

文章编号: 1007-4627(2013)04-0460-04

高能 ^{238}U 离子辐照 AlN 晶体薄膜的光学特性研究

宋 银, 张崇宏, 杨义涛, 孟彦成, 缙洁, 张丽卿

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 通过傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱和光致发光谱测试手段分析了由 HIRFL 提供的高能 ^{238}U 离子辐照 AlN 晶体薄膜的光学特性变化。辐照后出现了 $A_1(\text{To})$, $A_1(\text{Lo})$, $E_1(\text{To})$ 和 E_2 等声子振动吸收模式, 并且辐照使其在样品近表面 Al—N 等振动模式遭到破坏后悬空的 Al—键很快与空气中的 O 离子发生结合, 形成了 Al—O 键。综合分析得出了蓝光发射带是与 O 离子相关的 VAl-ON-3N 和 VAl-2ON-2N 两种类型缺陷以及 F-型缺陷聚合所致; 绿光发射带是由基底中 Al 原子产生的价带之间的跃迁所致。

关键词: 重离子辐照; AlN; 拉曼光谱; 傅里叶变换红外光谱

中图分类号: O572.21; O433.5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.30.04.460

1 引言

AlN 晶态薄膜属于 III-V 族化合物的半导体材料, 具有宽带隙直接能带结构, 禁带宽度 $E = 6.2 \text{ eV}$ 。另外, AlN 还具有很多优良的物理化学性质: 化学稳定性好、高热导率、高热稳定性、高电阻率和低电导等。因此, AlN 薄膜在光电子器件和微电子器件, 特别是高温电子器件领域有广阔的应用前景, 近些年来备受关注, 并得到了广泛的研究^[1]。针对 AlN 材料和器件在空间技术应用中面临的宇宙射线辐照损伤问题, 本文利用重离子加速器提供的高能 U 离子, 研究了 AlN 薄膜光学性能随辐照条件的变化。

2 实验部分

实验样品为通过氢化物气相外延方法生长在蓝宝石基底上的 $1 \mu\text{m}$ 厚的 ALN 晶态薄膜(蓝宝石为厚度 0.5 mm 的 (0001) 单晶片), 薄膜样品经过 100 MeV 的 ^{238}U 离子辐照, 辐照剂量从 $5 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$, 实验是在兰州重离子研究装置(HIRFL) TR3 实验平台上完成的, 靶室的真空为 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 流强为 $50 \sim 100 \text{ nA}$ 。辐照后的样品在室温下进行了光致发光谱、傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱和拉曼光谱的测试, FTIR 光谱使用 PE 公司 Spectrum GX 型光谱仪测

得, 拉曼光谱仪采用了法国 JobinYvon 公司的 LabRam HR-800 型微区拉曼光谱仪, 光致发光谱测试使用岛津公司 RF-5301PC 光谱仪, 采用的激发波长为 340 nm 。

3 实验结果及分析

3.1 高能 ^{238}U 离子辐照 AlN 薄膜的 FTIR 光谱

图 1 给出了 100 MeV 的 ^{238}U 离子辐照 AlN 薄膜的 FTIR 光谱, 652 cm^{-1} 为 Al—N 键的振动吸收峰^[2], 随着辐照剂量的增大, 振动吸收带出现了一定的展宽现象。 670 cm^{-1} 为 $E_1(\text{To})$ 横向光学声子的吸收峰^[3], 辐照后与展宽的 Al—N 键的振动吸收峰变为一体。 897 cm^{-1} 处为 $A_1(\text{Lo})$ 模式吸收^[4], 随着辐照剂量的增大, 吸收峰变得越来越明显。 630 cm^{-1} 为基底 Al_2O_3 晶粒的振动吸收峰, 经重离子辐照后该振动峰较容易被破坏而变得立即消失, 在我们先前的工作中进行了详细的讨论^[5]。 460 cm^{-1} 处为样品表面 Al—O 键的振动吸收峰^[6-7], 离子辐照对其影响较大, 即使最低剂量, 已经变得很高而且几乎饱和, 最低剂量对应平均每 $14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$ 面积落下一个 U 离子, 上述饱和趋势说明 ^{238}U 离子潜径迹横向影响范围接近 14 nm 。辐照使其在样品近表面 Al—N 等振动模式遭到破坏后悬空的 Al—键很快与空气中的 O 离子发生结合, 形成了 Al—O 键, 所以 Al—O 键的振动吸收峰在辐照后立

收稿日期: 2012-12-30; 修改日期: 2013-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10705037, 10979063); 国家重点基础研究发展计划项目(973计划)(2010CB832904)

作者简介: 宋银(1976-), 甘肃榆中人, 男, 副研究员, 博士, 从事材料辐照效应的研究; E-mail: songyin@impcas.ac.cn.

