

c-AlN/TiN/Si(100)异质结构的显微组织及光学性能

林国涛, 莫祖康, 翁瑶, 符跃春*, 何欢, 沈晓明

广西大学资源环境与材料学院, 广西生态铝产业协同创新中心, 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西 南宁 530004

摘要 立方氮化铝(c-AlN)以其优异的性能成为发光二极管、激光二极管等光电子器件的理想材料。采用激光分子束外延法制备了 c-AlN/TiN/Si(100)异质结构,研究了它的显微组织和光学性能。结果表明:AlN 薄膜和 TiN 缓冲层呈立方岩盐矿结构的(200)面择优取向;c-AlN 薄膜、TiN 缓冲层和 Si 衬底的界面清晰,不存在第二相,但错配应力使得界面处存在一定的缺陷;c-AlN 薄膜的光致发光谱分别在 376,520,750 nm 处有 3 个发光中心;376 nm 处的发光峰与氮空位(V_N)和氧杂质(O_N)有关,520 nm 处的发光峰与 Al 空位(V_{Al})和 O_N 的复合有关,而 750 nm 处的发光峰可归因于 V_{Al} 和价带之间的辐射复合;c-AlN 薄膜的电致发光中心在 580 nm 附近,也属于 c-AlN 的深能级缺陷发光。

关键词 材料; 光学性能; c-AlN/TiN/Si(100)异质结构; 激光分子束外延; 晶体结构

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0816003

Microstructure and Optical Properties of c-AlN/TiN/Si(100) Heterostructure

Lin Guotao, Mo Zukang, Weng Yao, Fu Yuechun*, He Huan, Shen Xiaoming

School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Center of Collaborative Innovation for Ecological Aluminum Industry in Guangxi, Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-Ferrous Metallic and Featured Materials, Nanning, Guangxi 530004, China

Abstract Owing to its excellent properties, cubic aluminum nitride (c-AlN) is an ideal material for optoelectronic devices such as light-emitting diodes and laser diodes. In this study, the c-AlN/TiN/Si(100) heterostructure is deposited using the laser molecular beam epitaxy technique, and its microstructure and optical properties are investigated. The experimental results show that the AlN film and the TiN buffer layer both show a (200) preferred orientation of cubic rock-salt structure. The interfaces between the c-AlN film, TiN buffer layer, and Si substrate are clear; a second phase is not observed. However, there are certain defects at the interface owing to mismatched stress. The photoluminescence spectrum of c-AlN film exhibits three emission peaks at approximately 376, 520, and 750 nm. The emission peak at 376 nm is related to nitrogen vacancy (V_N) and oxygen impurity (O_N). The emission peak at 520 nm is related to the recombination of Al vacancies (V_{Al}) and O_N . The emission peak at 750 nm can be attributed to the radiation recombination between V_{Al} and the valence band. The electroluminescence emission peak of c-AlN film is approximately at 580 nm, and it is attributed to a deep-level defect emission.

Key words materials; optical properties; c-AlN/TiN/Si(100) heterostructure; laser molecular beam epitaxy; crystal structure

OCIS codes 160.4760; 160.6000; 140.2180

1 引 言

在 III-V 族化合物半导体材料中,禁带最宽的 AlN 是目前深紫外发光二极管、激光二极管等光电子器件的理想材料^[1-2]。通常,AlN 外延薄膜呈六方纤锌矿(0001)面择优取向,但薄膜在此方向具有

很强的自发极化和压电极化效应,将产生较高强度的内建电场,降低载流子的辐射复合效率^[3]。相比六方 AlN,立方 AlN(c-AlN)在(001)方向不存在极化电场^[4],但它的亚稳特性使得 c-AlN 薄膜的结晶质量成为影响 AlN 基光电器件效率的重要因素。

Si 是半导体研究生产领域最常用的衬底材料,

收稿日期: 2019-03-12; 修回日期: 2019-04-12; 录用日期: 2019-05-05

基金项目: 广西自然科学基金(2015GXNSFAA139265)

