

AlN: Er 薄膜在不同退火温度下应力诱导的微观结构演变

阳明明^{1,2}, 莫亚娟³, 王晓丹³, 曾雄辉¹, 刘雪华¹,
黄俊¹, 张纪才¹, 王建峰¹, 徐科¹

(1. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;
3. 苏州科技学院物理科学与技术系, 苏州 215009)

摘 要: 以透射电镜中的弱束衍衬成像和高分辨相位衬度成像为主要表征手段, 辅以 X 射线衍射、拉曼光谱等测试方法, 对 AlN: Er 样品在退火过程中的微观结构演变过程进行了深入分析。在透射电镜观察下, Er 离子注入的 AlN 样品在退火前存在三个区域: 区域 I 为自表面以下约 30 nm 深度; 区域 II 为区域 I 以下约 50 nm 深度; 区域 III 为区域 II 以下的部分, 其中区域 II 为损伤最为严重的区域。在较低的温度(如 1025℃)退火后, 区域 I 消失; 但 1200℃退火后, 又重新可以观察到区域 I。结合 TEM、XRD 和 Raman 测试结果, 从损伤恢复和应力释放的角度对上述实验现象进行了理论解释: 由于 Er 离子半径和基体原子半径的差异, 在区域 II 中引入较大的应力; 在 1025℃退火时, 来自区域 II 的应力作用于区域 I, 导致区域 I 发生大的晶格扭曲, 和区域 II 合并, 用 TEM 观察不到; 在 1200℃退火时, 应力在表面释放, 区域 I 的晶格扭曲修复, 从而用 TEM 可重新观察到。

关 键 词: AlN: Er; 离子注入; 微观结构演变

中图分类号: O474 文献标识码: A

Stress Induced Microstructure Evolution of AlN: Er Film at Different Annealing Temperature

YANG Ming-Ming^{1,2}, MO Ya-Juan³, WANG Xiao-Dan³, ZENG Xiong-Hui¹, LIU Xue-Hua¹,
HUANG Jun¹, ZHANG Ji-Cai¹, WANG Jian-Feng¹, XU Ke¹

(1. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China; 2. Shanghai University School of Materials Science and Engineering, Shanghai 200444, China; 3. University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215009, China)

Abstract: The microstructure evolution of AlN: Er during thermal treatment was mainly characterized by weak beam diffraction-contrast imaging and high resolution phase-contrast imaging of the transmission electron microscopy (TEM), which was also supported by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Three regions could be observed in the TEM for the implanted samples. The region I is about 30 nm in depth below the surface, the region II is about 50 nm in depth under the region I and is the worst damaged area, and the region III is the area below the region II. At relatively low annealing temperature, such as 1025℃, the region I disappears. However, this area

收稿日期: 2015-08-25; 收到修改稿日期: 2015-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(61306004, 51002179, 11247023, 51272270, 61274127, 61474133); 江苏省自然科学基金(BK20130263, BK2012630); 国家基础研究计划 973 项目(2012CB619305); 中科院引进国外杰出技术人才项目; 苏州纳米科技协同创新中心资金

National Natural Science Foundation of China(61306004, 51002179, 11247023, 51272270, 61274127, 61474133); Natural Science Fund of Jiangsu Province(BK20130263, BK2012630); National Basic Research Program of China (973 Program) (2012CB619305); CAS Project of Introduction of Outstanding Technical Talent; Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology

作者简介: 阳明明(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: mmyang2014@sinano.ac.cn

通讯作者: 曾雄辉, 研究员. E-mail: xhzeng2007@sinano.ac.cn; kxu2006@sinano.ac.cn

can be observed again after annealing at 1200°C. Based on the results of XRD, Raman and TEM, the interesting experiment phenomenon are explained on the view of damage recovery and stress releasing. There is a large stress in the region II due to the large radius difference between Er ions and Ga ions. In the annealing process at 1025°C, the region I is affected by the stress from region II, the lattice distortion in region I is produced. Therefore, the region I is observed as region II under TEM observation. In the annealing process at 1200 °C, the stress in the region I is released from the surface, the lattice distortion is removed and the region I is observed again under TEM.

