alpha$  射线; 为了研究薄膜的结构, 测量了退火前后的透射光谱, 透射光谱的测量采用了日本岛津 UV-360 分光光度计; 样品 IV 退火后((960 °C, 1小时,  $N_2$ )得到了阴极射线发光, 光谱的测量采用 CR-3 型阴极射线发光测试装置. 系统经能量校正, 测试条件为 11kV, 6.2 $\mu$ A.

\* 国家自然科学基金资助项目

1998年7月13日收到

表1 样品的制备条件

Table 1 Preparing conditions of samples.

样品号	衬底温度 ( )	气体组分 (N <sub>2</sub> /Ar)	成膜时间 (h)	薄膜厚度 (μm)
A	260	62.5/37.5	5	7.5
B	400	62.5/37.5	5	5
C	550	62.5/37.5	5	3
D	620	62.5/37.5	5	0.2
N	550	100/0	5	1
	550	20/80	5	5
	620	20/80	7	0.5

### 3 结果与讨论

#### 3.1 制备条件对 AlN 薄膜结晶性的影响

(1) 相同气体组分(N<sub>2</sub>/Ar= 62.5/37.5), 不同衬底温度薄膜结晶性的变化

样品 A、B、C、D 是在相同的 N<sub>2</sub>、Ar 比例(N<sub>2</sub>占62.5%, Ar 占37.5%)下生长的. 制膜时固定其它条件, A、B、C 和 D 衬底温度分别控制为260、400、550和620 . 结果表明随着衬底温度的增加, 薄膜厚度变薄, 见表1. 这说明在射频磁控溅射中, AlN 分子到达衬底表面时, 随着衬底温度的提高, 二次蒸发几率增加, AlN 分子吸附在衬底表面的几率减少. 在400 以下, 没有看到明显的 AlN 衍射峰出现. 尽管高温时成膜较薄, 在550 以上仍看到明显的 AlN 薄膜的衍射峰出现, 见图1. 在图1中, A、B、C 和 D 分别代表 A(260 )、B(400 )、C(550 )和 D(620 )四个样品的 X-射线谱. 经与 AlN 标准粉末 X-射线衍射卡比较, 确认为六角晶型. 由图中可以看出衬底温度提高, 有利于薄膜结晶性改善. 薄膜 D 与薄膜 C 相比, 衍射峰没有明显改变, 结晶性趋于稳定.

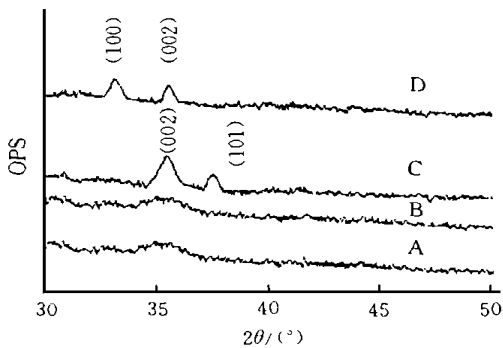


图1 样品 A, B, C, D 的 X-射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of different samples.

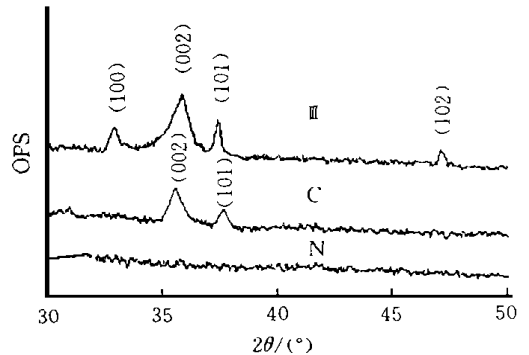


图2 相同衬底温度(550 )不同气体组分的系列样品

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of different samples.

### (2) 相同衬底温度(550 °C), 不同气体组分薄膜结晶性的变化

在衬底温度为550 °C条件下制备的三种样品: N( $N_2/Ar=100/0$ )、C( $N_2/Ar=62.5/37.5$ )、D( $N_2/Ar=20/80$ ). 随着  $N_2$ 分压的降低(从100%到20%), 薄膜的厚度增加, 衍射峰增强, 如图2所示.  $N_2$ 气分压的降低, 在维持总气压不变的条件下,  $Ar$ 含量增加, 众所周知,  $Ar$ 的溅射产额高于  $N_2$ , 随着  $N_2$ 分压的降低, 混合气体溅射产额增加, 这对提高成膜速率有好处. 由图2可以看出, 适当降低  $N_2$ 分压, 有利于薄膜结晶性的改善. 我们也在  $N_2$ 分压小于20%的条件下制备了样品, 薄膜表面发黑, 透过率太低.