* E-mail: ycfu@gxu.edu.c

其具有价格便宜、技术成熟且易于集成化等特点。但是, Si 与 c-AlN 的晶格失配度高达 25.4%, 并存在一定的热膨胀失配, 因此直接在 Si 衬底上制备的 c-AlN 薄膜的缺陷密度较高^[5-7]。而立方岩盐矿结构的 TiN 与 c-AlN 的晶格失配度仅为 3.8%, 且 TiN 作为一种高温稳定性好、电导率高、接触电阻低的类金属导电陶瓷, 已被广泛应用于集成电路中^[8], 因此它可作为 c-AlN 薄膜的缓冲层和接触材料。本文以 TiN 为缓冲层, 采用激光分子束外延法在 Si(100) 衬底上生长 c-AlN 薄膜, 研究了 c-AlN/TiN/Si(100) 异质结构的晶体取向、界面形貌及光致发光和电致发光性能。

2 实验方法

采用中国科学院沈阳科学仪器研制中心生产的 LMBE-450 型激光分子束外延系统在 Si(100) 衬底上先后沉积 TiN 缓冲层和 AlN 薄膜。沉积之前, 将 Si(100) 衬底与靶材之间的距离调整为 5 cm, 生长室的本底真空度抽至 10^{-5} Pa。沉积 TiN 缓冲层时, 将衬底温度升至 700 °C, 同时通入高纯(纯度为 99.999%) N_2 , 并将工作压强控制在 10^{-3} Pa, 然后将 KrF 激光束(波长 $\lambda = 248$ nm, 脉冲激光的持续时间 $\tau = 10$ ns, 脉冲能量为 200 mJ/pulse, 频率为 5 Hz)聚焦入射到 TiN(纯度为 99.9%) 靶材上溅射 10 min。随后, 将衬底温度升高至 750 °C, 增加 N_2 流量, 将工作压强提高到 10^{-1} Pa, 降低激光束脉冲能量至 150 mJ/pulse, 对 AlN(纯度为 99.9%) 靶材溅射 1 h。

采用 D/max-2500 型和 D8 型 X 射线衍射仪(XRD)测定薄膜的晶体结构; 采用 Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜(TEM)观察薄膜的横截面形貌;

采用 ZLX-PL-I 型光致发光测试系统测量薄膜的光致发光谱(PL), 激光波长为 325 nm, 测量范围为 300~800 nm; 采用 Zolix 型电致发光系统测量薄膜的电致发光谱(EL), 光栅设定为 1800 line/mm。

3 结果与讨论

3.1 AlN/TiN/Si(100) 异质结构的显微组织

图 1 是 AlN/TiN/Si(100) 异质结构的 XRD 图谱, 可以看到, TiN 缓冲层和 AlN 薄膜均呈立方岩盐矿结构的(200)面择优取向, 即 AlN(100)//TiN(100)。由图 1(b) 所示的 φ 扫描图可以看出: AlN(220) 面呈四次旋转对称, 且其衍射峰位与 TiN(220) 面一致, 表明 AlN 薄膜以 cubic-on-cubic 模式在 TiN 缓冲层上外延生长, 其取向关系为 AlN(100)[100]//TiN(100)[100]; 同时, 由 AlN(200) 面和 TiN(200) 面的衍射峰位计算得到 AlN 和 TiN 的晶格常数分别为 0.398 nm 和 0.415 nm, 均小于其标准值, 表明 c-AlN 薄膜和 TiN 缓冲层在 c 轴方向产生了压应变。根据应变公式 $\epsilon_{zz} = (z - z_0)/z_0 \times 100\%$, 其中 z 和 z_0 分别是晶面间距的实验值和标准值, 得到 c-AlN 薄膜和 TiN 缓冲层内的压应变分别为 -1.67% 和 -2.07%。

TiN 与 Si 的晶格失配度高达 22.5%, 但由“畴匹配”外延生长理论可知^[9-10], 通过 4/5 畴和 3/4 畴交替弛豫的模式可在 Si 衬底上生长结晶取向度很高的 TiN 薄膜。由于 TiN 与 Si 衬底之间的错配应力在薄膜生长初期会快速释放, 因此在 TiN/Si 界面会产生大量错配位错。随着 TiN 厚度增加, 错配应力逐渐减小, 这就为 c-AlN 薄膜的外延生长提供了很好的“模板”, 所以 c-AlN 薄膜内的压应变小于 TiN 缓冲层内的应变。

