文章编号:1000-7032(2019)06-0719-06

直流磁控溅射生长(002)择优取向 AIN 薄膜及其光致发光

吕 伟,刘 俊,赵鹏宇,李健亮,李思达,沈龙海* (沈阳理工大学理学院,辽宁沈阳 110159)

摘要:采用直流反应磁控溅射法,在玻璃衬底上生长了沿(002)择优取向的 AIN 薄膜,用 X 射线衍射仪 (XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对 AIN 薄膜结构和表面形貌进行表征,并测量了 AIN 薄膜在 405 nm 激光激 发下的光致发光(PL)光谱。结果表明,在不同氮气含量条件下生长的 AIN 薄膜均呈(002)择优取向,薄膜表 面呈小颗粒密堆积排列,颗粒尺寸在 20 nm 左右。不同氮气含量条件下生长的 AIN 薄膜在 550 nm 处均有较 强的由于 V_{AI}能级向价带跃迁引起的缺陷能级发光峰;AIN 薄膜在 589,614,654 nm 处也有较弱的缺陷能级发 光峰,随着氮气含量增大,缺陷能级发光峰越来越明显,产生原因分别为 O_N-O_N 缺陷对向 V_{AI}-2O_N 产生的复合 缺陷能级的跃迁、导带向与氧有关的杂质能级(I₀)间的跃迁以及 V_{AI}-O_N 深能级向价带的跃迁。

关 键 词: 磁控溅射;择优取向;光致发光;缺陷发光 中图分类号: 0471.4; 0482.31 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3788/fgxb20194006.0719

(002) Preferred Oriented AlN Films Grown by DC Magnetron Sputtering and Photoluminescence

LYU Wei, LIU Jun, ZHAO Peng-yu, LI Jian-liang, LI Si-da, SHEN Long-hai* (School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China) * Corresponding Author, E-mail; shenlonghai@163.com

Abstract: The AlN thin films with (002) preferred orientation was deposited on the glass substrate by DC magnetron reactive sputtering method under different nitrogen concentration. The structure and surface pattern of AlN films were characterized by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM). The luminescence properties of AlN thin films were also investigated by photoluminescence(PL) spectra. The results show that the AlN thin films deposited under different nitrogen concentration all present (002) preferred orientation with uniformly dense surface and the average size of the grains is about 20 nm. The PL spectra shows that the AlN thin films deposited under different nitrogen all have a strong emission at 550 nm originating from the defect of V_{Al} transiting to the VB. There are several weak defect emissions at 589, 614, 654 nm. These defect emissions become more obvious with the N₂ concentration increasing. The weak emissions at 589, 614, 654 nm can be ascribed to transition from O_N - O_N to V_{Al} - $2O_N$, from CB to oxygen impurities(I_0) and from V_{Al} - O_N to VB respectively.

Key words: magnetron sputtering; preferred orientation; photoluminescence; defect emission

Supported by Scientific Research Foundation of Technological Bureau of Shenyang(F16-205-1-16); Scientific Research Foundation of Technological Bureau of Liaoning(201602647)

收稿日期: 2018-07-09;修订日期: 2018-10-22

基金项目: 沈阳市科技局应用基础研究专项(F16-205-1-16); 辽宁省科技厅自然科学基金(201602647)资助项目

1引言

氮化铝(AIN)属于Ⅲ族氮化物半导体材料,具有 最宽的直接带隙结构(禁带宽度为 6.2 eV)^[1]、较高 的热导率(320 W/(m・K))和击穿场强(10 kV/ m)^[2]、良好的化学稳定性^[3]以及较高的声表面波 (SAW)传输速度等优异的特性。AIN 这些优异的物 理化学性能使得 AIN 薄膜有着广阔的应用前景,例 如:AIN 薄膜可以作为缓冲层,外延生长高质量的 GaN 或 SiC 薄膜^[4];AIN 薄膜是 GHz 级(SAW)和体 声波(BAW)器件的优选材料^[5];AIN 薄膜是良好的 发光材料和稀土掺杂发光基体材料^[6]。

