

文章编号:1673-9981(2010)04-0572-05

电弧离子镀 AlN 薄膜的光致发光性能的研究

邱万奇, 蔡明, 钟喜春, 余红雅, 刘仲武, 曾德长

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:在电弧离子镀弧靶前加挡板以去除大颗粒污染,分别在 Si(100)基底上制备非掺杂的纯 AlN 薄膜,在石英玻璃基底上制备 Cu 掺杂的 AlN 薄膜.用 X 射线衍射(XRD)分析表明,纯 AlN 膜为弱(100)多晶结构,而掺 Cu 的 AlN 薄膜为非晶结构;X 射线光电子能谱(XPS)研究表明,Cu 掺杂 AlN 薄膜中,Cu 为+1 价,原子百分含量为 11%;光致发光谱显示纯 AlN 薄膜发紫光(~400 nm),Cu 掺杂的 AlN 薄膜发蓝光(~450 nm).

关键词:电弧离子镀; AlN 薄膜; 掺杂; 光致发光
中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A

AlN 具有较高的热导率、良好的化学稳定性和很宽禁带宽度(6.2 eV),是制造半导体发光二极管(LED)和电致发光显示器件(ELD)的理想材料.近些年来,利用稀土元素和过渡元素掺杂 III-V 族半导体材料来实现红绿蓝(RGB)及白色发光成为研究的重点,AlN 作为 III-V 族半导体材料中的优秀代表也越来越受到人们的重视.

纯 AlN 薄膜^[1-2]的发光和利用杂质元素掺杂形成发光中心的 AlN 薄膜^[3-13]的发光性能已经开始被大量研究.J. Li 等^[1]用金属有机物化学气相沉积的方法制备出 AlN 外延膜,在 217 nm 波长位置有紫外光致发光;吕惠民等^[2]利用催化剂二茂铁使无水三氯化铝与叠氮化钠在无溶剂的条件下直接反应,合成出六方单晶氮化铝薄膜,在 413 nm 处有发光峰.A. L. Martin 等^[3]采用射频磁控溅射的方法沉积出非晶 AlN:Cu 薄膜,经过 1250 K 退火后在 420 nm 发现有阴极射线致发光.巴德纯等^[4]用中频磁控溅射的方法在玻璃衬底上制作出非晶 AlN:Cu 薄膜,在 430 nm 处可以看到明显的光致发光现象.

在众多发光 AlN 薄膜制备方法中,工业最常用的电弧离子镀方法却未见报道,原因是膜层中因含

有大颗粒污染而被认为不适合于制备功能 AlN 薄膜.本文采用挡板过滤阴极靶发出的大颗粒,在基体表面获得无大颗粒污染的纯 AlN 薄膜,并通过在阴极靶上镶嵌铜来实现掺杂,获得了光致发光 AlN 薄膜.电弧离子镀具有较高的离化率和沉积速率、良好的膜/基粘附性能,适宜于制备大面积发光薄膜,整个制备过程中不需要高温加热,有利于商品化.

1 实验

本文利用双层挡板过滤掉电弧离子镀中的大颗粒,挡板与靶材和基底之间的相对位置简图如图 1,图中单位均为 mm.采用 AIP-01 型电弧离子镀膜机制备纯 AlN 薄膜和 Cu 掺杂的 AlN 薄膜.纯 AlN 的制备采用直径为 100 mm 的高纯铝作为弧源靶;Cu 掺杂的 AlN 薄膜的制备采用镶嵌靶材,即在直径为 100 mm 的高纯 Al 靶上采用机加工的方式在每隔 120 度半径方向上距靶面中心 25 mm 处加工出三个直径为 14.4 mm 的盲孔,然后在真空中将纯 Cu 棒镶嵌其中,孔轴为过盈配合,最后对镶嵌好的靶材进行去应力退火处理,并机加工以保证靶面的平整度.

收稿日期:2010-10-28

作者简介:邱万奇(1964—),男,副教授,博士.