### (3) 退火对薄膜结晶性的影响

为了得到结晶性较好的薄膜, 在上述实验的基础上优化实验条件, 制备了样品 IV ( $T=620$  °C,  $N_2/Ar=20/80$ ). 并对样品进行了退火处理. 退火是在高温炉中进行, 在  $N_2$ 保护气氛下, 维持温度为960 °C, 退火1小时. 退火前后的样品分别称为IV、IVa. 分别测量了样品退火前后的 X-射线衍射图, 如图3所示. 退火后样品的结晶性进一步得到改善, 表现在 AlN(100)晶向的增强. 退火前出现的杂质小峰1, 可能是退火前薄膜中含有较大含量的氧杂质引起<sup>[6,7]</sup>. 退火后位置1处的衍射峰消失, 出现较强的 AlN(100)衍射峰. 这说明退火能使薄膜中的氧杂质得到某种程度的“释放”, 部分地消除薄膜沉积过程中形成的缺陷, 从而使薄膜的结晶性得到改善.

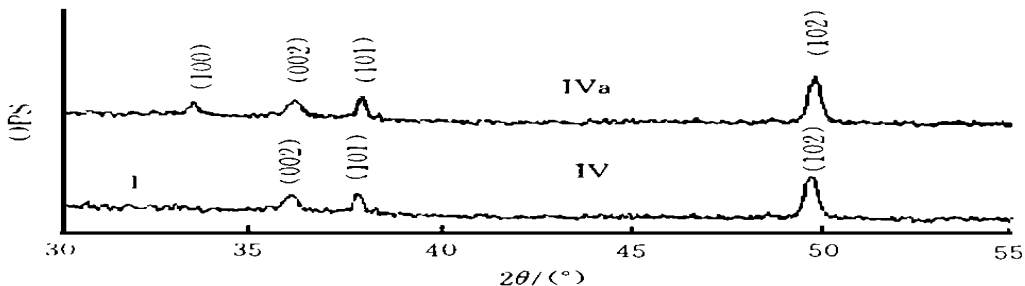


图3 样品 IV 退火前(IV)与退火后(IVa)的 X-射线衍射比较图

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of IV (before annealing) and IVa (after annealing).

## 3.2 透射光谱

为了进一步分析薄膜结构, 测量了样品 IV 退火前和退火后的透射光谱, 如图4所示. 我们发现, 退火后透过率明显降低. 除本征吸收外, 光谱中的其它微小的多重结构对应于样品的杂质跃迁. 从透射光谱中我们可以看到, 透过率在220nm 有一极小值, 对应着样品的最大吸收边. 样品 IV 退火后此极小值位置没有发生明显的向短波移动现象, 保持在220nm 处基本不变.

## 3.3 阴极射线发光

样品 IV 退火前发光强度很弱, 在960 °C,  $N_2$ 气氛下, 退火1小时后, 测得了室温蓝紫色阴极射线发光. 如图5中 a 所示. 发光是峰值有370nm 处较宽的谱带, 与文献报导结果基本相同<sup>[8]</sup>. 用 MOCVD 方法制备的 AlN 薄膜, 当  $NH_3$ 的浓度降低时, 以370nm (3.33eV) 为峰值的谱带强度增强, 因而认为此发光峰的来源是由氮空位或填隙 Al 原子引

起<sup>[8]</sup>. 在我们的样品中退火能移走晶界的氧, 部分地消除薄膜生长过程中形成的缺陷, 使薄膜的结晶性得到改善, 减少了无辐射跃迁的几率, 因此在退火后的薄膜中测得了较强的阴极射线发光. 长波方向微弱的发光峰, 在我们的实验中没能观测到. 我们对此光谱用高斯函数进行了拟合, 如果图5中 b、c 和 d 所示. 发现用3个峰值在360、390和420nm 的高斯函数曲线与所测光谱符合的最好, 这三个发光峰与三类发光中心相关. AlN 薄膜中发光中心的种类及其详细的发光机理还有待于进一步研究.