AIN薄膜的生长方法有化学气相沉积 (MOCVD)^[7]、磁控溅射(PVD)^[8]以及脉冲激光沉 积(PLD)^[9]等。其中,磁控溅射具有设备简单、实 验参数易于控制以及可以在低温下成膜等优 点^[10-11],被广泛应用于半导体薄膜的制备。磁控 溅射的工艺参数与薄膜结构的关系备受研究者关 注。Imran 等研究了直流溅射功率对 AlN 薄膜择 优取向的影响^[12],随着直流溅射功率的增大有利 于 AlN 薄膜(002)择优取向的生长: Taurino 等研 究了溅射总气压对 AIN 薄膜择优取向转变的影 响^[13],溅射总气压越小,越有利于 AlN 薄膜沿 c 轴择优取向生长,随着溅射总气压的增大,薄膜取 向从(002)向(100)转变;Zang等研究了衬底温度 对 AIN 薄膜结构和性能的影响^[8],溅射过程中衬 底温度对薄膜晶体质量有重大影响,温度越高越 有利于结晶质量的提高。在 AIN 晶体的生长过 程中由于气体纯度、衬底表面杂质及本底真空等 因素的影响一定会引入杂质和缺陷,形成与缺陷 能级相关的复合缺陷能级发光。目前,AlN 通常

被作为深紫外发光器件和稀土掺杂半导体发光材料的优选材料,但是关于 AIN 晶体缺陷能级的发光机制却没有统一的定论,存在很多争议,因此,研究 AIN 薄膜缺陷发光机制对其在发光器件上的应用具有重要意义。

目前,氮气含量对直流反应磁控溅射制备 AIN 薄膜微观结构的影响的研究还很少,由于制备方法 不同,AIN 晶体缺陷能级发光也呈现出多样性和复 杂性的特征。本文采用直流反应磁控溅射在玻璃衬 底上生长了 AIN 薄膜,研究了氮气含量对 AIN 薄膜 的晶体结构取向以及表面形貌的影响,并测量了不 同条件下生长的 AIN 薄膜在 405 nm 激光激发下的 PL 光谱,讨论了 AIN 薄膜的光致发光机制。

2 实 验

本文采用直流反应磁控溅射的方法在玻璃衬底上生长了 AIN 薄膜, 靶材是直径 50 mm 厚4 mm 的高纯铝靶(99.999%); 工作气体为高纯 氩气,纯度 99.999%; 反应气体为高纯氮气,纯度 为 99.999%; 衬底为玻璃。实验制备前, 先把基 片放在酒精中超声波清洗 15 min, 并在 30 Pa 的 氩气氛围下辉光清洗 10 min。溅射前对靶材预 溅射 10 min, 去除表面氧化层。

生长参数如表1所示。其中氮气含量是通过 质量流量计来调节的,保持气体总流量90 mL/min 的条件下,分别改变氮气流量和氩气流量,并通过 下列公式计算氮气含量:

$$\varphi(N_2) = \frac{F(N_2)}{F(N_2) + F(Ar)} \times 100\%$$
, (1)

其中, $F(N_2)$ 和F(Ar)分别为 N_2 和Ar气体流量, 单位为mL/min。

Tab. 1 Deposited	l parameters	of	AlN	film	
------------------	--------------	----	-----	------	--

靶基距/	靶材温度/	溅射气压/	本底真空/	$F(N_2)$: $F(Ar)$	$(\mathbf{n}(\mathbf{N}))$	直流溅射功率/
cm	\mathfrak{C}	Ра	Pa		$\varphi(\mathbf{n}_2)$	W
5	室温	0.4	$\leq 5 \times 10^{-4}$	60:30;67.5:22.5;72:18	66.7%;75%;80%	110