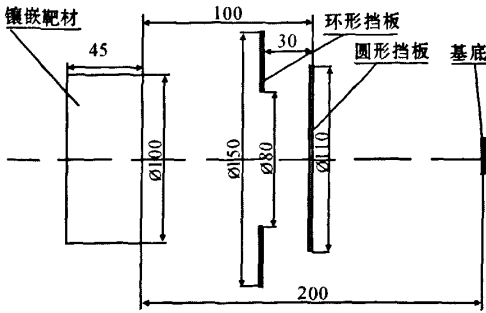


图1 AlN 薄膜靶材与挡板和基底相对位置简图

纯 AlN 的制备用 Si(100) 为基底, Cu 掺杂的 AlN 薄膜采用石英玻璃为基底, 都放置在图 1 中 4 的位置上. 镀前清洗均采用无水酒精超声清洗 15

min 后烘干放入镀膜室内, 并在抽真空过程中将镀膜室内加热管温度调到 100 °C 以上以进一步除去水气, 镀膜室真空抽至 6.5×10^{-3} Pa, 然后 Ar⁺ 溅射清洗 5 min 后引弧镀膜, 镀膜过程中没有进行加热. 纯 AlN 薄膜和 Cu 掺杂的 AlN 薄膜工艺参数如表 1.

镀膜样品用 X'Pert 型 X 射线衍射仪, Axis Ultra DLD 多功能光电子能谱分析仪, 对薄膜进行结构分析. 纯 AlN 薄膜的光致发光用 PLM-100 荧光光谱仪用 He-Cd 激光光源激发, 激发波长 325 nm; Cu 掺杂的 AlN 薄膜是在组合式荧光寿命与稳态荧光光谱仪上用氙灯为激发源, 激发波长为 370 nm. 所有测试均在室温下进行.

表 1 AlN 薄膜和 Cu 掺杂 AlN 薄膜工艺参数

	时间/min	N ₂ 流量 /(mL · min ⁻¹)	Ar 流量 /(mL · min ⁻¹)	负偏压 /V	占空比 /%	靶电流 /A	靶电压 /V
AlN 薄膜	30	90	14	-200	20	70	23-34
AlN 掺 Cu 薄膜	45	90	15	-100	20	60	23-25

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 2 为挡板电弧离子镀 AlN 膜的 X 射线衍射图, 从图谱可以看到, AlN 薄膜有一个(100)方向的衍射峰, 虽然在 AlN 薄膜的主要衍射峰中只有(100)峰和(110)峰出现, 其中两者之间的强度比为 $I_{(100)}/I_{(110)} = 2.8$. 在标准 PDF 卡图库中, AlN 的三强峰有(100)、(101)、(002), 它们之间的强度比为 $I_{(100)}/I_{(002)} = 1.66$, $I_{(100)}/I_{(101)} = 1.12$, $I_{(100)}/I_{(110)} = 1.92$. 根据图 2 所得到的数据, (101)和(002)峰并没有出现, 所以与基底相比较, $I_{(100)}/I_{(基底)} = 7$, 远大于标准 PDF 卡片中(100)与其它两强峰之间的强度比 1.66 或 1.12; 其中 $I_{(100)}/I_{(110)}$ 之比, 本图谱所得结果 2.8 也比标准 PDF 卡片中的强度比值 1.92 要大, 综合以上可以发现该薄膜具有并不明显的多晶择优取向现象.

图 3 可以看出 Cu 掺杂 AlN 的 XRD 谱由漫散射峰组成, 没有明确的晶体峰位, 说明该薄膜主要是非晶薄膜.

2.2 成分分析

图 4 为 Cu 掺杂的 AlN 薄膜在表面剥蚀 10 min 后的 XPS 图谱. 从图 4 可以看出, 谱线中有 Al2s, Al2p, N1s, Cu2p, O1s 等峰, 剥蚀主要为了减少薄膜样品在制备过程中和存放过程中所产生的污染, 以求准确地反映薄膜内部信息. 其中, 可以看到 O1s 峰位较低, 说明薄膜中氧元素含量较少, 其原子百分含量为 4.1%.

