

文章编号: 1672-8785(2009)11-0026-04

退火对 Al₂O₃ 薄膜结构和发光性能的影响

范文宾 李合琴 邵林飞

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要: 氧化铝 (Al₂O₃) 薄膜具有许多优良的物理化学性能, 在机械、光学及微电子等高科技领域有着广泛应用, 一直受到人们的高度关注。但 Al₂O₃ 具有多种物相形态, 性质差别很大。因此研究不同结构对其发光性能的影响在 Al₂O₃ 实际应用中有重要意义。本文采用射频磁控溅射技术在单晶硅衬底上制备了 Al₂O₃ 薄膜, 并在氮气中进行了不同温度的退火, 对比了退火前后薄膜的结构和光致发光特性。观察到了在 384nm 和 401nm 附近的两个荧光峰, 这两个发光峰都是由色心引起的。随着退火温度的升高, Al₂O₃ 薄膜的结晶质量变好, 同时荧光峰峰位发生了相应的变化, 强度也发生了明显的变化。

关键词: Al₂O₃ 薄膜; 光致发光光谱; 射频磁控溅射; 红移; 色心

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

Effect of Annealing on Structure and Fluorescence Property of Al₂O₃ Film

FAN Wen-bin, LI He-qin, SHAO Lin-fei

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Aluminium oxide (Al₂O₃) thin films are widely used in mechanical, optical and microelectronic applications and have attracted more and more attention because of their excellent physical and chemical properties. However, Al₂O₃ has a variety of phases and their properties are different. So, the study of the effect of different structures on the luminescence properties of Al₂O₃ is of significance in the practical application. The Al₂O₃ thin films are grown on silicon substrates by radio frequency (RF) magnetron sputtering and are annealed in the nitrogen gas at different temperatures. The structures and photoluminescence (PL) spectra of these films are compared with each other before and after annealing. Two fluorescence peaks are observed near 384nm and 401nm. Both fluorescence peaks are generated by the color center. With the increasing of annealing temperature, the crystallization of the films becomes better. At the same time, the position and intensity of the fluorescence peaks are changed correspondingly, too.

Key words: Al₂O₃ film; photoluminescence spectrum; RF magnetron sputtering; red shift; color center

收稿日期: 2009-07-08

基金项目: 国家自然科学基金 (60806028); 安徽省红外与低温等离子体重点实验室 (2007C002107D); 安徽省自然科学基金 (090414182); 973 项目 (2008CB717802);

作者简介: 范文宾 (1985-), 男, 河南焦作人, 硕士研究生, 主要从事功能薄膜材料研究。E-mail: fanwenbin5068@163.com

INFRARED (MONTHLY) / VOL.30, No.11, NOV 2009

1 引言

氧化铝 (Al_2O_3) 的结构属于氧化物晶体相 A_2O_3 型, 离子的排列位置为 O^{2-} , 呈密排六方结构排列, Al^{3+} 规则地分布在八面体间隙中^[1]。 Al_2O_3 结构中的 Al-O 键非常坚固, 但是只有在 400 °C 以上氧化时才可能形成晶体, 而且在不同的温度范围内, Al_2O_3 呈现不同的晶体相, 主要有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[2]。 Al_2O_3 薄膜的强度高, 具有很强的耐磨、抗高温氧化特性, 机械应用领域广^[3]。它同时具有宽的带隙和优良的化学稳定性^[4], 并能提供从紫外到接近红外的透明窗口, 是电致发光元件的重要组成部分和平板显示器件中的光学激发层材料。因此, 研究它的光学性质具有重要意义。制备氧化铝薄膜有很多方法, 王喜娜等人^[5]用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备出了致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层; 雷明凯等人^[6]利用等离子体增强磁控溅射沉积出了 Al_2O_3 薄膜; 赵玉文^[7]利用等离子化学气相沉积制备了 Al_2O_3 薄膜; 张庆瑜等人^[8]利用离子束辅助沉积了 Al_2O_3 薄膜; 茅昕辉等人^[9]利用射频反应磁控溅射沉积了 Al_2O_3 薄膜。射频反应磁控溅射法因沉积速度快、制备温度低等特性具有广泛的应用, 可以制备出内应力小且结构致密的 Al_2O_3 薄膜^[10]。本文以射频反应磁控溅射法制备 Al_2O_3 薄膜, 并在氮气中进行不同温度的退火处理, 对其结构和发光特性进行了详细的研究。