Key words: AlN: Er; ion implantation; microstructure evolution

稀土元素掺杂III-V族化合物半导体在LED、光学显示和光电器件领域有广阔的应用前景,其中禁带宽度为6.2 eV的氮化铝材料在掺杂领域有明显的优势:(1)作为最大宽禁带直接带隙的半导体,氮化铝能扩展短波长范围的发光;(2)稀土元素跃迁热淬灭效应较弱^[1]。由于稀土元素的4f层电子受到外层电子的保护,其发光几乎不受周围结构的影响,并且不同稀土元素4f电子结构不同,导致发光波长不同,其发光范围可以覆盖红外到紫外。

一般来说,可以采用离子注入、原位掺杂以及热扩散等方法来实现稀土元素掺杂半导体,其中热扩散由于固溶度的限制,其应用范围相对狭窄;与原位掺杂方式相比,离子注入可以控制掺杂离子数量及深度,但会造成晶格损伤,产生大量缺陷。研究表明,较低剂量稀土注入AlN、GaN材料时,缺陷以点缺陷和堆垛层错为主;随着注入剂量的升高,材料中层错密度较高的区域逐渐转变为非晶,非晶区域随着剂量的升高而逐渐向周围区域蔓延,非晶区域逐步扩大,最终使得AlN、GaN损伤区形成完全的非晶态^[2-4]。氮化镓与氮化铝在离子损伤的方式上类似,但由于氮化镓和氮化铝抗辐射性能的差异,使得在相同注入条件下会出现不同程度的晶体损伤情况,即在氮化镓已经出现微晶或非晶的注入条件下,氮化铝依旧保持层错的结构^[5]。对于稀土注入后的AlN、GaN一般需要经过退火处理,这一方面有助于晶格损伤的恢复,另一方面可以激活稀土发光中心。但已有的研究侧重于离子注入过程中晶格损伤的演变过程,而退火过程中的损伤恢复过程缺少详细研究。材料的性能和微观结构是紧密关联的,尤其对于Er离子注入的AlN而言,在退火前,其中的Er离子是不发光的,经一定温度退火后才会表现出发光特性^[6-8],但是退火过程中晶体微观结构如何变化,却少有报道。

本工作采用离子注入的方式得到不同注入剂量的AlN:Er,并对样品进行不同温度退火处理。利用XRD、Raman以及TEM表征离子注入引起的晶格损伤,并研究退火温度对晶格恢复的影响。

1 实验方法

采用氢化物气相外延(HVPE)的生长方法,在蓝宝石(0001)面上生长厚度约为200 nm的氮化铝薄膜,然后采用离子注入的方式在薄膜中注入稀土Er元素,离子注入能量为200 keV,注入方向偏离表面10°,注入剂量分别为 1×10^{13} 、 1×10^{14} 、 1×10^{15} 和 5×10^{15} at/cm²。所有离子注入样品在1000°C下氮气气氛中进行快速退火处理(RA)1 min;注入剂量为 1×10^{15} at/cm²的AlN:Er样品分别在950°C、1025°C、1100°C和1200°C下氮气气氛中退火1 h。采用LABRAM HR和T64000分光计测试样品的Raman谱,激发源为632.8 nm的氦氖激光器;采用D8 ADVANCE衍射仪测试样品的HRXRD图谱;采用Tecnai G2 F20 S-TWIN在200kV的加速电压下得到样品的TEM和HRTEM图像。