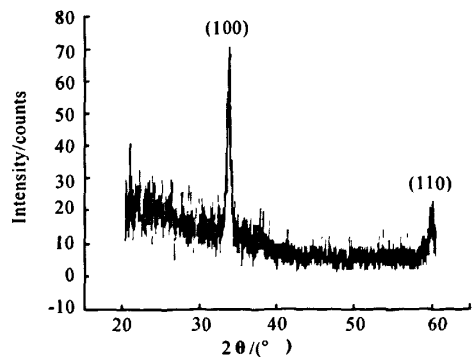


图 2 AlN 薄膜的 X 射线衍射图谱

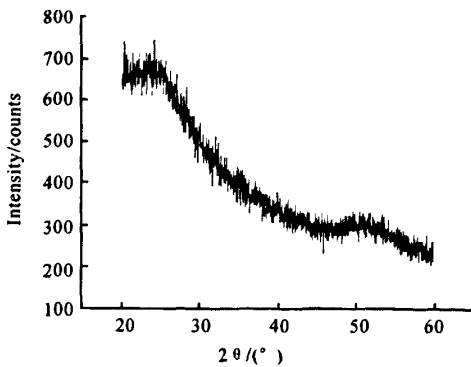


图3 Cu掺杂AlN薄膜X射线衍射分析图谱

由图5可以看出,396.44 eV^[15]对应于AlN中的Al-N键,由于O元素的减少及内层的污染较少,N元素主要是以Al-N键形式存在,其余状态下的存在极少。而Cu元素的Cu2p_{3/2}和Cu2p_{1/2}峰分别位于932.38 eV^[16]和952.25 eV^[17],由于内层氧化较少,所以Cu元素进入AlN晶格以+1价的价态存在和单质形式存在,这部分Cu离子的存在是AlN:Cu薄膜发光的重要原因。此AlN掺Cu薄膜剥蚀10 min后中Cu的原子百分含量为11%。

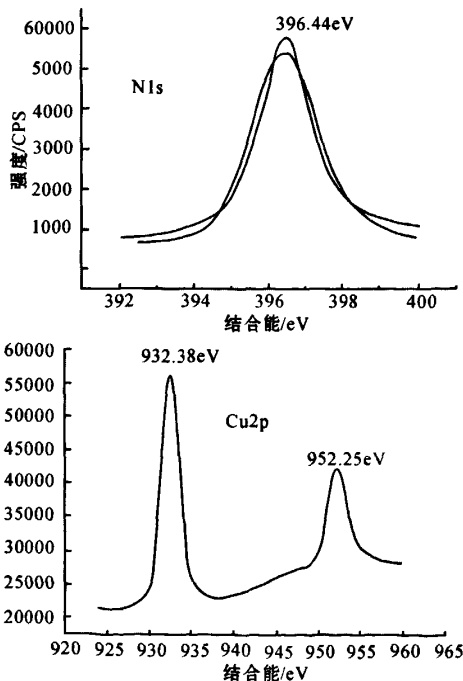


图5 AlN:Cu薄膜剥蚀10 min后的N1s、Cu2p峰

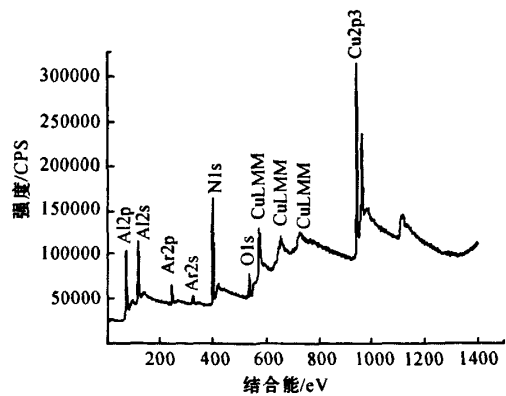


图4 Cu掺杂AlN薄膜剥蚀10 min后XPS全谱

2.3 光致发光分析

图6为挡板电弧离子镀非掺杂AlN膜光致发光光谱,从图中可以看出,只有一个主峰在400 nm左右的宽带发射峰,这与吕惠民等^[2]所合成的六方单晶氮化铝薄膜所发出的紫光峰在413 nm处相近。

由于样品在制备的过程中是采用纯Al靶蒸发沉积,在Al靶的表面上会出现一些“中毒”现象,以及被氧化的一层表面,虽然在实验过程中也对靶材表面进行溅射,但是由于时间过短,不太可能使表面彻底洁净。而在炉腔内部,本底真空也只达到 10^{-3} Pa级别,而进行加热100℃以上进行水气的清除,也并不能消除所有的水气,以上原因可能使样品在制备过程中就存在一定量的氧杂质污染,而样品在存放的过程当中也易与空气相接触,使氧污染加剧。由于此样品非刻意掺杂杂质元素,所以样品中应该只有氧杂质和一部分水气的存在。