2 实验

采用射频反应磁控溅射法, 以单晶硅片 (100) 为衬底, 以高纯金属铝 (99.99%) 为靶材制备 Al_2O_3 薄膜。先将衬底分别置于丙酮、酒精和去离子水中用超声清洗 15min, 然后用热风吹干, 放入溅射室中。当本底真空达到 9.0×10^{-5} Pa 时, 通入氩气, 预溅射 20min ~ 30min 后再通入氧气, 样品托在溅射过程中转动以提高成膜的均匀性。具体工艺参数如下: 溅射功率为 150W, 溅射气压为 0.5Pa, O_2 流量为 1.0sccm, Ar 流量为 10sccm, 溅射时间为 60min。将制备的样品放在 GSL-1400X 管式炉中并通上氮气, 然后分别在 400 °C、600

°C、800 °C、1000 °C 和 1200 °C 温度下对其进行退火。

采用日本 Rigaku 公司的 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha, \lambda = 0.1540\text{nm}$) 对样品的晶体结构进行了分析; 用本原纳米仪器公司的 CSPM-3400 系列原子力显微镜表征了 Al_2O_3 薄膜的表面形貌; 用日立公司的激发源为氙 (Xe) 灯、激发波长为 340nm 的 FL-4500 荧光分光光度计, 对薄膜进行了室温荧光光谱测试。

3 结果与讨论

3.1 结构分析

图 1 为样品的 X 射线衍射曲线。制备的 Al_2O_3 薄膜的未退火态和在 400 °C 氮气中退火时均没有 Al_2O_3 相的衍射峰出现, 仅显示出 33.02° 处 Si(200) 晶面的衍射峰。当退火温度升高到 600 °C 时, 除了 28.50° 处的 Si(111) 晶面的衍射峰外, 在 36.84° 和 39.58° 处还出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的 (311) 和 (222) 晶面的衍射峰, 只是强度比较小。在 800 °C 退火时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (222) 晶面的衍射峰偏移到了 39.06° 处, 并且强度得到提高, 同时在 19.62° 和 39.60° 处出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的 (103) 和 (206) 晶面衍射峰。继续升高退火温度到 1000 °C 时, 在 28.50° 处有 Si(111) 晶面的衍射峰出现, 在 38.54° 和 44.82° 处的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的 (214) 晶面和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的 ($\bar{1}$ 12) 晶面的衍射峰强度均比较明显。最终在 1200 °C 的退火条件下, 图中无 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相出现, 除了 33.00° 处 Si(200) 晶面的衍射峰外, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相在 19.62° 处的 (103) 晶面和 39.00° 处的 (214) 晶面以及 39.60° 的 (206) 晶面衍射峰强度都十分明显, 而且在 60.2° 和 61.66° 处还出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的 (323) 晶面和 (324) 晶面的衍射峰。通过 XRD 分析得知, 未退火或在较低温度的氮气中退火时, Al_2O_3 薄膜基本上以无定形态的氧化铝存在; 在 600 °C 退火时, 开始有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体形成; 在 800 °C 退火时, 开始有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体形成; 在 800 °C 到 1000 °C 退火时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相共存, 并随着退火温度的升高, 结晶质量变好; 在 1200 °C 退火时, 仅出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 且衍射峰强度最高, 结晶质量最好^[11]。

3.2 形貌分析

图 2 为室温溅射沉积态的 Al_2O_3 薄膜的 AFM

图。由该图可见,采用射频反应磁控溅射法得到的 Al_2O_3 薄膜的表面为典型的柱状。通过 X 射线衍射和原子力显微镜分析,说明室温沉积的 Al_2O_3 薄膜的结构和表面形貌是无定形的非晶柱状。

