

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^[1]. 对 AlN 薄膜的研究很多^[1~3], 报导了多种制备方法^[4]. 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^[5].

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 μ 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 ($^{\circ}$)	气体组分 (N_2/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($N_2/Ar=62.5/37.5$), 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_2 、 Ar 比例(N_2 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$)、B(400 $^{\circ}$)、C(550 $^{\circ}$) 和 D(620 $^{\circ}$) 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.

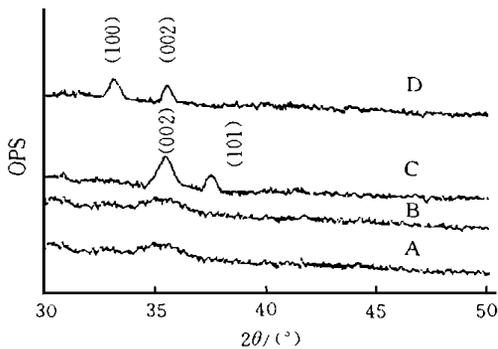


图1 样品 A, B, C, D 的 X-射线衍射图

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

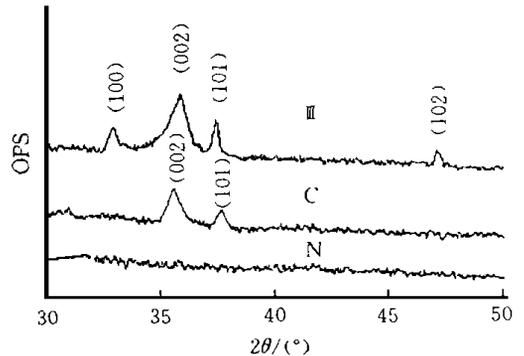
图2 相同衬底温度(550 $^{\circ}$)不同气体组分的系列样品

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^[6,7]. 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.

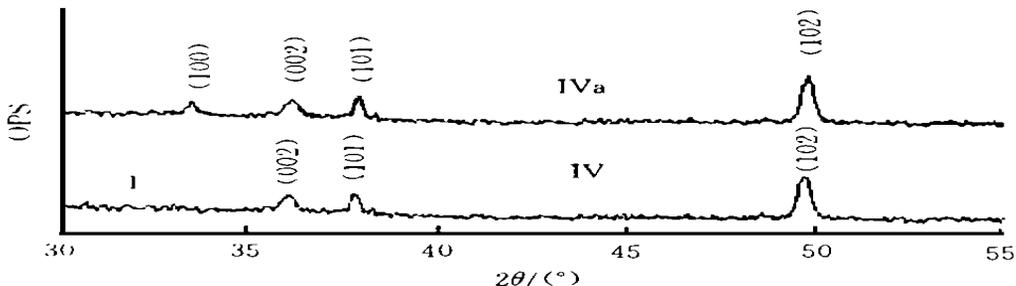


图3 样品 IV 退火前(IV)与退火后(IVa)的 X-射线衍射比较图

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^[8]. 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^[8]. 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.

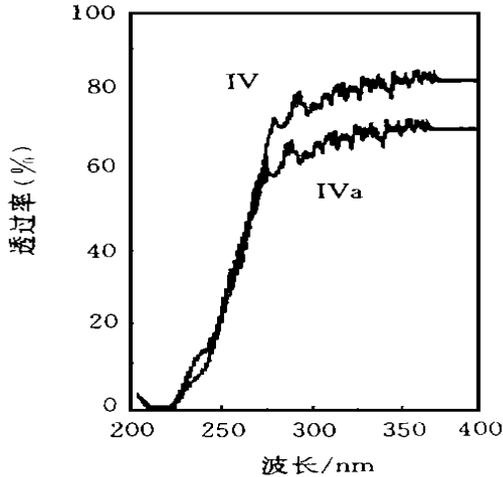


图4 样品 IV 退火前(IV)与退火后(IVa)的透射光谱

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

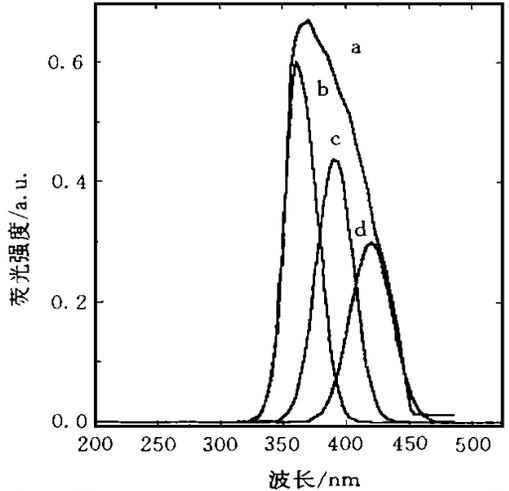


图5 样品 IVa ($T = 620$, $N_2/A_r = 20/80$, 退火)的阴极射线发光光谱

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 N₂, 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