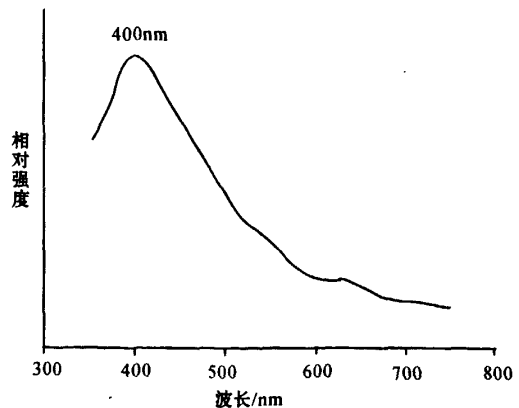


图6 AlN膜光致发光谱

根据光致发光机理,电子要产生跃迁而发光,必须要使电子进入到价带上面的禁带或者导带以脱离原子核的束缚,而物体内部的缺陷和杂质才会破坏晶格的周期性,使电子在禁带中产生新的能级,或者进入导带中的能级;而在外界能量如紫外光的入射下,产生能级跃迁,而产生一定的发光现象.由于样品结晶性能并不是很好以及可能产生的少量元素富集现象,样品中可能有 N_{Al} (Al 替代 N)、 Al_N (N 替代 Al)、 V_{Al} (铝空位)、 O_N (氧替代氮) 等本征缺陷,而根据张勇^[18] 经过计算机模拟得到本征缺陷 O_N (氧替代氮) 的光学跃迁能级为 2.18 eV, 对应的波长在 450~650 nm 之间,与本文图谱相比较,所以可以说明 O_N (氧替代氮) 缺陷并不是发光的主要原因.而其它的本征缺陷通过计算机模拟发现也不会引起在 400 nm 左右波长的辐射.所以引起发光的原因最大的可能性就在于样品中吸附的氧杂质所引起的.

图 7 为室温条件下 Cu 掺杂 AlN 薄膜的光致发光光谱,薄膜的发光是以大约 450 nm 为中心的宽发射,其半峰宽 (FWHM) 大约有 100 nm. 与 A L Martin^[3] 和巴德纯^[14] 的研究相比,本实验在制样过程中没有加热,并且没有进行退火处理所观察到的发光现象,发射峰在 450 nm 左右,具有明显的蓝色发光性能,这与他们的研究结果基本相近.

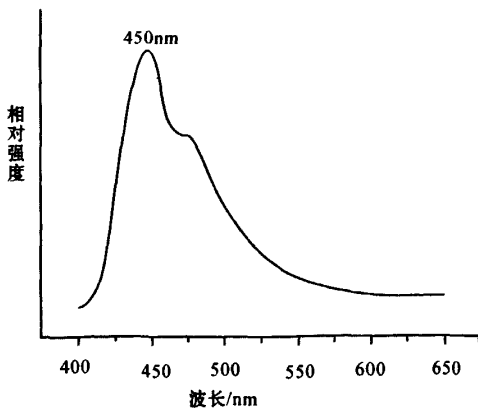


图 7 Cu 掺杂 AlN 薄膜室温 PL 谱

Cu 原子基态的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, 最外层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$, 在其失去一个电子变成 Cu^+ 时具有 d^{10} 电子构型的离子,其离子半径为 0.96 Å, 其核正电荷为 29. 一般认为 $3d^{10}$ 过

渡族元素的发光一般是 $3d^{10} 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 跃迁而产生的, Cu^+ 在许多宿主中存在发光现象.

根据传统的晶体场理论,所讨论的过渡族元素是从 d^1 到 d^9 , 而 d^{10} 元素是不做为过渡族元素加以讨论的,因为晶体场理论认为 d^{10} 属于饱和的轨道,不能再进行分裂,它们的晶体场稳定化能为零,总角动量子量也为零,自旋量子数也为零.也有学者认为, d^{10} 电子轨道在晶体场如同其他过渡族元素的 d^1 到 d^9 的电子轨道一样分裂成 $d(T_2)$ 和 $d(E)$ 两个副轨道,这与经典的晶体场理论相矛盾,所以无法用晶体场理论加以解释.

3 结论

采用电弧离子镀膜前加挡板的方法制备纯 AlN 和 Cu 掺杂的 AlN 薄膜,薄膜沉积温度低,在未经扩散退火处理条件下,用激发波长为 370 nm 氙灯进行激发,发现多晶纯 AlN 发紫光 (~400 nm); 用 He-Cd 激光器在 325 nm 激发下检测非晶 Cu 掺杂的 AlN 薄膜发蓝光 (~450 nm).

