

六方单晶氮化铝薄膜的合成与紫光发光机理*

吕惠民^{1,2}, 陈光德¹, 耶红刚¹, 颜国君¹

(1 西安交通大学 应用物理系, 西安 710049)

(2 西安理工大学 应用物理系, 西安 710048)

摘 要: 利用无水三氯化铝与叠氮化钠在无溶剂的条件下直接反应, 成功地合成出六方单晶氮化铝 (*h*-AlN) 薄膜. 反应温度为 450℃, 有效反应时间为 20 h. 高分辨率透射电镜发现为薄膜形态; 电子衍射和 X 射线衍射结果都表明, 氮化铝薄膜为六方结构. 光致发光实验显示, 在可见光范围内有一较强的辐射峰, 中心位于 413 nm 处, 半高宽约为 5 nm. 同时, 本文对六方单晶氮化铝薄膜的生长机理和光致发光机理也进行了讨论.

关键词: 六方单晶氮化铝薄膜; 光致发光; 二茂铁

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2007)09-1687-4

0 引言

AlN 作为 III 族氮化物之一, 属于直接带隙结构, 带隙宽 ($E_g = 6.2 \text{ eV}$)^[1], 近似于绝缘体; 高的电阻率 ($>10^{11} \Omega$), 低的介电常量 (8.6) 等性能使得 AlN 非常适合于做电子基底材料和集成电路的封装材料^[2]. 在电子器件的应用方面, 由于大功率电子器件的集成化和微型化, 使得电子器件单位面积产生的热量极大的增加, 大功率电子器件的散热问题就越来越突出, 寻找具有优越性能的导热材料就非常重要. AlN 材料在这方面的应用具有着特殊的优越性, 其非常高的导热率 ($320 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[3], 是 Al_2O_3 的导热系数的 3 倍, 是目前已知的陶瓷材料中最高的; 低的热膨胀系数 ($4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[3], 能够很好地解决基底与半导体材料的热匹配问题; AlN 与 GaN、InN 组成的三元系, 其禁带宽度从 0.7 eV 到 6.2 eV 之间可调, 使其适用于制做从红外到紫外光的发光器件和探测器件, 也可以用于压力传感器、热辐射探测器、场效应管^[3-6] 和化学反应的催化剂等^[7]. 其优良的光学和声学性能, 可使其用于表面声波器件中, 因此对其光学性质的研究也成为近些年来研究的一个热点.

AlN 的制备方法, 目前最普遍使用的是离子束蒸发^[7] 和直流电弧等离子体法等. 这些方法均是在极端的条件下迫使铝分离出来与氨气或氮气发生反应^[8]. 另外一种合成方法是在高温 ($>1600^\circ\text{C}$) 和 N_2 或 NH_3 气氛下, 使碳氢化合物分解出的 C 和

Al_2O_3 发生置换反应, 经过几个小时的时间生成 AlN^[9]. 在高压 ($>1000 \text{ atm}$)、高温 ($>1900^\circ\text{C}$) 条件下, 利用 Al 粉末与原子态 N 或 NaN_3 反应也能合成出 AlN^[10]. 但以上方法实验设备昂贵, 实验条件要求十分苛刻 (压力 $>1000 \text{ atm}$ 、温度 $>1600^\circ\text{C}$), 在一般的实验室是难以实现的.

本实验是在 25 mL 的不锈钢反应釜中, 利用无水三氯化铝与叠氮化钠在无溶剂条件下, 利用二茂铁为催化剂直接反应, 在 450℃ 的低温条件下成功地合成出了六方单晶氮化铝 (*h*-AlN) 薄膜.

1 实验

实验在自制不锈钢反应釜中进行. 具体实验步骤为: 1) 利用丙酮或酒精清洗反应釜, 去除反应釜表面的有机物, 再用去离子水反复冲洗后, 将反应釜放入干燥箱中, 在高纯 N_2 气氛下干燥 20 min, 充分去除反应釜 (尤其是反应室) 表面的残留丙酮或酒精分子和水分子; 2) 在隔离空气的干燥条件下, 将无水 AlCl_3 (1.4g) 和 NaN_3 (2g) 装入反应釜, 并加入微量催化剂二茂铁 [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$], 再利用除氧剂除氧 20 min 后封装反应釜. 在确保密封可靠后, 将反应釜移入普通烧结炉中加热; 3) 调节温度控制器, 使炉温在 1 h 内升温至 450℃, 并保持炉温 20 h 后取出反应釜, 随后使其在空气中自然冷却至室温; 4) 利用去离子水冲洗反应物、滤去反应中的副产品 NaCl 等杂质, 随后在 50℃~60℃ 的条件下自然干燥, 即可得到灰白色 AlN 粉末.