2 结果和讨论

2.1 Raman 测试分析

对于纤锌矿结构的AlN,在 $\bar{Z}(-,-)Z$ 配置下只能观察到 E_2 和 $A_1(\text{LO})$ 两种拉曼振动模式^[9]。图1

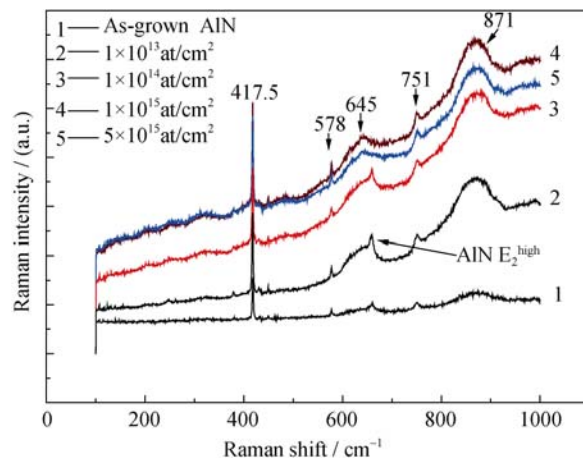


图1 不同Er注入剂量下AlN:Er样品的室温Raman谱图
Fig. 1 Raman spectra of AlN:Er with various Er concentrations at room temperature

显示了不同注入剂量样品的 Raman 谱, 其中峰位位于 417.5 、 578 、 645 、 751 和 871 cm^{-1} 的声子振动模均来自于蓝宝石衬底^[10]。对于未进行离子注入的 AlN 薄膜, 其 E_2^{high} 峰位于 660.23 cm^{-1} ; 当注入剂量为 $1 \times 10^{13}\text{ at/cm}^2$ 时, 峰位红移至 658.29 cm^{-1} ; 注入剂量为 $1 \times 10^{14}\text{ at/cm}^2$ 时, 峰位位于 659.56 cm^{-1} , E_2^{high} 峰相对于低剂量出现微小的蓝移; 当注入剂量达到 $1 \times 10^{15}\text{ at/cm}^2$ 时, E_2^{high} 峰消失。结果表明随着注入剂量的增加, 晶体质量退化的同时还伴随着薄膜内部

应力的变化。

图 2(a)为注入剂量为 $1 \times 10^{15}\text{ at/cm}^2$ 的 AlN: Er 经不同温度退火后的 Raman 谱, 从中可以发现, 经过退火处理后, E_2^{high} 峰重新出现, 表明晶体质量得到恢复。由于 E_2^{high} 峰位与应力大小相关^[11], 图 2(b)给出了注入剂量为 $1 \times 10^{15}\text{ at/cm}^2$ 样品 E_2^{high} 峰位随退火温度的变化。未进行离子注入的氮化铝由于晶格失配和热失配, 内部应力较大; 经过离子注入之后, 样品中产生大量缺陷成为应力释放中心, 使得