参考文献:

- [1] LIA J, FAN Z Y, DAHA R, et al. 200 nm deep ultraviolet photodetectors based on AlN [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 213510.
- [2] 吕惠民, 陈光德, 耶红刚, 等. 六方单晶氯化铝薄膜的合成与紫光发光机理 [J]. 光子学报, 2007, 36 (9): 1687-1690.
- [3] MARTIN A L, SPALDING C M, DIMITROVA V I, et al. Visible emission from amorphous AlN thin-film phosphors with Cu, Mn, or Cr [J]. J Vac Sci Technol: A, 2001, 19: 1894-1897.
- [4] CALDWELL M L, MARTIN A L, DIMITROVA V I, et al. Emission properties of an amorphous AlN: Cr^{3+} thin-film phosphor [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78: 1246-1248.
- [5] LIU F S, MA W J, LIU Q L, et al. Photoluminescence and characteristics of terbium-doped AlN film prepared by magnetron sputtering [J]. Appl Surf Sci, 2005, 245: 391-399.
- [6] DIMITROVA V I, VAN PATTEN P G, RICHARDSON H, et al. Photo-, cathodo-, and electro-luminescence studies of sputter deposited AlN: Er thin films [J]. Appl Surf Sci, 2001, 175-176: 480-483.
- [7] MAQBOOL M. Luminescence and thermal annealing of

- sputtered deposited samarium-doped amorphous AlN films [J]. *Surf Rev Lett*, 2005, 12: 767-771.
- [8] ALDABERGENOVA S B, OSVET A, FRANK G, et al. Blue, green and red emission from Ce^{3+} , Tb^{3+} and Eu^{3+} ions in amorphous GaN and AlN thin films [J]. *J Non-Crystall Solids*, 2002, 299-302: 709-713.
- [9] Wu X, Hömmerich U, MacKenzie J D, et al. Photoluminescence study of Er-doped AlN [J]. *J Luminesc*, 1997, 72-74: 284-286.
- [10] Lu F, Carius R, Alam A, et al. Green electroluminescence from a Tb-doped AlN thin-film device on Si [J]. *J Appl Phys*, 2002, 92: 2457-2460.
- [11] RICHARDSON H H, VAN PATTEN P G, RICHARDSON D R, et al. Thin-film electro-luminescent devices grown on plastic substrates using an amorphous AlN: Tb^{3+} [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2207-2209.
- [12] GURUMURUGAN K, CHEN H, HARP G R, et al. Visible cathodoluminescence of Er-doped amorphous AlN thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3008.
- [13] WILSON R G, SCHWARZ R N, ABERNATHY C R, et al. 1.54 μm photoluminescence from Er-implanted GaN and AlN [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 992.
- [14] 巴德纯, 佟洪波, 闻立时. Mn 或 Cu 掺杂非晶 AlN 薄膜的光致发光特性 [J]. *真空科学与技术学报*, 2007, 27 (6): 508-510.
- [15] FERNANDEZ A, REAL C, SANCHEZ LOPEZ J Z, et al. The use of X-ray photoelectron spectroscopy to characterize fine AlN powders submitted to mechanical attrition [J]. *Nano-Struct Mater*, 1999, 11 (2): 249-257.
- [16] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E, et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy* [M]. New York: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1979.
- [17] ROCHEFORT A, ABON M, DELICHÈRE P, et al. Alloying effect on the adsorption properties of Pd₅₀Cu₅₀ {111} single crystal surface [J]. *Surf Sci*, 1993, 294 (1-2): 43-52.
- [18] 张勇. 掺杂 AlN 的理论和实验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.

Study on the photoluminescence properties of AlN and Cu-doped AlN films deposited by cathodic arc ion plating

QIU Wan-qi, CAI Ming, ZHONG Xi-chun, YU Hong-ya, LIU Zhong-wu, ZENG De-chang

(School of Materials Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A shield plate was positioned in front of the cathodic arc target to reduce macro-droplets in the film deposited by cathodic arc ion plating method. The pure AlN thin film was deposited on Si(100) substrate and Cu-doped AlN thin film on quartz glass substrate. The characterization of as-deposited films were investigated by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and fluorescence spectrometer. The pure AlN film shows un conspicuous (100) preferential orientation and the Cu-doped AlN thin film is amorphous state; the Cu atom ratio in Cu-doped AlN thin film is 11%, and univalent Cu ion is existed and has a little impurity in this film; Moreover, violent light (~ 400 nm) emission was observed in AlN film, whereas, blue light (~ 450 nm) emission was observed in Cu-doped AlN film.

Key words: arc ion plating; AlN thin film; doped; photoluminescence