<http://www.npr.ac.cn>

即增强。

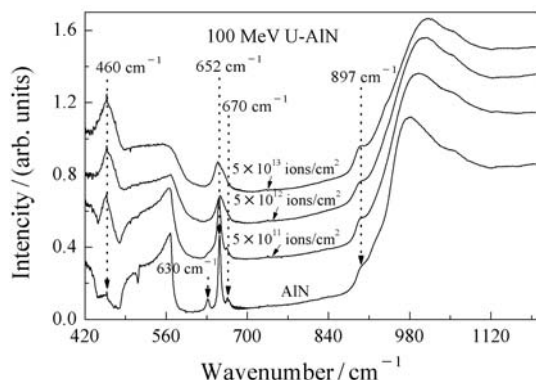


图 1 100 MeV ^{238}U 离子辐照 AlN 的 FTIR 光谱

3.2 高能 ^{238}U 离子辐照 AlN 薄膜的拉曼光谱 (Raman)

图 2 给出了 ^{238}U 离子辐照 AlN 的拉曼光谱, 其采用的激发波长为 532 nm, 拉曼散射信号采集时间 30 s。文献[8-13]中报道了: (1) 417, 429, 448, 577 和 750 cm^{-1} 属蓝宝石衬底声子振动模式, 经过离子辐照后, 振动模式出现了峰位展宽现象; (2) 249 和 660 cm^{-1} 分别为 AlN 的 $E_2(\text{low})$ 和 $E_2(\text{high})$ 声子振动模式, 经过离子辐照后, 随着辐照注量的增大峰位展宽比较明显; (3) 608, 890 和 910 cm^{-1} 分别属于 $A_1(\text{To})$, $A_1(\text{Lo})$ 和 $E_1(\text{To})$ 声子振动模式; (4) 172, 1059, 1209 和 1412 cm^{-1} 分别为与 O 键和 H 键相关的振动吸收峰, 经过离子辐照后, 峰位变化明显。

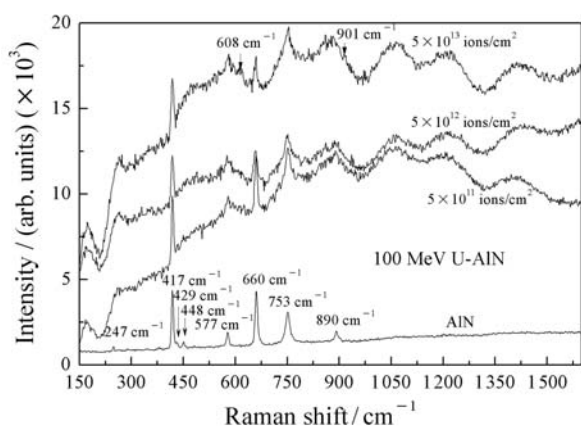


图 2 100 MeV ^{238}U 离子辐照 AlN 的拉曼光谱

3.3 高能 ^{238}U 离子辐照 AlN 薄膜的光致发光谱

图 3 示出了室温条件 100 MeV 的 ^{238}U 离子辐照 AlN 薄膜的光致发光谱。从图中可以看到 ^{238}U 离子辐照样品光致发光谱的变化情况, 随着注量增加, 蓝

光发光带明显增强, 当辐照注量达到 5×10^{12} ions/cm^2 时, 发光峰达到了一定的阈值, 此时每 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ 面积落下一个离子, 假设 10 nm 正好是潜径迹的横向影响范围, 如果继续增大注量, 潜径迹的影响区域交叠, 从而导致更复杂缺陷的产生——那些缺陷作为深能级缺陷减少了蓝光发射, 所以发光峰的强度开始有所减弱。图 4 中分别对应 5×10^{12} 和 5×10^{13} ions/cm^2 辐照注量的发光峰进行了高斯函数拟合分解, 可以看到发光峰位主要在 376, 400, 437, 470, 480, 518, 558 和 588 nm 等近紫外和蓝绿光范围内。