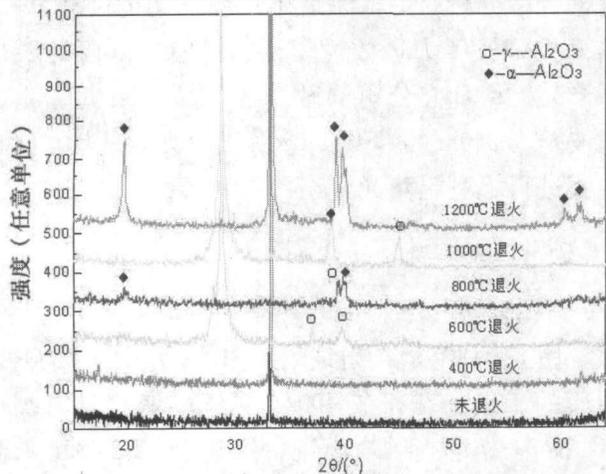


图 1 未退火及用不同温度退火后 Al_2O_3 薄膜的 X 射线衍射图像

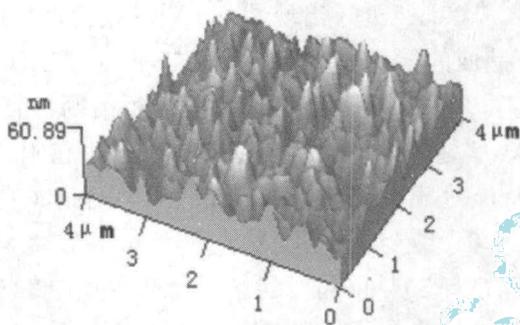


图 2 未退火态 Al_2O_3 薄膜的表面形貌

3.3 光谱分析

从图 3 和表 1 可以看出,用室温射频磁控溅射法沉积的 Al_2O_3 薄膜未退火时在 384nm 和 401nm 处出现了发光峰,强度分别为 331.6 和 379.5。在 400 °C 下退火后, Al_2O_3 薄膜在 384nm 处的发光峰蓝移到了 382nm 处,强度增加到 378,而 401nm 处的发光峰强度增大为 407.3。退火温度升高到 600 °C 时, 382nm 处的发光峰强度达到了 1038, 401nm 处的发光峰强度为 1071。在 800 °C 下退火后,薄膜在 382nm 处的发光峰强度为 981.5, 401nm 处的发光峰蓝移到 400nm 处,强度为 940.8。退火温度升高到 1000 °C 时, 382nm 处的发光峰明显红移到 388nm 处,强度为 1854。同时 400nm 处的发光峰也红移到 402nm 处,强度达 1809。在 1200 °C 下退火后, Al_2O_3 薄膜的两个发光峰位置没有移动,只是 388nm 处的发光峰

强度略有下降,为 1800, 402nm 处的发光峰强度降低为 1724。关于氧化铝薄膜的发光机理已有一些报道,但迄今为止并无统一认识^[12]。主要表现为两种观点:一是分布于多孔氧化铝薄膜中的草酸根或草酸盐作为发光中心而引起的发光,适用于阳极氧化法制备的氧化铝薄膜;二是由于氧化铝薄膜制备过程中形成了氧空位,这些氧空位充当了色心,从而引起发光^[13]。由于我们没有采用阳极氧化法制备 Al_2O_3 薄膜,因此我们认为,应该是制备的薄膜中因存在氧空位而出现的色心起到了发光中心的作用。色心可由电子或离子辐照产生, Al_2O_3 薄膜产生的色心包括 F 心(一个氧空位带两个电子)、 F^+ 心(一个氧空位带一个电子)、 F_2^- 心(两个氧空位带三个电子)、 F_2^{2+} 心(两个氧空位带两个电子)和 F_2 心(两个氧空位带四个电子)^[14]。从不同电荷态的 Al_2O_3 的能级图^[15]中我们可以看到, 380nm (3.26eV) 附近的发光峰是由 F_2^- 心所引起的, 400nm (3.0eV) 附近的发光峰是由 F 心所引起的(见图 4)。随着退火温度的升高,发光强度总体趋势逐步升高的原因是色心浓度的升高。因为在氮气氛围中退火,薄膜中多余的铝原子会在加热转变过程中抢夺已形成的 Al_2O_3 的氧元素,从而大大增加膜层的氧空位,造成色心浓度升高。发光峰位随着退火温度的升高表现为先蓝移,而后在 1000 °C 以上又红移。发光峰蓝移主要归因于退火减少了氧化铝薄膜的内应力^[16]。关于红移的原因尚无明确结论,但是从发光峰的强度可以看出,在 600 °C 以下退火时 F 心

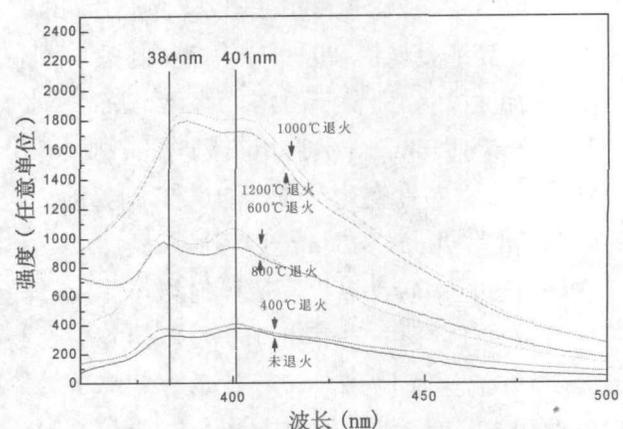


图 3 未退火以及用不同温度退火后 Al_2O_3 薄膜的室温光致发光光谱

所引起的发光占主导地位, 在 800 °C 以上退火时变为 F_2^+ 心所引起的发光占主导地位, 因此我们判断可能是两种色心之间的相互作用导致了发光峰的红移。

表 1 Al_2O_3 薄膜的室温荧光光谱
发射峰峰位和峰强

样品	第一峰位 /nm (强度 / 任意单位)	第二峰位 /nm (强度 / 任意单位)
未退火	384(331.6)	401(379.5)
400 °C 退火	382(378)	401(407.3)
600 °C 退火	382(1038)	401(1071)
800 °C 退火	382(981.5)	400(940.8)
1000 °C 退火	388(1854)	402(1809)
1200 °C 退火	388(1800)	402(1742)