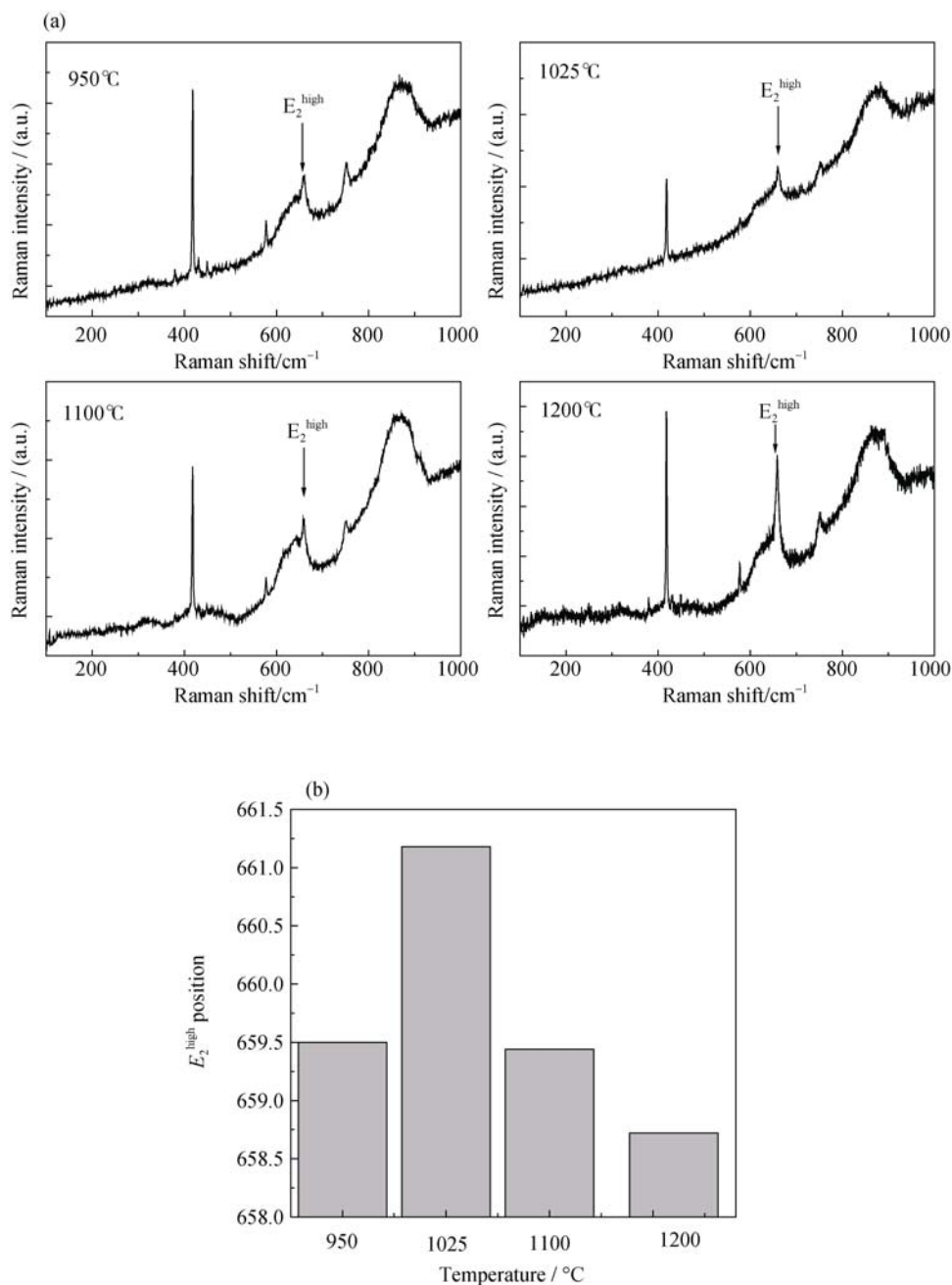


图 2 注入剂量为 $1 \times 10^{15}\text{ at/cm}^2$ 样品经不同温度退火后的 Raman 谱(a)和注入剂量为 $1 \times 10^{15}\text{ at/cm}^2$ 样品经不同退火温度后的 E_2^{high} 峰位(b)

Fig. 2 (a) Raman spectra after being annealed at different temperature with a fluence of $1 \times 10^{15}\text{ at/cm}^2$ and (b) E_2^{high} position of AlN with $1 \times 10^{15}\text{ at/cm}^2$ annealed at different temperatures

内部应力下降, 因此峰位发生红移; 而退火能有效消除离子注入产生的缺陷, 导致内部应力上升使得峰位发生蓝移, 但是在 1025℃ 退火之后峰位发生红移, 说明内部应力明显下降。

2.2 XRD 测试分析

图 3(a)显示了注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ 的样品退火前后的 HRXRD 谱, 从图中可以看出, 离子注入后, 氮化铝(0002)峰左侧存在两个新的峰位(A1、A2)。当样品经过 1100℃ 退火处理后, A2 峰消失, 说明该峰位来起源于晶格损伤, 在高温退火之后晶格损伤恢复, 导致 A2 消失; 同时, 氮化铝(0002)峰和 A1 均向大角度方向移动, 氮化铝(0002)峰位变化是内部应力变化的结果^[12], 而 A1 来自于 Er 的聚集层^[13]。

HRXRD 测试(0002)晶面峰位及 A1 随注入剂量和退火温度的变化如图 3(b)所示。由图 3(b)左图显示: 随着注入剂量升高, (0002)峰位和 A1 峰均向低角度方向移动, 而在最高注入剂量的条件下, 则向大角度方向移动, 可能是出现了明显的动力学退火过程^[14-15]。图 3(b)右图显示了不同退火温度下氮化铝(0002)晶面峰位和 A1 峰位的变化, 从图中可知, 在 1025℃ 之前随着退火温度的升高, 两者均向低角度方向移动, 表明 Er 聚集区域晶面间距增大, 即在较低温度退火过程中晶面扭曲加剧; 而在 1100℃ 退火后两者均向高角度方向移动, 表明 Er 聚集区域晶面间距有所下降, 即晶面扭曲程度下降。经过 1200℃ 退火后, (0002)峰位与未进行离子注入的氮化铝基本保持相同, 这说明在退火过程中存在晶格扭曲的累积和释放的过程, 而且该过程与退火温度相关。