3 结果与讨论

3.1 AIN 薄膜 XRD 分析

图 1 为不同氮气含量下沉积的 AIN 薄膜的 XRD 谱。从图 1 可以看出,在不同的氮气含量下 制备得到的 AIN 薄膜均出现了(002)和(103)衍 射峰,其中(002)衍射峰强度远远大于(103)衍射 峰强度,即制备得到的 AIN 薄膜具有良好的 c 轴 择优取向。衍射峰的半高宽(FWHM)是衡量薄膜 结晶质量的标志之一,通常情况下,XRD 谱中最强 衍射峰的 FWHM 越小,薄膜结晶质量越好^[14]。从 图 1 中可以明显看出氮气含量为 66.7% 时,FWHM 最小,薄膜结晶质量最好,通过 origin 数据分析软 件进行高斯多峰拟合得到 FWHM 为 0.28°。不同 氮气含量下 AIN 薄膜的平均晶粒尺寸可以根据谢 乐公式计算得到:

$$D_{\perp} = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta},\tag{2}$$

其中, D_{\perp} 为沿 c轴(002)晶向的晶粒大小, $\lambda = 0.154056$ nm,B为 FWHM的值^[15], θ 为(002)峰的 XRD 衍射角,计算结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,氮气含量为 66.7% 时晶粒尺寸最大。

在不同氮气含量下都生长出了具有(002)择 优取向的 AIN 薄膜,根据余志明等的研究^[16]表明,



图 1 不同氮气含量下生长的 AIN 薄膜的 XRD 谱。(a) φ(N₂) = 66.7%;(b)φ(N₂) = 75%;(c)φ(N₂) = 80%。

Fig. 1 XRD spectra of AlN films deposited under various nitrogen concentrations. (a) $\varphi(N_2) = 66.7\%$. (b) $\varphi(N_2) = 75\%$. (c) $\varphi(N_2) = 80\%$.

表 2 不同氮气含量下生长的 AIN 薄膜的(002)峰结构参数

Tab. 2 (002) peak structure parameters of AlN films deposited under various nitrogen concentrations

$\varphi(N_2)/\%$	2 <i>θ</i> ∕(°)	<i>B</i> /(°)	<i>D</i> ∕nm
66.7	36.148	0.280	29.502
75	35.855	0.656	12.592
80	36.064	0.325	25.417

氮气含量在 50%~80% 范围内有利于(002) 择优 取向的生长,本文的实验条件与此相符,这表明氮 气含量在这一范围内的变化对薄膜择优取向没有 明显作用,但对薄膜的结晶度有明显作用。造成 这一现象的可能原因是:在氮气含量为66.7%时, Ar⁺具有较高的溅射产额并且溅射出来的 Al 原子 具有较高的能量,到达衬底表面时有较大的表面 迁移能,生长出成核密度高、晶粒尺寸较大以及结 晶质量较好的 AlN 薄膜: 当氮气含量为 75% 时, 溅 射气体中的 Ar⁺含量降低,导致被溅射出来 Al 原 子能量降低,同时也导致了到达衬底表面的 Al 原 子数量减少。Al 原子到达衬底表面时,表面迁移 能较小,且由于 N 含量的升高抑制 Al 原子表面扩 散,缩短了 Al 原子的扩散距离,降低了 Al 原子的 重排能力,最终导致晶粒尺寸的减小和结晶度下 降;当氮气含量为80%时,Ar*含量进一步降低,N 原子含量进一步升高, Al 原子到达衬底表面很快 与 N 原子凝结成核,抑制 Al 原子表面扩散和重 排,导致 Al 原子不断沿着垂直于衬底表面的方向 堆积,促进了薄膜(002)取向的生长,改善了薄膜 的结晶性能。

3.2 AIN 薄膜表面形貌分析

图 2 是不同氮气含量下的 AIN 薄膜的扫描电 镜(SEM)图。从图 2 中可以看出,不同氮气含量 下,薄膜表面形貌均呈现小颗粒密堆积排列,无明 显大颗粒存在,颗粒尺寸大概在 20 nm 左右。当 氮气含量为 66.7%时,薄膜表面颗粒堆积比较均 匀,无明显的起伏现象。当氮气含量为 75%时,薄 膜表面出现一些形状大小不一的小岛,颗粒堆积 的均匀程度明显下降。当氮气含量进一步升高 时,薄膜表面呈现形状大小接近的小岛,薄膜表面 形貌均匀程度得到改善。