2 AlN 薄膜的形态与形成机理

2.1 AlN 薄膜的形态与结构

将少许样品放入无水乙醇中, 经过超声波分散

* 国家自然科学基金 (10474078) 和陕西省教育厅科学基金资助

Tel: 029-83228167 Email: lvhuimin618@yahoo.com.cn

收稿日期: 2006-08-08

后,被安放在铜制筛网上,通过高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)(JEOL,JEM-3010)观测得到了样品的微观形态全貌,如图1.产品呈现表面比较粗细的薄膜状外貌特征.图1(c)中的插图是图1(c)中薄膜边缘选择区域的电子衍射花纹,此电子衍射花纹表明该薄膜为单晶结构.图2是对该灰白色样品进行XRD(JEOL,XRD-7000S,Cu:15.405620nm)测试得到的结果.利用X射线衍射仪中的不同晶体的标准图样(AIN:No.65-0831)对比标定可知,此

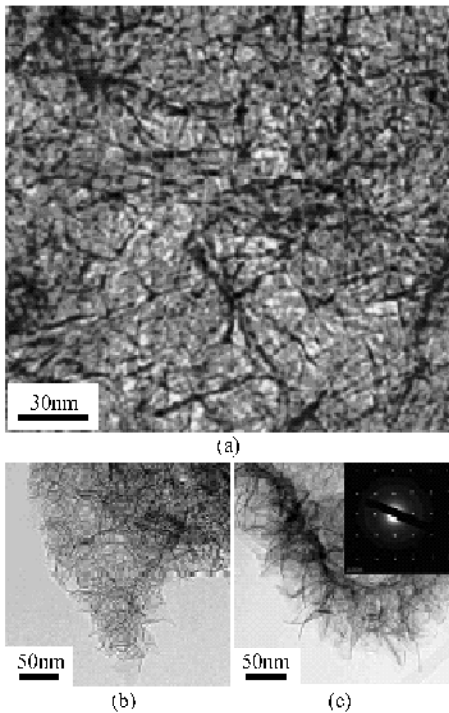


图1 利用高分辨电子显微镜(HRTEM)得到的六方单晶氮化铝(*h*-AlN)薄膜的形态全貌.插图(c)中AlN薄膜边缘选择区域电子衍射(ED)花样,表明此薄膜为六方单晶结构

Fig.1 HRTEM pictures of *h*-AlN films. The inset figure in (c) is selected area ED pattern, it indicating that the film is hexagonal aluminum nitride

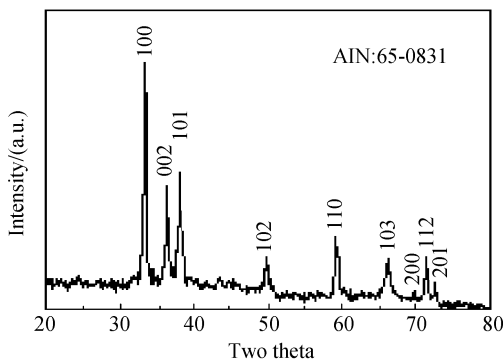


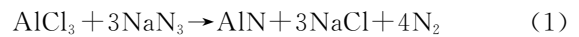
图2 氮化铝薄膜的X射线衍射(XRD)图样.被标定的衍射峰表明此氮化铝薄膜为六方结构,晶格常量为: $a=0.3109\text{ nm}$, $c=0.4979\text{ nm}$

Fig.2 The XRD pattern of AlN film, the demarcated peaks indicate that the sample is hexagonal aluminum nitride. The lattice constant is $a=0.3109\text{ nm}$ and $c=0.4979\text{ nm}$

样品为六方结构氮化铝,晶格常量为: $a=0.3109\text{ nm}$, $c=0.4979\text{ nm}$.

2.2 单晶 AlN 的形成

生长 *h*-AlN 薄膜的技术路线是基于 AlCl_3 与 NaN_3 发生复分解反应的原理,即按照“分解—再合成”的化学反应模式进行.由于反应室温度被控制在 450°C ,此温度已远高于 AlCl_3 的升华温度 (177.8°C) 和 NaN_3 的化学分解温度 (330°C) [11],而低于 NaCl 的熔点 (801°C) [11].又因为 AlN 和 NaCl 的结合能分别高于 AlCl_3 和 NaN_3 ,所以前者较后者稳定,反应过程一定是向着生成前者的方向进行.因此,此技术路线是完全可行的.其综合反应式如下



而 NaCl 在 450°C 时相对稳定,不再参与化学反应,在降温过程中结晶为微小的晶粒存在于反应物中,作为化学反应的副产品将在产品的处理中被过滤掉.