2.3 TEM 测试表征结果

对于注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ 的 AlN: Er 样品, 未退火时结构上可分为三个区域, 区域 I 厚度约为 30 nm 左右, 区域 II 厚度约为 50 nm, 区域 III 是位于区域 II 下离子注入未达到的区域, 离子注入造成的晶格损伤主要集中在区域 II, 结构如图 4(a)所示。图 4(b)为该样品近表面区域的 HRTEM 图像, 在距离表面约 20 nm 处出现明显的晶格扭曲, 但并没有出现非晶结构。该样品经过 1025℃ 退火后, 部分区域结构(参见图 4(c)中的插图)与图 4(a)中的结构保持一致, 而部分区域中区域 I 消失(图 4(c))。近表面区域的 HRTEM 结果(图 4(d))显示, 经 1025℃ 退火, 位于样品表面以下约 15 nm 处存在严重的晶格扭曲。部分样品区域 I 消失, 这是由于经过 1025℃ 退火后, 区域 I 发生了严重的晶格畸变, 产生了明显的衍射衬度变化, 使得在弱束条件下与区域 II 表现一致。此外, 相对于未退火样品, 该区域明显的晶格扭曲并没有因为退火而恢复正常, 反而更靠近表面, 并且出现了明显的取向各异的莫尔条纹(白框所示), 这表明在 1025℃ 退火过程中, 区域 I 中晶格发生了更大程度的扭曲, 并且有向表面扩张的趋势。经过 1100℃ 退火之后, 其弱束像与图 4(c)类似, 不同之处在于整个样品区域 I 完全消失(这里没有显示), 晶格扭曲部分达到表面(图 4(e)), 但依旧存在取向各异的莫尔条纹, 表明该区域仍然存在很大的应力。从 HRTEM 结果中可以看出, 与未退火和 1025℃ 退火样品相比, 1100℃ 退火样品的近表面区域的晶格扭曲程度有所减小, 而该温度下的 Raman 测试结果也表明此时应力出现明显下降, 由此认为样品表