图 2 不同氮气含量下生长的 AlN 薄膜 SEM 图。(a) φ(N₂) = 66.7%; (b) φ(N₂) = 75%; (c) φ(N₂) = 80%。
 Fig. 2 SEM images of AlN film deposited under various nitrogen concentrations. (a) φ(N₂) = 66.7%. (b) φ(N₂) = 75%.
 (c) φ(N₂) = 80%.

造成以上结果可能的原因是:在氮气含量为 66.7%时,Ar⁺含量较大,溅射出来的Al原子能 量较高,附着在衬底表面时依旧有足够的能量迁 移和重排,从而薄膜表面比较均匀;当氮气含量为 75%时,被溅射出来的Al原子能量降低没有足够 的能量去迁移和重排,导致薄膜表面堆积不均匀, 呈现出大小不一的小岛状;当氮气流量进一步增 大时,被溅射出来的Al原子能量进一步减小且受 到N原子含量的抑制,在衬底表面不断堆积,使 薄膜表面呈现出堆积状的小岛。

3.3 光致发光(PL)光谱测试

图 3 为不同氮气含量条件下生长的 AIN 薄膜的光致发光光谱。由图 3 可知,不同氮气含量条件下生长的 AIN 薄膜在 550 nm 处均有较强的发光峰,在大约 590,620,650 nm 处也有较弱的缺陷能级发光峰,如图 3 虚线所示,随着氮气含量增高,缺陷发光峰越来越明显。为了更好地确定在大约 590,620,650 nm 处缺陷能级发光峰的位置,对氮气含量为 80% 的 PL 光谱进行高斯拟合,拟合结果如图 4 虚线所示。从图中可以清楚地看出,这 3 处发光峰分别位于 589,614,654 nm 处。



- 图 3 波长为 405 nm 的激光激发的不同氮气含量下的
 AlN 薄膜的光致发光光谱。(a) φ(N₂) = 66.7%;
 (b) φ(N₂) = 75%; (c) φ(N₂) = 80%。
- Fig. 3 PL emission spectra of AlN films with different nitrogen concentrations excited by laser at 405 nm wavelength. (a) $\varphi(N_2) = 66.7\%$. (b) $\varphi(N_2) = 75\%$. (c) $\varphi(N_2) = 80\%$.

AlN 的本征禁带宽度 6.2 eV, 所以 AlN 薄膜 产生的这几个发光峰都是由禁带中缺陷能级之间 以及缺陷能级与价带和导带之间的跃迁辐射产生 的。在磁控溅射生长 AlN 的过程中, 不可避免地 会产生缺陷和引入杂质, 例如氮空位(V_N)、铝空 位(V_{Al})以及氧原子占据 N 的位置(O_N)等。根据



图 4 波长为 405 nm 的激光激发的氮气含量为 80% 的 AlN 薄膜的 PL 发光光谱

Fig. 4 PL emission spectra of AlN film with nitrogen concentration of 80% excited by laser at 405 nm wavelength

Chichibu^[17]和 Sedhain^[18]等研究者的研究结果表 明, V_{AI} 形成的缺陷能级位于价带顶 1.6~2.78 eV 的范围内。因此 550 nm(2.25 eV)的发光峰可归 因于 V_{AI} 产生的缺陷能级向价带顶的跃迁。在 589 nm(2.11 eV)、614 nm(2.02 eV)以及 654 nm (1.90 eV)处的发光峰可分别归因于 $O_N O_N$ 缺陷 对^[19]向 V_{AI} -2 O_N ^[20]产生的复合缺陷能级的跃迁、 导带向与氧有关的杂质能级(I_0)间的跃迁^[21]以 及 V_{AI} - O_N 深能级上的电子跃迁到价带^[22],由此 构建的 AIN 薄膜缺陷能级发光机制如图 5 所示。