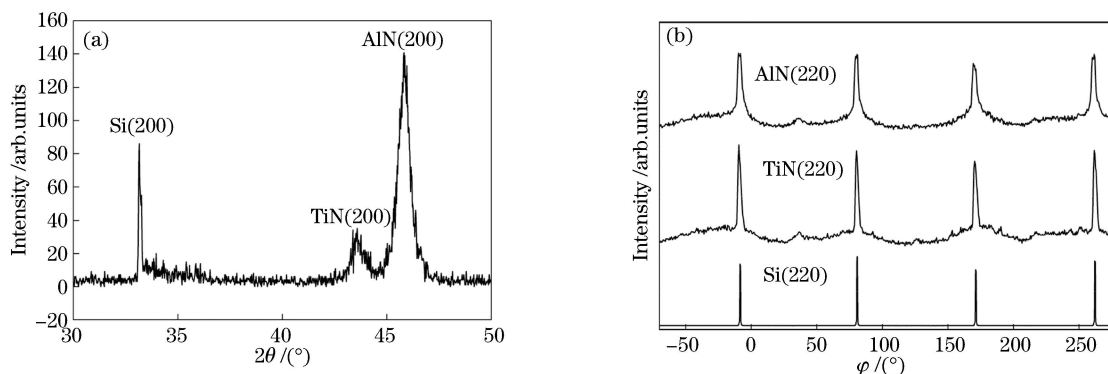


图 1 AlN/TiN/Si(100) 异质结构的 XRD 图谱。(a) 2θ 扫描; (b) φ 扫描

Fig. 1 XRD patterns of AlN/TiN/Si(100) heterostructure. (a) 2θ scan; (b) φ scan

图 2 是 $c\text{-AlN}/\text{TiN}/\text{Si}(100)$ 异质结构界面处的电子衍射花样和横截面的 TEM 明场像。从图 2(a) 所示的电子衍射花样可以看出, AlN 薄膜和 TiN 缓冲层与沿 $[110]$ 晶带轴的电子衍射花样相似, 可确认为相同的立方结构, 其外延取向关系与 XRD 结果是一致的。在图 2(b) 所示的明场像中, $c\text{-AlN}$ 薄膜与 TiN 缓冲层的界面清晰, 并且没有发生明显的相互扩散, 厚度分别约为 50 nm 和 6 nm。 $c\text{-AlN}$ 薄膜中的衬度有明显变化, 这是由晶体缺陷导致的晶格畸变引起的, 且靠近界面处的缺陷密度较高。在 TiN 缓冲层与 Si 衬底的界面处也可观察到一层明显不同的衬度, 由 $\text{AlN}/\text{TiN}/\text{Si}$ 横截面的高分辨 TEM 像(图 3)可看到其厚度约为 2 nm, 该层内存在