2.3 单晶 AlN 薄膜的生长机理

关于 *h*-AlN 的生长,到目前为止有气-固(VS)^[12]、液-固(LS)、气-液-固(VLS)^[13]等几种机理假设,认为可能是 VS 生长机理,这是因为当反应室温度达到 NaN_3 的分解温度 (330°C) 时,游离态的中性 N 原子和 Na 已经产生,反应就开始了.当反应室温度达到设定温度 450°C 时,在一定的时间内方程(1)的反应应该结束,生成的 AlN 和 NaCl 极可能以分子或分子团的形式弥漫在由 N_2 和 N 形成的高压气氛中,形成过饱和气体.而 AlN 分子在不同的晶核(凝聚中心)上沉积就会形成不同形态的 AlN 纳米材料,如薄膜、纳米线、纳米管等.

而催化剂二茂铁(dicyclopentadieny rion)是典型的夹心结构(sandwich structure)的金属 π 络合物,具有两种特殊的构象,即重叠式和交叉式,在 400°C 以上仍然稳定.在固态时,二茂铁中的两个茂环为交叉式构象,但在气相时其分子呈现重叠式构象,如图3.正是由于它的存在,为过饱和气体中的 AlN 分子或分子团提供了凝聚核,以类似于雪花形成的机理逐渐在附近的凝聚核上沉积.由热力学、

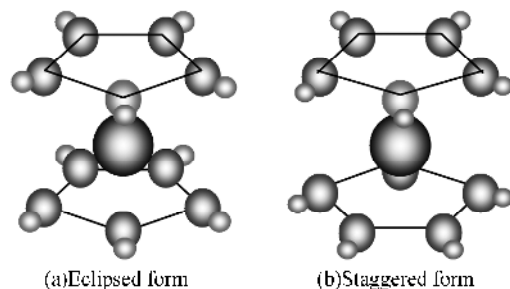


图3 二茂铁的两种结构示意图

Fig.3 Two structure form of dicyclopentadieny iron

统计物理学和材料物理知识可知, AlN 分子沿密排方向排列时的化学势最低, 是最稳定的排列方式. 因此, 在此后大约 20 h 左右的保温时间内, AlN 分子将按照择优原则在二茂铁的两个茂环所在平面的方向不断沉积, 从而形成了如图 1 的薄膜形态. 从图 1(b)、(c) 可以看出这种生长方向和生长机理, 犹如退潮时沙滩不断向外伸展一般.

3 AlN 薄膜材料的光致发光 (PL)

3.1 AlN 薄膜的 PL 谱

室温下光致发光实验采用 F900PS 光谱仪, 激光器峰值功率 58 mW, 脉宽 64 ps, 波长 372 nm. 图 4 是样品的光致发光 (PL) 谱, 入射光强度分别为光强调节旋钮视值: “9”、“11”、“13”、“15”和“17”. 实验发现, 同一样品不同激发光强下, 样品均有半高宽小于 5 nm、波长为 413 nm 出现, 且在该辐射峰的附近没有其它辐射峰存在, 如图 4, 其中插图中的数字表示入射激光束的相对强度. 结果显示, 辐射峰的强度随入射激光束强度增大而增大, 但峰值的位置没有任何变化, 且实验证明在入射激光束强度一定的情况下, 随着温度的升高该辐射峰的强度不断增大, 且有饱和的趋势, 符合杂质发光的特征, 如表面吸附氧杂质等. 同时, 由 AlN 薄膜的 PL 谱可知辐射峰的半高宽小于 5 nm, 说明此可见光范围内的光致发光谱具有很好的单色性.

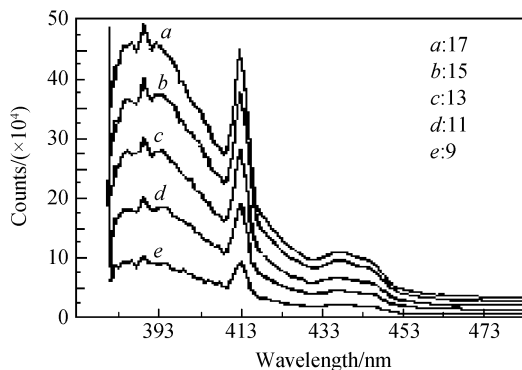


图 4 同一样品不同激发强度下的光致发光光谱
Fig. 4 PL spectrum of the same sample with different excitation intensities