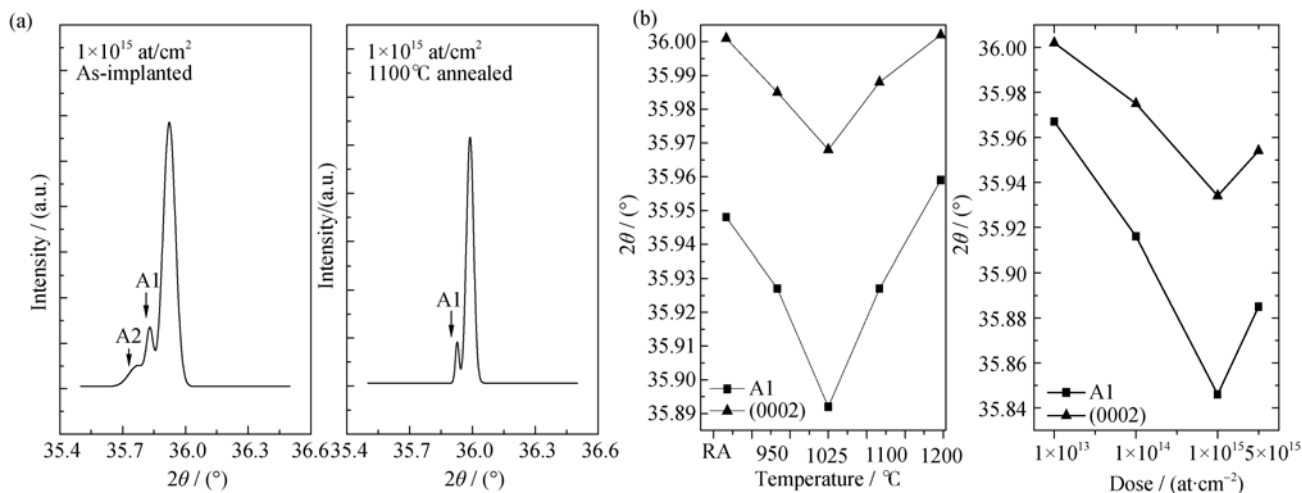


图 3 (a)注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ 的样品在 1100℃ 退火前后的 HRXRD 图谱; (b)不同的注入剂量以及退火温度下的 AlN(0002)晶面峰位以及 A1 的变化, RA 代表快速退火

Fig. 3 (a) HRXRD patterns of AlN with $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ before and after annealing at 1100℃ and (b) variation of AlN (0002) peak and A1 under different dose and annealing temperature. RA is short for rapid annealing

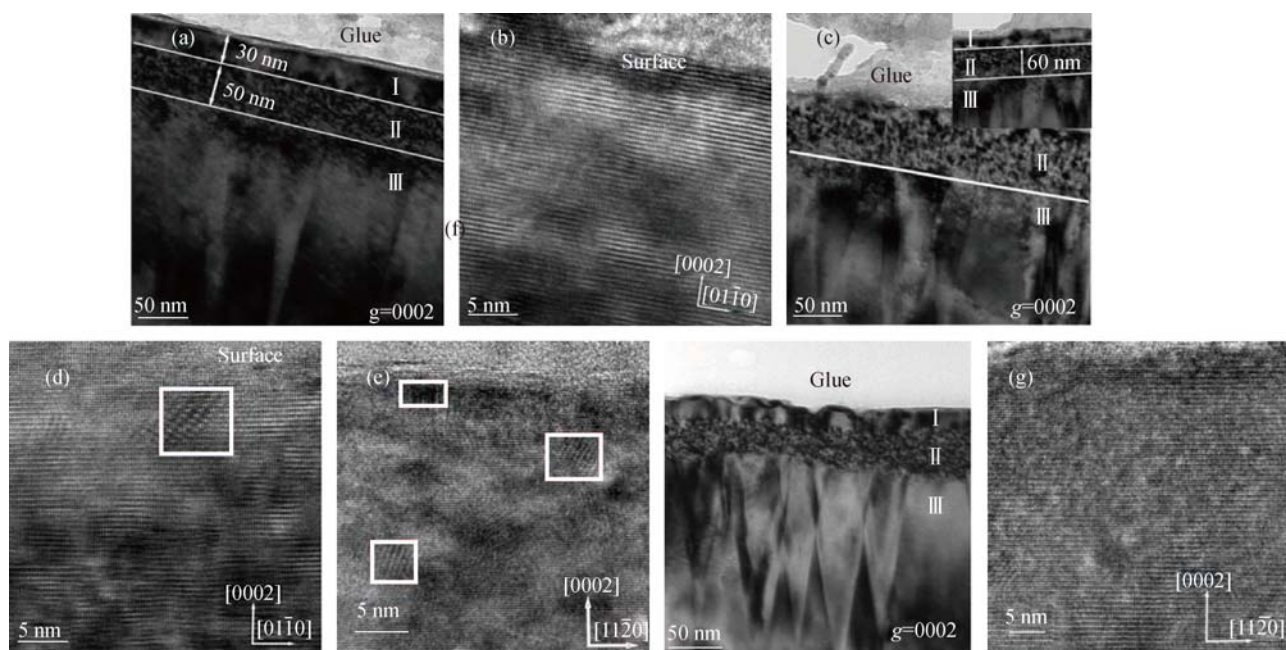


图4 注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ 的 AlN: Er 样品的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 4 TEM and HRTEM images of AlN: Er implanted with dosage of $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$