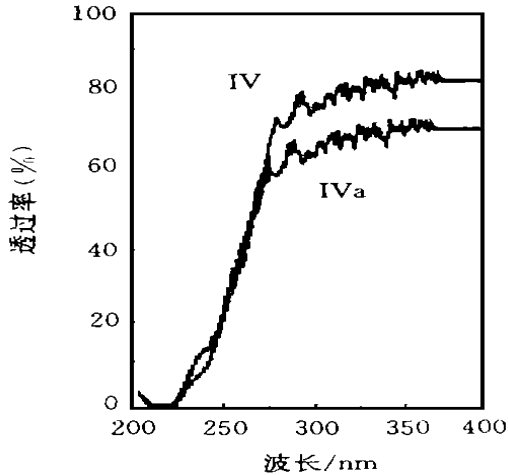


图4 样品 IV 退火前(IV)与退火后(IVa)的透射光谱

Fig. 4 Transition spectrum of sample IV (before annealing) and sample IVa (after annealing).

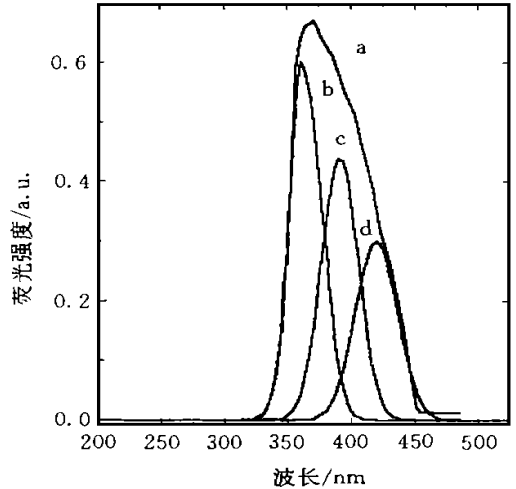


图5 样品 IVa ( $T = 620$ ,  $N_2/A_r = 20/80$ , 退火)的阴极射线发光光谱

Fig. 5 Cathodoluminescence spectrum of sample IVa ( $T = 620$ ,  $N_2/A_r = 20/80$ , annealing).

## 4 结 论

(1) 用射频磁控反应溅射的方法, 在总气压为1Pa,  $N_2/A_r = 20/80$ ,  $T = 620$  的条件下, 制备出质量较好的 AlN 薄膜, 经 X-射线衍射确认为六角晶型;

(2) 衬底温度低于550 生长的薄膜所含杂质多, 结晶性差; 衬底温度提高到550 以上时, 薄膜的结晶性得到改善;

(3) 不同  $N_2$ 、 $A_r$  气体组分生长的薄膜, 随着  $N_2$ 分压的降低(大于20%), 溅射产额提高. 成膜速度增加, 结晶性得到改善;

(4) 退火能使薄膜中的杂质和缺陷态密度减少, 使 X-射线衍射图中杂质峰消失, 改善薄膜的结晶性;

(5) 样品 IV 退火后得到了室温蓝紫色阴极射线发光, 发光光谱能用三个高斯函数的线性叠加很好的拟合, 表明了发光可能由三种不同的发光中心引起.

总之, 我们用射频磁控反应溅射的方法制备了 AlN 薄膜, 研究了制备条件与薄膜结晶性的关系. 研究了样品退火前后的透射光谱, 样品退火后得到了室温蓝-紫色阴极射线发光.

致谢 感谢葛中久、任新光、孙铁铮三位老师在测试上的帮助和有益讨论.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Ivanov N A, Kirov K I. *Thin Solid Film*, 1981, **81**: 201.  
[ 2 ] Rille E, Zaruasch R, Puler H K. *Thin Solid Film*, 1993, **228** :215.  
[ 3 ] Grafe V, Reinhardt H *et al*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1993, **136** :k105.  
[ 4 ] Hulya Demiryont *et al*. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(8): 1311.  
[ 5 ] Vlasenko N A, Zelenchuk P V. *Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser. (USA)*, 1985, **49**(10): 53.  
[ 6 ] Dietrich A *et al*, *Thin Solid Film*, 1984, **122**: 19.  
[ 7 ] Yin K M *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, **107**: 308.  
[ 8 ] Mizuo M *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**(7): 1102.

## ALUMINUM NITRIDE THIN FILM PREPARED BY RADIO FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING

Zhao Yanli Zhong Guozhu Fan Xiwu Li Changhua

(*Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

(*Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

### Abstract

Aluminum nitride thin film was successfully prepared by radio frequency magnetron sputtering with target of high pure Al in atmosphere of high pure N<sub>2</sub>, Ar mixture (purity is 99.999%). Effect of different gas ratio and substrate temperature on crystallinity of the thin films was studied. Annealing can improve the crystallinity. Blue-violet cathodoluminescence was found at room temperature in the AlN thin film annealed at 960 °C for 1hr.

**Key words** thin film, AlN, cathodoluminescence