Fig. 5 Luminescence mechanism of AlN films in the forbidden band

由于所有的 AIN 薄膜都是在氮气含量大于 1 的条件下生长得到的,所以会产生大量的 V_{AI}缺 陷能级,即在 PL 光谱中,所有 AIN 薄膜在 550 nm 处都有较强的发光峰。随着氮气含量的增加,溅 射出来的粒子能量较弱,对衬底表面的轰击作用 减弱,衬底表面有更多的氧杂质含量残留,从而导 致 AIN 薄膜氧杂质含量增加。当氮气含量达到 80% 时,溅射出来的粒子能量最弱,氧杂质含量 第6期

达到最大,因此在589,614,654 nm 处与氧有关的 缺陷能级之间的发光峰更加明显。

4 结 论

采用直流反应磁控溅射法在不同氮气含量条件下生长了沿(002)择优取向的 AlN 薄膜,薄膜 表面均呈小颗粒密堆积排列,颗粒尺寸在 20 nm 左右。随着氮气含量增加,薄膜表面颗粒从均匀 堆积向小岛状堆积转变。当氮气含量为66.7% 时,可以得到结晶质量相对较好和晶粒尺寸相对 较大的 AIN 薄膜。不同氮气含量条件下生长的 AIN 薄膜在550 nm 左右都有较强的发光峰,并且 随着氮气含量的增大,在589,614,654 nm 处的缺 陷发光峰越来越明显。

参考文 献:

- [1] KALE A, BRUSA R S, MIOTELLO A. Structural and electrical properties of AlN films deposited using reactive RF magnetron sputtering for solar concentrator application [J]. Appl. Surf. Sci., 2012,258(8):3450-3454.
- [2]杨家乐,沈鸿烈,邢正伟,等. 氮气流量对磁控溅射 AIN 薄膜光学性能的影响 [J]. 半导体技术, 2017,42(1): 32-36.

YANG J L, SHEN H L, XING Z W, *et al.*. Influence of the nitrogen flow rate on the optical properties of AlN thin films deposited by magnetron sputtering [J]. *Semicond. Technol.*, 2017,42(1):32-36. (in Chinese)

- [3] LEI F F, LEI X, YE Z T, et al. Photoluminescent properties of AlN: Mn²⁺ phosphors [J]. J. Alloys Compd., 2018,763: 466-470.
- [4] YUAN Y M,ZUO R, MAO K K, et al. Adsorption properties of AlN on Si(III) surface: a density functional study [J]. Appl. Surf. Sci., 2018,436:50-57.
- [5] 薛守迪,杨成韬,解释眺,等. 衬底温度对 AIN 薄膜结构及电阻率的影响 [J]. 压电与声光, 2011,33(3):475-478. XUE S D, YANG C T, XIE Q T, et al. Effect of substrate temperature on structure and resistivity of AIN thin films [J]. *Piezoelectrics Acoustooptics*, 2011,33(3):475-478. (in Chinese)
- [6] LEGRAND J, PIGEAT P, EASWARAKHANTHAN T, et al. Structural and optical properties of magnetron-sputtered Erdoped AlN films grown under negative substrate bias [J]. Appl. Surf. Sci., 2014, 307:189-196.
- [7] 黄科. 蓝宝石衬底上高质量 AlN 材料的制备 [J]. 微纳电子技术, 2018,55(2):143-147. HUANG K. Preparation of high quality AlN materials on the sapphire substrate [J]. *Micronanoelectr. Technol.*, 2018, 55(2):143-147. (in Chinese)
- [8] ZANG Y, LI L B, REN Z Q, et al. Characterization of AlN thin film prepared by reactive sputtering [J]. Surf. Interface Anal., 2016,48(10):1029-1032.
- [9] WANG W L, YANG W J, LIU Z L, et al.. Interfacial reaction control and its mechanism of AlN epitaxial films grown on Si (Ⅲ) substrates by pulsed laser deposition [J]. Sci. Rep., 2015,5:11480-1-12.
- [10] RIAH B, AYAD A, CAMUS J, et al.. Textured hexagonal and cubic phases of AlN films deposited on Si (100) by DC magnetron sputtering and high power impulse magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2018,655:34-40.
- [11] LIU H Y, TANG G S, ZENG F, et al. . Influence of sputtering parameters on structures and residual stress of AlN films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature [J]. J. Cryst. Growth, 2013,363:80-85.
- [12] IMRAN S, YUAN J, YIN G, et al. Influence of metal electrodes on c-axis orientation of AlN thin films deposited by DC magnetron sputtering [J]. Surf. Interface Anal., 2017,49(9):885-891.
- [13] TAURINO A, SIGNORE M A, CATALANO M, et al. (101) and (002) oriented AlN thin films deposited by sputtering[J]. Mater. Lett., 2017, 200:18-20.
- [14] ALIZADEH M, GOH B T, PANDEY A K, et al. Low-RF-power growth of InN thin films by plasma-assisted reactive evaporation with a localized ion source [J]. Mater. Chem. Phys., 2017, 199:408-415.
- [15] 高扬,许绍俊,谌青青,等. 溅射功率对 AIN 薄膜结构形貌的影响 [J]. 压电与声光, 2012,34(2):276-278. GAO Y,XU S J,CHEN Q Q,et al. Effect of sputtering power on crystal structure morphology in AlN thin films [J]. Piezoelectrics Acoustooptics, 2012,34(2):276-278. (in Chinese)
- [16] 余志明,刘丹瑛,魏秋平,等. 氮气含量对射频磁控溅射法制备的 AIN 薄膜微观结构与力学性能的影响 [J]. 粉末