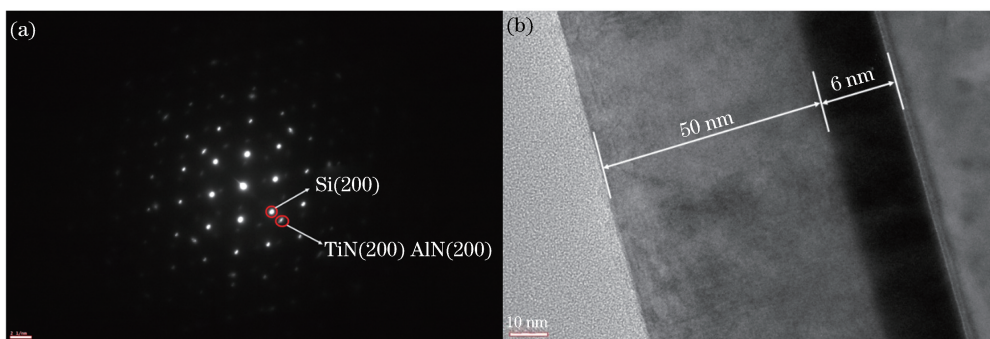


图 2 $c\text{-AlN}/\text{TiN}/\text{Si}$ 异质结构 $[110]$ 晶带轴的电子衍射花样及横截面的 TEM 明场像。(a) 电子衍射花样; (b) 明场像
Fig. 2 Electron diffraction pattern of $[110]$ zone axis and cross-section TEM bright filed image of $c\text{-AlN}/\text{TiN}/\text{Si}$ heterostructure. (a) Electron diffraction pattern; (b) bright filed image

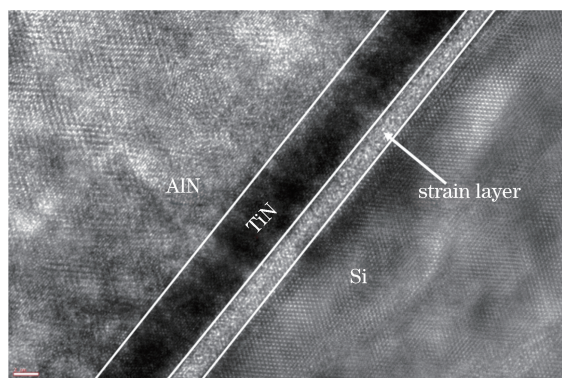


图 3 $c\text{-AlN}/\text{TiN}/\text{Si}$ 界面的高分辨 TEM 像
Fig. 3 High-resolution TEM image of $c\text{-AlN}/\text{TiN}/\text{Si}$ interface

3.2 $c\text{-AlN}/\text{TiN}/\text{Si}$ 异质结构的光学性能

理论计算和实验结果表明^[12-13], $c\text{-AlN}$ 的禁带宽度约为 4.9 eV。图 4 是 $c\text{-AlN}$ 薄膜的光致发光谱, 薄膜在 376, 520, 750 nm 附近有 3 个发光中心, 对应的复合能量分别为 3.29, 2.38, 1.65 eV, 均属于薄膜的缺陷发光。通过分析显微组织可知, $c\text{-AlN}$ 薄膜在生长过程中产生了一定密度的缺陷, 而 Al

在大量晶体缺陷, 这应该是 TiN 和 Si 衬底的晶格错配弛豫在生长初期引起的应变层^[11]。随着 TiN 缓冲层厚度增加, 晶体缺陷明显减少, 但在沿与界面平行的方向上仍可观察到周期性的衬度变化, 说明 TiN 缓冲层内仍存在错配位错。在高分辨 TEM 像中, AlN 薄膜和 TiN 缓冲层均为立方岩盐矿结构, 其晶格条纹取向一致, 且 $c\text{-AlN}/\text{TiN}$ 界面平滑清晰, 说明不存在第二相。

综上所述: 亚稳 $c\text{-AlN}$ 可在具有相同晶体结构的 TiN 缓冲层上稳定地存在, 但 $c\text{-AlN}$ 薄膜的结晶质量会受到 TiN 缓冲层厚度的影响; 随着缓冲层厚度增加, 缓冲层内的应力减小, 晶格畸变减小, TiN 的“模板”效应增强, 可提高 $c\text{-AlN}$ 薄膜的结晶质量。

空位(V_{Al})和 N 空位(V_{N})以及 O 杂质(O_{N})是最常见的点缺陷^[14]。一般认为, 在 3.3 eV 左右的发射能带主要与 V_{N} 和 O_{N} 或反位缺陷等深能级跃迁辐射有关^[15-17], 因此 $c\text{-AlN}$ 薄膜在 376 nm 处的发光峰是由 V_{N} 从浅能级向 $O_{\text{N}}-V_{\text{Al}}$ 深能级辐射跃迁产生的, 而 520 nm 处的发光峰可能与 V_{Al} 及 O_{N} 的复合有关^[18]。Schulz 等^[19] 和 Shen 等^[20] 发现, V_{Al} 的受主能级约在价带之上 1.8 eV 左右, 因此红光区 750 nm 处的发光峰可归因于 V_{Al} 和价带之间的辐射复合。