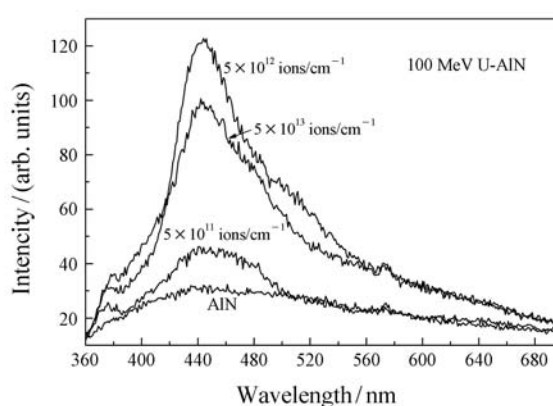


图 3 100 MeV ^{238}U 离子辐照 AlN 的光致发光谱

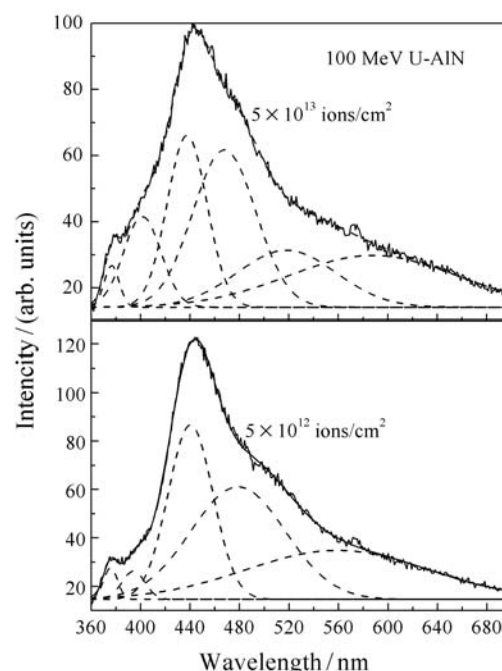


图 4 100 MeV ^{238}U 离子辐照 AlN 的 PL 光谱的高斯函数分解图谱

Cao 等^[13]研究了不同退火温度下 AlN 纳米晶粉的光致发光谱, 发光主要集中在波长 420 nm 附近的蓝

光发射带, 与我们未辐照 ALN 薄膜晶体的发射带基本一致。Sun 等^[14]研究了有 O 离子掺杂的 AlN 的光致发光, 发现掺 O 离子后蓝光发射带出现了一定的红移现象, 这些发射带经过高斯函数拟合分解后与我们在蓝光发射带出现的发光峰非常类似。Hu 等^[15-16]研究了 1 MeV O⁺ 辐照后 AlN 的光致发光谱以及内部缺陷的产生类型, 认为 470 nm 附近的发射带属于 F-型缺陷聚合所致, 400 和 440 nm 附近的发射带分别属于 O 离子相关的 V_{Al}-O_N-3N 和 V_{Al}-2O_N-2N 两种类型缺陷中心所致。Mattila 等^[17]通过平面波赝势法理论计算了 AlN 中复合缺陷的形成能与电离水平关系, 如图 5 所示。可见, O 离子较易在 AlN 中形成各种缺陷复合体。这些在上面的红外光谱和拉曼光谱测试中也得到了充分的验证。Lozykowski 等^[18]和 Aldabergenova 等^[19]研究了 Ce³⁺, Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 等金属离子掺杂 AlN 的光致发光现象, 详细地解释了蓝、绿、红光发射带的能级跃迁情况, 认为绿光发射带是由掺杂了金属原子产生的 ⁵D₄-⁷F₃ 跃迁所致。

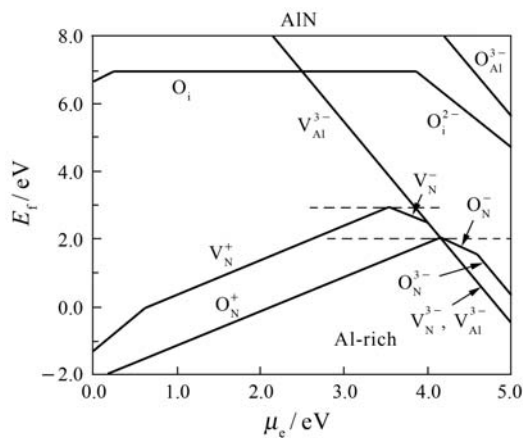


图 5 Mattila 等人通过平面波赝势法计算 AlN 中缺陷的形成能与电离水平关系图

4 结论

综合这些实验结果, 辐照后在红外光谱和拉曼光谱测试中出现了 A₁(To), A₁(Lo), E₁(To) 和 E₂ 等声子振动吸收模式, 随着辐照注量的变化峰位变化较明显。辐照使其在样品近表面 Al—N 等振动模式遭到破坏后悬空的 Al—键很快与空气中的 O 离子发生结合, 形成了 Al—O 键, 所以 Al—O 键的振动吸收峰在辐照后立即增强。当辐照注量达到 5×10^{12} ions/cm² 时, 光致发光谱中的发光峰达到了一定的阈值, 如果继续增