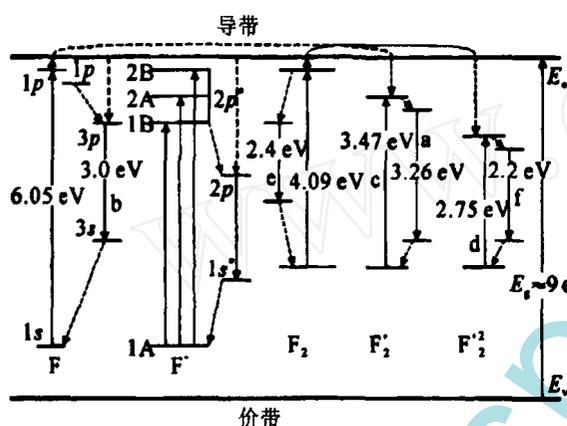


图 4 不同电荷态的 Al_2O_3 的能带图

4 结论

用射频反应磁控溅射法在单晶硅衬底上制备了 Al_2O_3 薄膜, 并在氮气中进行了不同温度的退火。通过形貌与结构分析, 发现在室温下沉积的 Al_2O_3 薄膜是柱状非晶。在 600 °C 下退火时, Al_2O_3 开始结晶, 随着温度的升高首先出现 $\gamma-Al_2O_3$ 相, 然后 $\gamma-Al_2O_3$ 相和 $\alpha-Al_2O_3$ 相共存。在 1200 °C 下退火时, 仅出现了 $\alpha-Al_2O_3$ 相, 并且结晶质量变好。通过光致发光光谱分析, 认为 Al_2O_3 薄膜的发光是由氧空位形成的色心所引起的。随着退火温度的升高, 发光峰位表现为先蓝移后红移, 发光峰蓝移主要归因于退火减少了氧化铝薄膜的内应力, 红移的原因可能是两种色心间的相互作用。

参考文献

- [1] 谭训彦, 王昕, 尹衍升, 等. $\alpha-Al_2O_3$ 的晶体结构和价电子结构 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 18-23.
- [2] Karikoski, Jorma Holse. Pierre Juliet. Properties of aluminum oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1999, 339: 240-248.
- [3] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术 [M]. 化学工业出版社, 2004: 11-13.
- [4] GARCIA-GUNEA J, RUBIO J, CORRECHER V, et al. Luminescence of $\alpha-Al_2O_3$ and $\alpha-AlOOH$ natural mixture [J]. Radiation Measurements, 2001, 33: 653-658.
- [5] 王喜娜, 敬承斌, 赵修建. 溶胶-凝胶法制备致密 $\alpha-Al_2O_3$ 涂层的研究 [J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(1): 1-3.
- [6] 雷明凯, 袁力江, 张仲麟. 等离子体增强磁控溅射沉积 Al_2O_3 薄膜研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(4): 886-890.
- [7] 赵玉文. 用等离子化学气相沉积工艺制备 Al_2O_3 薄膜 [J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(1): 102-106.
- [8] 张庆瑜, 赵文军, 王平生. 离子束辅助沉积 Al_2O_3 薄膜的微观状态及其物理特性研究 [J]. 真空科学与技术, 2003, 23(2): 123-128.
- [9] 茅昕辉, 张浩康, 陈国平. 用于 LCD 的氧化铝阻挡层的射频反应溅射沉积及其特性 [J]. 光电子技术, 1998, 18(2): 134-137.
- [10] 刘永杰, 刘忆, 董闯, 等. Al_2O_3 薄膜的应用和制备 [J]. 真空与低温, 2002, 8(4): 236-239.
- [11] Xu W L, Zheng M J, Wu S, et al. Effects of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 4364.
- [12] 徐春祥, 薛清华, 钟, 等. 多孔氧化铝蓝色发光的光谱分析 [J]. 功能材料, 2002, 33(4): 432-434.
- [13] Du Y, Cai W L, Mo C M, et al. Preparation and photoluminescence of aluminum membranes with ordered pore arrays [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74: 2951.
- [14] 宋玉峰, 朱智勇, 孙友梅, 等. 高能铁离子辐射单晶氧化铝产生的色心研究 [J]. 核技术, 2007, 30(2): 114-118.
- [15] 宋银, 谢二庆, 张崇宏, 等. Xe^{23+} 离子辐照 Al_2O_3 的光谱特性 [J]. 原子能科学技术, 2008, 42: 354-357.
- [16] W L Xu, M J Zheng, S Wu, et al. Effects of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 4364.