(a) Weak beam bright field image before anneal ($g=0002$); (b) HRTEM micrograph of region I in Fig.4(a); (c) Weak beam bright field image after annealed at 1025°C ($g=0002$); (d) HRTEM micrograph of the near surface area, the area inside the box for moiré fringe; (e) HRTEM micrograph of region I after annealed at 1100°C ($g=0002$), area inside the box for moiré fringe; (f) Weak beam bright field image after annealed at 1200°C under $g=0002$; (g) HRTEM micrograph of region I after annealed at 1200°C

面是释放应力的有效途径。 1200°C 退火之后的弱束像如图4(f)所示,可以看到三个明显的区域,近表面的 HRTEM 结果表明在该温度下退火之后,该区域的晶格扭曲完全恢复(图4(g)),表明在高温退火之后,近表面区域晶体得到明显的恢复。

2.4 结构演变过程

采用离子注入的方式进行掺杂时,晶体结构会被破坏,甚至会产生微晶或非晶,但随着离子注入剂量的增加,会使得样品局部区域由于温度升高达到退火的效果。图4(b)表明,当 Er 注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ 时,区域 I 依旧保持晶体结构。结合 XRD、Raman 以及 TEM 等测试结果可以认为晶格损伤过程如下:

(1) 注入剂量较低时,区域 II 中 Er 离子浓度逐渐升高导致该区域的压应力增大^[16],使得在区域 II 中晶体质量退化的同时晶面间距也会增大,这与 HRXRD 中 Al 峰位变化趋势(图3(b))和 Raman(图1)结果相符。离子注入会引入大量缺陷成为应力释放中心,所以在低剂量注入时, E_2^{high} 发生红移。随着注入剂量逐渐升高至 $1 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$ 时,离子注入引起的应力增加程度远远大于应力释放程度, E_2^{high} 出现蓝移。

(2) XRD 测试结果表明当注入剂量增加至 $5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ 时,出现晶面间距收缩的现象,可能是由于在高注入剂量下,引发了较为明显的动力学退火过程,使得晶格损伤得到部分恢复。

在退火过程中,区域 I 和区域 II 的晶格损伤都会得到一定程度恢复,但恢复的结果有差别。由于区域 II 本身存在大量的缺陷和与晶格尺寸相差较大的 Er 原子,退火过程中除了缺陷与缺陷相互作用外,还存在区域 II 特有的缺陷与 Er 原子、Er 原子与 Er 原子之间的相互作用。由于离子半径的差异会导致区域 II 的内部压应力增加,这就导致区域 II 对区域 I 也会有应力作用。因此,在退火过程中,区域 I 成为区域 II 的应力释放层,而这种应力释放的最终途径则是通过表面来实现的,过程如下:

(1) 当晶面扭曲未到达表面时,应力无法释放,来自于区域 II 的应力累积在区域 I 中,必然导致区域 I 内部晶面扭曲程度增加、晶面间距增大,使得在衍射成像中与区域 II 表现一致,同时区域 I 缩小。TEM 结果表明,经过 1025°C 下退火后,区域 I 缩小为表面以下 15 nm 。Raman 和 HRXRD 都证实了退火温度在 1025°C 时,晶格扭曲和应力达到最大,随着退火温度继续升高至 1100°C ,晶面扭曲部分达到表面,累积的应力在表面有所释放。

(2) 经过 1200°C 退火后,晶面扭曲完全到达表面,区域 I 中累积的应力通过表面完全得到释放,晶面扭曲得到恢复,使得在透射的弱束观察条件下区域 I 重新出现。HRTEM 结果表明,此时近表面区域几乎不存在应力场的分布,与该温度下的 Raman