将 $\text{AlN}/\text{TiN}/\text{Si}(100)$ 异质结的上下两端分别镀上 Ag 电极和 In-Ga 电极, 得到相应的器件, 如图 5(a) 所示。图 5(b) 为 $c\text{-AlN}$ 薄膜在不同注入电流下的电致发光谱, 薄膜的发光范围为 400~800 nm, 发光中心在 580 nm 附近, 对应的复合能量为 2.13 eV, 属于由 O 杂质引起的深能级缺陷发光^[21]。当注入电流为 0.06 A 时, 发光中心从 560 nm 红移到 600 nm, 这主要是大电流注入下热诱导引起的带隙变窄造成的^[22]; 随着注入电流增大, 发光强度增

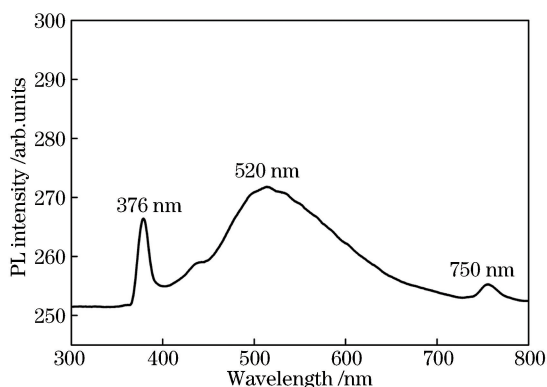


图 4 c-AlN 薄膜的光致发光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectrum of c-AlN film

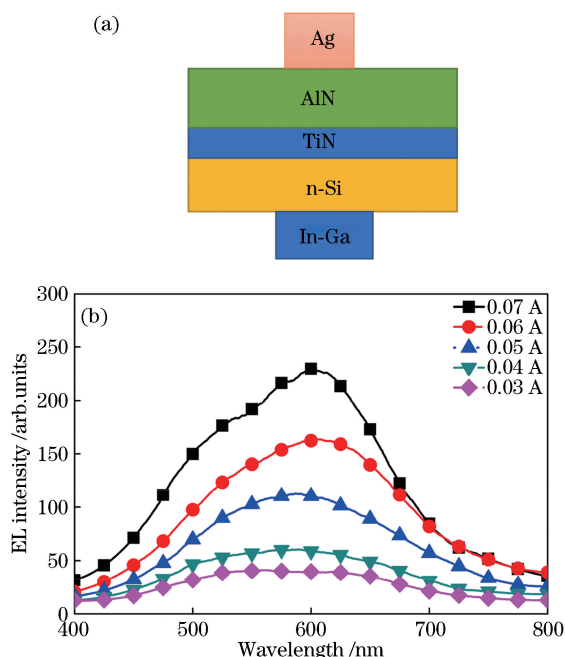


图 5 AlN/TiN/Si 异质结构示意图及 c-AlN 薄膜在不同注入电流下的电致发光谱。(a) AlN/TiN/Si 异质结构示意图;(b) c-AlN 薄膜的电致发光谱

Fig. 5 Schematic of AlN/TiN/Si heterostructure and electroluminescence spectra of c-AlN film at different injected currents. (a) Schematic of AlN/TiN/Si heterostructure; (b) electroluminescence spectra of c-AlN film

大,当注入电流在 0.07 A 时,发光强度达到最大。

4 结 论

采用激光分子束外延法在 Si(100)衬底上制备了呈立方岩盐矿(200)面择优取向的 TiN 缓冲层和 c-AlN 薄膜,形成了界面清晰的 c-AlN/TiN/Si(100)异质结构,但由于错配应力的存在,界面处存在一定密度的缺陷。c-AlN 薄膜分别在 376, 520, 750 nm 附近有 3 个光致发光中心,分别与 V_N 和

O_N 、 V_{Al} 和 O_N 及 V_{Al} 和价带之间的辐射复合有关。c-AlN 薄膜的电致发光中心在 580 nm(2.13 eV)附近,随着注入电流增大,发光中心从 560 nm 红移到 600 nm。