大注量, 潜径迹的影响区域交叠, 从而导致更复杂缺陷的产生——缺陷作为深能级缺陷减少了蓝光发射, 所以发光峰的强度开始有所减弱。我们认为蓝光发射带是与 O 离子相关的 V_{Al}-O_N-3N 和 V_{Al}-2O_N-2N 两种类型缺陷以及 F-型缺陷聚合所致; 绿光发射带是由基底中 Al 原子产生的价带之间的跃迁所致。

参考文献(References):

- [1] RODRIGUEZ-MADRID J G, IRIARTE G F, ARAUJO D, *et al.* Materials Letters, 2012, **66**: 339.
- [2] PONTHEU E, GRANGE P, DELMON B, *et al.* Journal of the European Ceramic Society, 1991, **8**: 233.
- [3] TANAKA Y, HASEBE Y, INUSHIMA T, *et al.* Journal of Crystal Growth, 2000, **209**: 410.
- [4] GEYSER F C, GERMAN R L, JOSE A O, *et al.* Chemical Physics Letters, 2002, **356** (1/2): 127.
- [5] SONG Yin, WANG Zhiguang, XIE Erqing, *et al.* Nucl Inst and Meth B, 2008, **266**: 2998.
- [6] SONG Yin, ZHANG Chonghong, WANG Zhiguang, *et al.* Nuclear Physics Review, 2006, **23**(2): 198. (in Chinese)
(宋银, 张崇宏, 王志光, 等. 原子核物理评论, 2006, **23**(2): 198.)
- [7] YAN Guojun, CHEN Guangde, LU Huiming. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, **26** (1): 5.
- [8] KAZAN M, ZGHEIB C, MOUSSAED E, *et al.* Diamond and Related Materials, 2006, **15**: 1169.
- [9] SOARES M J, LEITAO J P, DA SILVA M I N, *et al.* Optical Materials, 2011, **33**(7): 1055.
- [10] KUBALL M, HAYES J M, SHI Y, *et al.* Journal of Crystal Growth, 2001, **231**(3): 391.
- [11] SENTHIL K R, HAREESH U S, RAMAVATH P, *et al.* Ceramics International, 2011, **37**(7): 2583.
- [12] KANHE N S, NAWALE A B, GAWADE R L, *et al.* Journal of Crystal Growth, 2012, **339**(1): 36.
- [13] CAO Y G, CHEN X L, LAN Y C, *et al.* Journal of Crystal Growth, 2000, **213**: 198.
- [14] SUN Jian, WU Jiada, LING Hao, *et al.* Physics Letters A, 2001, **280**: 381.
- [15] HU Quanli, TANAKA S, YONEOKA T, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2000, **166-167**: 70.
- [16] HU Quanli, NODA T, TANIGAWA H, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2002, **191**: 536.
- [17] MATTILA T, NIEMINEN R M. Phys Rev B, 1996, **54**: 16676.
- [18] LOZYKOWSKI H J, JADWISIENCZAK W M, BENSOUOLA A, *et al.* Microelectronics Journal, 2005, **36**: 453.
- [19] ALDABERGENOVA S B, OSVET A, FRANK G, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, **299-302**: 709.

Optical Characteristics of AlN Thin Film Irradiated with High Energy ^{238}U Ion

SONG Yin¹), ZHANG Chonghong, YANG Yitao, MEN Yancheng, GOU Jie, ZHANG Liqing

(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: AlN thin film irradiated with 100 MeV ^{238}U ions delivered from HIRFL (Heavy Ion Research Facility in Lanzhou) were investigated by Fourier Transform Infrared spectra, Raman spectra and Photoluminescence spectra. Phonon vibration absorption modes including $A_1(\text{To})$, $A_1(\text{Lo})$, $E_1(\text{To})$ and E_2 appeared in the irradiated samples. The irradiation made the Al—N bonds broken and the formation of Al—dangling bonds, which combined soon with oxygen atoms existing in air to form Al—O bonds. Blue light emission band are related to the two types of defects of $\text{V}_{\text{Al}}\text{-O}_{\text{N}}\text{-3N}$ and $\text{V}_{\text{Al}}\text{-2O}_{\text{N}}\text{-2N}$ and F-type defects aggregation. Green light emission band is due to energy transition among valence band of Al atoms in sapphire substrate.

Key words: heavy ion irradiation; AlN; Raman spectrum; FTIR

Received date: 30 Dec. 2012; **Revised date:** 21 Jan. 2013

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10705037, 10975165); National Basic Research Program of China(973 Program)(2010CB832904)

1) E-mail: songyin@impcas.ac.cn

<http://www.npr.ac.cn>