结果一致。

3 结论

实验研究了 AlN: Er 薄膜样品在不同退火温度下微观结构的演变。Raman 和 XRD 测试结果表明, 晶格损伤程度随着注入剂量的增加逐渐增强, TEM 分析表明在距离表面约 30 nm 的深度, 形成了离子注入损伤的集中区域。但在注入剂量为 5×10^{15} at/cm² 时, 动力学退火使得晶体质量得到部分恢复, 使得 XRD 中的氮化铝(0002)晶面角度向大角度方向移动。在退火过程中, E_2^{high} 随退火温度的变化测试结果表明, 薄膜内部存在有应力的累积和释放过程。这是由于区域 II 内部注入原子(Er)与基体原子半径的差异会在该层内产生应力, 在退火过程中, 产生的应力会对临近的区域 I 存在应力作用, 使得区域 I 发生严重的晶面扭曲的同时累积应力。HRTEM 结果显示, 当晶面扭曲没有到达表面之前, 区域 I 累积应力, 近表面区域晶格扭曲程度增强, 此时区域 I 会在 TEM 的弱束条件下消失; 当晶面扭曲到达表面之后, 区域 I 中累积的应力能够在表面得到释放, 近表面区域晶格扭曲恢复, 区域 I 恢复可见。由此可见, 在离子注入过程中, 当注入的原子半径远大于基体的原子半径时, 退火在恢复晶格损伤的同时会在薄膜内部引入应力, 该应力会使得近表面区域发生严重的晶格扭曲, 该晶格扭曲最终在表面得到释放并恢复。

参考文献:

- [1] HÖMMERICH U, NYEIN E E, LEE D S, *et al.* Photoluminescence studies of rare earth (Er, Eu, Tm) in situ doped GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **105**(3): 91–96.
- [2] RUTERANA P, LACROIX B, LORENZ K, *et al.* A mechanism for damage formation in GaN during rare earth implantation at medium range energy and room temperature. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**(1): 013506.
- [3] WANG C M, JIANG W, WEBER W J. Defect clustering in GaN irradiated with O⁺ ions. *Journal of Materials Research*, 2002, **17**(11): 2945–2952.
- [4] LECLERC S, LACROIX B, DECLEMY A, *et al.* Mechanisms of damage formation in Eu-implanted AlN. *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**(7): 073525.
- [5] PIERRE RUTERANA, MARIE-PIERRE CHAUVANT, KATHARINA LORENZ. Mechanisms of damage formation during rare earth ion implantation in nitride semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, **52**(11): UNSP 11NH02.
- [6] SOARES M J, LEITÃO J P, SLIVA, *et al.* Structural and optical properties of Er implanted AlN thin films: green and infrared photoluminescence at room temperature. *Optical Materials*, 2011, **33**(7): 1055–1058.
- [7] LORENZ K E, ALVES T, MONTEIRO, *et al.* Optical doping of AlN by rare earth implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2006, **224**(1/2): 307–310.
- [8] LU F, RIZZI A, CARIUS R. Lattice disorder and photoluminescence of Er-implanted AlN crystalline films. *Chinese Physics Letter*, 2002, **19**(12): 1844–1847.
- [9] DAVYDOV V Y, AVERKIEV N S, GONCHARUK, *et al.* Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 1998, **82**(10): 5097–5102.
- [10] KUNERT H W, MACHATINE A G J, HOFFMANN A, *et al.* Phonons in sapphire Al₂O₃ substrate for ZnO and GaN. *Material Science and Engineering: C*, 2007, **27**(5-8): 1222–1226.
- [11] KALLEL T, DAMMAK M, WANG J. Raman characterization and stress analysis of AlN: Er³⁺ epilayers grown on sapphire and silicon substrates. *Materials Science and Engineering B*, 2014, **187**: 46–52.
- [12] DADWAL RU, SCHOLZ M, REICHE P, *et al.* Effect of implantation temperature on the blistering behavior of hydrogen implanted GaN. *Appl. Phys. A*, 2013, **112**(2): 451–456.
- [13] HUSNAIN G, YAO SHU-DE, ISHAQ AHMAD. Structural and magnetic impact of Cr⁺-implantation into GaN thin film. *Solid State Science*, 2012, **14**(6): 735–738.
- [14] KUCHEYEV S O, WILLIAMS J S, JAGADISH C, *et al.* Damage buildup in GaN under ion bombardment. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(11): 7510–7522.
- [15] KUCHEYEV S O, WILLIAMS J S, PEARTON S J. Ion implantation into GaN. *Materials Science and Engineering*, 2011, **33**(2/3): 51–107.
- [16] KATSIKINI M, PINAKIDOU F, VOURETZISA N, *et al.* NEXAFS and AFM characterization of Si implanted GaN. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, **200**: 120–125.