参 考 文 献

- [1] Khan A, Balakrishnan K, Katona T. Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides [J]. Nature Photonics, 2008, 2(2): 77-84.
- [2] Gong H, Fan Z X. Preparation of c-axis oriented AlN film[J]. Acta Optica Sinica, 2002, 22(8): 933-936.
龚辉, 范正修. c 轴定向氮化铝薄膜的制备[J]. 光学学报, 2002, 22(8): 933-936.
- [3] Butté R, Grandjean N. Effects of polarization in optoelectronic quantum structures [M]//Wood C, Jena D. Polarization effects in semiconductors. Boston, MA: Springer, 2008: 467-511.
- [4] Röppischer M, Goldhahn R, Rossbach G, et al. Dielectric function of zinc-blende AlN from 1 to 20 eV: band gap and van Hove singularities [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(7): 076104.
- [5] Kim Y H, Lee J H, Noh Y K, et al. Microstructural characteristics of AlN thin layers grown on Si(110) substrates by molecular beam epitaxy: transmission electron microscopy study[J]. Thin Solid Films, 2015, 576: 61-67.
- [6] Matsumoto T, Kiuchi M. Zinc-blende aluminum nitride formation using low-energy ion beam assisted deposition[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 242(1/2): 424-426.
- [7] Dai Y Q, Li S M, Sun Q, et al. Properties of AlN film grown on Si(111) [J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 435: 76-83.
- [8] Xiang W F, Liu Y, Zhang J Q. Influence of microstructure on the electrical properties of heteroepitaxial TiN films [J]. Electronic Materials Letters, 2018, 14(3): 314-318.
- [9] Narayan J. Recent progress in thin film epitaxy across the misfit scale (2011 Acta Gold Medal Paper) [J]. Acta Materialia, 2013, 61(8): 2703-2724.
- [10] Narayan J, Larson B C. Domain epitaxy: a unified paradigm for thin film growth[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(1): 278-285.
- [11] Xiang W F, Zhao C Y, Liu K, et al. Heteroepitaxial growth of TiN thin films on Si substrates for MEMS applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 862-866.
- [12] Yin D Q, Peng X H, Qin Y, et al. Template effect

- in TiN/AlN multilayered coatings from first principles[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(8): 10095-10101.
- [13] Fu Y C, Meng X H, Yang W J, *et al.* Microstructure and optical properties of cubic AlN/TiN bilayers deposited by laser molecular beam epitaxy[J]. *Vacuum*, 2011, 85(11): 1037-1041.
- [14] Wang W, Zhang P, Wang X B, *et al.* AlN with strong blue emission synthesized through a solventless route[J]. *Nano*, 2016, 11(2): 1650016.
- [15] Wang Q S, Xie Y H, Zhang J, *et al.* Synthesis, photoluminescence and ferromagnetic properties of pencil-like Y doped AlN microrods [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(3): 3319-3323.
- [16] Zhao Q, Zhang H Z, Xu X Y, *et al.* Optical properties of highly ordered AlN nanowire arrays grown on sapphire substrate [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(19): 193101.
- [17] Strassburg M, Senawiratne J, Dietz N, *et al.* Growth of high quality AlN single crystals and their optical properties [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2005, 772: 211-212.
- [18] Weinstein I A, Vokhmintsev A S, Spiridonov D M. Thermoluminescence kinetics of oxygen-related centers in AlN single crystals [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 25: 59-62.
- [19] Schulz T, Albrecht M, Irmscher K, *et al.* Ultraviolet luminescence in AlN [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2011, 248(6): 1513-1518.
- [20] Shen L H, Zhang X S, Song J, *et al.* White-light emission from AlN dendrites [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(11): 12017-12020.
- [21] Slack G A, Schowalter L J, Morelli D, *et al.* Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 246(3/4): 287-298.
- [22] Zhao L, Zhang S, Zhang Y, *et al.* AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes on sputter-deposited AlN templates with epitaxial AlN/AlGaIn superlattices [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2018, 113: 713-719.