3.2 AlN 薄膜的光致发光机理

通过 X 射线光电子谱 (XPS) 的定量分析可知, 在所制的样品中氮分子较铝分子数量比例略高, 这与 S. L. Yue^[14] 等人对 AlN 薄膜的测试结果相一致. 这一结果显示在本文的样品中 N_{Al} (氮替铝)、 V_{Al} (铝空位) 和 O_N (氧替氮) 等缺陷或准粒子在 AlN 薄膜的缺陷中占主导地位. 但计算机模拟计算结果表明, O_N 对六方单晶 AlN 的能带结构没有明显影响, 从而可以排除 413 nm 波长的辐射峰是由 O_N 引起

的可能性. 而 N_{Al} 和 V_{Al} 缺陷均对 AlN 的能带有明显的影响, 即在导带和价带内侧产生明显的次能级. 计算机模拟结果还显示, N_{Al} 、 V_{Al} 、 O_N 、AlN 等本征缺陷不可能引起 413 nm 波长的辐射, 因此也可以排除本征缺陷引起辐射的可能性. X 射线能谱仪测试结果显示样品表面确实存在吸附的氧杂质, 而光致发光谱的特点也符合杂质发光的特征, 由此可以肯定此辐射峰是由氧杂质 (而非氧本征缺陷) 引起的.

根据光致发光机理, 电子被激发后从价带跃迁到导带的不同能态上, 恢复热平衡后降落至导带底, 再由导带底落至价带以及一些缺陷能级上与空穴复合而导致发光. 由光致发光实验结果可知, 413 nm 辐射峰的位置不随入射光的激发强度变化, 因而排除了施主-受主对发光的可能性^[15-16]. 由此看来, 413 nm (3.00 eV) 辐射极有可能是导带电子降落到深受主 E_A 能级的跃迁发光, 如图 5. 辐射光子的能

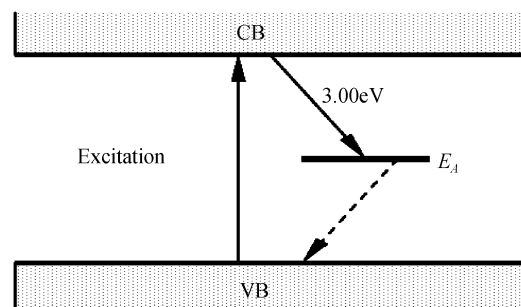


图 5 AlN 中 413 nm (3.00 eV) 辐射所用的能带模型
Fig. 5 Energy band diagram of the 413 nm (3.00 eV) emission of the AlN film

量与入射光子的能量及 AlN 能带中的导带、价带能级 E_V 和 E_A 的关系满足下列方程

$$E_V + h\nu = E_A + 3.00 \text{ eV} \quad (2)$$

且有能量为 $E_A - E_V$ 的声子参与. 同时, 由半高宽小于 5 nm 的对称性很好的尖锐的紫光辐射峰可以设想, 此杂质缺陷导致的深受主 E_A 能带一定很窄, 且没有能级分裂现象出现. 通过与其它样品的光致发光 (PL) 谱比较可以发现, 利用相同工艺流程制备的 AlN 纳米颗粒、纳米线等, 或者是利用化学气相沉积 (CVD) 方法在不同衬底上生长的 AlN 薄膜试样同样有 413 nm 波长的辐射峰出现, 说明 413 nm 波长的辐射峰与尺寸效应无关, 是 AlN 材料生长或合成中很难避免的一种“固有”属性.

4 结论

综上所述, 在较低的温度和十分廉价的设备条件下, 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, 成功地合成了六方单晶氮化铝薄膜. 这是继 2004 年 Wu. C. Z^[13] 人在类似条件下生长出纳米晶须之后首次报道六方

结构单晶氮化铝(*h*-AlN)薄膜的成功合成。更有意义的是利用该工艺流程制备的 AlN 材料均具有半高宽小于 5 nm(单色性很好)的尖锐紫光区域内的辐射峰,该辐射峰不是由氮化铝薄膜的本征缺陷引起的,表面氧杂质才是导致该辐射的根本原因。