冶金材料科学与工程, 2014, 19(1):101-107.

YU Z M,LIU D Y,WEI Q P,*et al.*. Effect of nitrogen concentration on microstructure and mechanical properties of reactive radio frequency magnetron sputtered AlN thin films [J]. *Mater. Sci. Eng. Powder Metal.*, 2014,19(1):101-107. (in Chinese)

- [17] CHICHIBU S F, HAZU K, ISHIKAWA Y, et al. Excitonic emission dynamics in homoepitaxial AlN films studied using polarized and spatio-time-resolved cathodoluminescence measurements [J]. Appl. Phys. Lett., 2013, 103 (14):142103-1-5.
- [18] SEDHAIN A, LIN J Y, JIANG H X. Nature of optical transitions involving cation vacancies and complexes in AlN and Al-GaN [J]. Appl. Phys. Lett., 2012,100(22):221107-1-4.
- [19] PETIT S, JONES R, SHAW M J, et al. Electronic behavior of rare-earth dopants in AlN:a density-functional study [J]. Phys. Rev. B, 2005,72(7):073205-1-4.
- [20] KOPPE T, HOFSÄSS H, VETTER U. Overview of band-edge and defect related luminescence in aluminum nitride [J]. J. Lumin., 2016,178:267-281.
- [21] YUWEN M H, LIU J Q, XIA C, et al. Novel single-host $Al_{1-x}Si_xC_xN_{1-x}$: Mn^{2+} white phosphors for field emission displays [J]. J. Mater. Sci; Mater. Electron., 2017,28(12):8405-8413.
- [22] CAO Y G, CHEN X L, LAN Y C, et al. Blue emission and Raman scattering spectrum from AlN nanocrystalline powders [J]. J. Cryst. Growth, 2000,213(1-2):198-202.



吕伟(1994 -),男,江苏盐城人,硕 士研究生,2017 于沈阳理工大学获 得学士学位,主要从事Ⅲ族氮化物 薄膜的制备与物理性能的研究。 E-mail: 1124667721@qq.com



沈龙海(1977 -),男,黑龙江哈尔滨 人,博士,教授,2006 年于吉林大学获 得博士学位,主要从事Ⅲ族氮化物纳 米材料制备与物性的研究。 E-mail: shenlonghai@163.com