参考文献

- [1] GOLDBERG Y. In properties of advanced semiconducting materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe[M]. New York: John Wiley & Sons, 2001:31-47.
- [2] ZHU Qi-feng, JIANG Wei-hua, KIYOSHI YATSUI. Numerical and experimental studies on synthesis of ultrafine nanosize powders of AlN by ion beam evaporation[J]. *J Appl Phys*, 1999, **86**(9):5279-5285.
- [3] LÜ Hui-min, CHEN Guang-de, YUAN Jin-she. The relation between the electrode shape and the sensitivity of photoconductive ultraviolet detectors [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(7):1053-1055.
吕惠民, 陈光德, 苑进社. 电极形状与紫外探测器灵敏度关系的研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(7):1053-1055.
- [4] LIU Nai-xin, WANG Huai-bing, LIU Jian-ping, *et al.* Growth of P-GaN at low temperature and its properties as light emitting diodes[J]. *Acta Phys Sin*, 2006, **55**(3):1424-1429.
刘乃鑫, 王怀兵, 刘建平, 等. P 型氮化镓的低温生长及发光二极管器件的研究[J]. 物理学报, 2006, **55**(3):1424-1429.
- [5] FUFYGIN V, SALLEY E, OSINSKY A, *et al.* Pyroelectric properties of AlN[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **77**(19):3075-3077.
- [6] DJURISIC A B, BUNDALESKI N K, LI E H. The design of reflective filters based on $Al_xGa_{1-x}N$ multilayers [J]. *Semicond Sci Technol*, 2001, **16**:91-97.
- [7] YU Mei-yan, HAO Xiao-peng, CUI De-liang, *et al.* Synthesis of aluminium nitride nanocrystals and their catalytic effect on the polymerization of benzene[J]. *Nanotechnology*, 2003, **14**(1):29-33.
- [8] LI H D, ZOU G T, WANG H, *et al.* Synthesis and infrared study of nanosized aluminum nitride powders prepared by direct current arc plasma[J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(44):8692-8695.
- [9] CONTURSI L, BRZZI G, BEGHELLI G. Process for preparing fine aluminum nitride powder from an inorganic flocculant[R]. Venice Porto Marghera EP0481563, Apr22, 1992.
- [10] MUNIR Z A, HOLT J B. The combustion synthesis of refractory nitrides[J]. *J Mater Sci*, 1987, **22**(4):710-714.
- [11] DEAN J A. (Ed.), *Lange's handbook of chemistry*[M]. 13 ed. . New York: Mc Graw-Hill, 1985.
- [12] FANG Kun, GAO Shan-min, QIU Hai-lin, *et al.* Synthesis of β -GaN nanocrystals with a cubic structure by gas-phase chemical reaction[J]. *Acta Phys Sin*, 2005, **54**(2):2267-2271.
方鲲, 高善民, 邱海林, 等. 立方相 β -GaN 纳米晶的气相化学反应制备研究[J]. 物理学报, 2005, **54**(2):2267-2271.
- [13] WU Chang-zhang, YANG Qing, HUANG Chao, *et al.* Facile solvent-free synthesis of pure-phased AlN nanowhiskers at a low temperature [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(10):3522-3528.
- [14] YUE S L, SHI C Y, LI J J, *et al.* Enhanced electron field emission oriented AlN films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**(9).
- [15] LÜ Hui-min, CHEN Guang-de, YUAN Jin-she. Relation between the electrode shape and the sensitivity of photoconductive ultraviolet detectors [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(7):1052-1055.
吕惠民, 陈光德, 苑进社. 紫外探测器电极形状与灵敏度的关系[J]. 光子学报, 2006, **35**(7):1052-1055.
- [16] LIU Xiao-yan, LÜ Hui-min. Study of the energy levels distributions in super lattice I in potential well and the regulation of the electronics jump [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(12):1930-1933.
刘小燕, 吕惠民. I 类超晶格势阱中能级分布与电子跃迁规律的研究. 光子学报. 2006, **35**(12):1930-1933.

Synthesis and Violet Luminescence Mechanism of Hexagonal Monocrystal Aluminum Nitride Films

LÜ Hui-min^{1,2}, CHEN Guang-de¹, YE Hong-gang¹, YAN Guo-jun¹

(1 Dept. of Applied Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2 Dept. of Applied Physics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Received date: 2006-06-08

Abstract A pure hexagonal aluminum nitride (*h*-AlN) film is synthesized through the direct reaction of AlCl₃ with NaN₃ in a non-solvent system at low temperatures of 450 °C for about 20 hours. The *h*-AlN film is characterized by the high-resolution transmission electron microscope, electron diffraction, and X-ray diffraction. The analysis shows that the film is of pure monocrystal hexagonal structure, PL spectra indicate that it has a relatively strong emission peak in visible region, centered at 413 nm, the full width at half maximum (FWHM) of the emission peak is 5nm. In addition, a possible growth and photoluminescence mechanism for *h*-AlN film is discussed.

Key words *h*-AlN film; PL; Dicyclopentadieny iron



LÜ Hui-min was born in Shaanxi Province, in China. He is a teacher of science school in Xi'an University of Technology, his main work is teaching some basic courses and specialized courses etc. His main research interests in the III-nitrides and the pressure sensor.