

文章编号: 0258-7025(2001)03-0272-03

# 用脉冲激光沉积方法制备氮化铝薄膜<sup>\*</sup>

凌浩<sup>1</sup> 施维<sup>1</sup> 孙剑<sup>1</sup> 应质峰<sup>1</sup> 吴嘉达<sup>1</sup> 李富铭<sup>1</sup> 王康林<sup>2</sup> 丁训民<sup>2</sup>

(复旦大学<sup>1</sup> 三束材料改性国家重点实验室<sup>2</sup>; 应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

**提要** 介绍了用脉冲激光沉积(PLD)方法制备 AlN 薄膜的工作,在 Si(100)衬底上得到了光滑平整、透明度高的 AlN 薄膜,由实验结果拟合得到能隙宽度为 5.7 eV。考察了衬底温度和退火温度的影响。

**关键词** 脉冲激光沉积,氮化铝,激光烧蚀

**中图分类号** O 484.1 **文献标识码** A

## Preparation of Aluminum Nitride Films Using Pulsed Laser Deposition

LING Hao<sup>1</sup> SHI Wei<sup>1</sup> SUN Jian<sup>1</sup> YING Zhi-feng<sup>1</sup>

WU Jia-da<sup>1</sup> LI Fu-ming<sup>1</sup> WANG Kang-lin<sup>2</sup> DING Xun-min<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, )  
(<sup>2</sup>National Key Laboratory of Applied Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** This paper describes the preparation of AlN films using pulsed laser deposition. Smooth and highly transparent AlN films were deposited on Si(100) substrates. The gap of the films was determined to be 5.7 eV. The effects of substrate temperature and annealing temperature were also examined.

**Key words** pulsed laser deposition, aluminum nitride, laser ablation

作为宽能隙直接能带结构半导体材料,AlN, GaN, InN 等 III 族氮化物由于其高效率可见和紫外光发射特性而在全色光器件方面具有很好的应用前景,近年来备受关注。其中,AlN 还具有高热导、高硬度以及良好的介电性质、声学性质和化学稳定性,可望在短波光发射和光探测、表面声学、压电器件等光电子和微电子器件方面得到广泛应用<sup>[1]</sup>。目前,制备 AlN 薄膜方法主要有反应溅射、分子束外延、化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、金属有机化学气相沉积、脉冲激光沉积(PLD)等。多数制备方法要求较高的衬底温度(800~1500℃)。集成微电子和光电子器件的制作,需要在低温条件下进行膜层制备,以避免对衬底材料的热损伤,降低器件的性能。在低温成膜方面,PLD 方法具有一定的优越性。PLD 属于非平衡成膜方法,脉冲激光对靶材料的烧蚀形成局部高温等离子体,烧蚀产物具有较高

的动能和位能,引发的物理和化学过程有可能降低对衬底温度的要求<sup>[2]</sup>。

我们采用脉冲激光沉积方法开展了 AlN 薄膜的制备工作,以多种手段对膜层的形貌、成分和结构进行了观察、分析和表征,并观察了衬底温度和退火温度的影响。

### 1 薄膜淀积和膜层表征

AlN 薄膜的淀积在 PLD-450 型脉冲激光淀积系统上进行。原材料是烧结 AlN 固体靶,置于转动靶台上。衬底为表面抛光的 Si(100)片,电阻率为 5 Ω·cm,经化学清洗去除表面杂质和自然氧化层后,放入成膜室。衬底与靶面平行放置,间距约为 6.5 cm。系统真空抽至优于 5 × 10<sup>-4</sup> Pa 后,用聚焦的脉冲激光束通过成膜室的光学窗,与靶面成 45°的方向烧蚀 AlN 靶。激光采用 YG661-10 型 Nd:YAG 激光器输出的倍频光,波长 532 nm,脉宽 5 ns,频率 10 Hz。可以旋转衬底获得均匀的膜层,也可对衬底加温,成膜时间通常控制在一小时。为了对膜层进行从紫外到近红外波段的光学表征,还以相同的条件在石英衬

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(69878004)和上海市科技发展基金(98JC14011)资助项目。

收稿日期:1999-10-08;收到修改稿日期:2000-01-31

底上沉积了薄膜。

用 NANO VIEW- II 型扫描探针显微镜的原子力显微 (AFM) 功能对薄膜进行了表面形貌观察。膜层的成分在 9SDH2 串列加速器上用高能离子卢瑟福背散射 (RBS) 方法分析, 能量为 2 MeV 的  $^4\text{He}^+$  离子束垂直于膜面入射, 在  $165^\circ$  方向以  $\text{Si}(\text{Au})$  面垒型半导体探测器接受散射离子。用 ADES400 角分辨电子能谱仪对样品作 X 光电子谱 (XPS) 分析, 激发源为  $\text{AlK}_\alpha$  线, 能量为 1486.6 eV。用 Nicolet Magna IR-550 II 型傅里叶变换光谱仪测量膜层的红外光谱 (FTIR), 以确定样品中的红外激活模。还用 Shimadzu UV-3101PC 分光光度计测量了样品紫外至近红外波段的透射特性。

## 2 结果和讨论

AFM 对薄膜表面的形貌观察显示, 表面的起伏很小, 平整度非常高, 最大垂直落差小于 2 nm, 局部范围垂直落差小于 0.25 nm。图 1 为典型的表面形貌三维显示图。图中  $X \times Y$  为  $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$  扫描区。Z 方向表示表面起伏, 其比例已在计算机上放大。

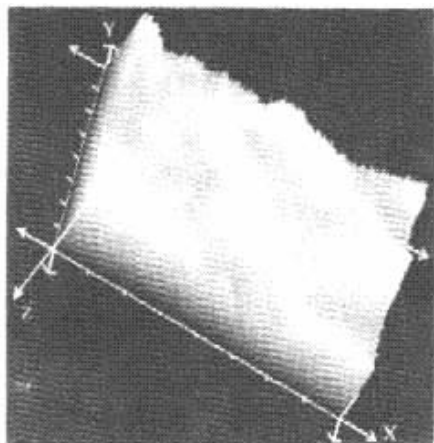


图 1 AlN 薄膜的 AFM 表面形貌

Fig.1 AFM picture of the surface morphology of AlN film

室温下沉积的薄膜的 RBS 谱如图 2 所示。图中位于 288 道的尖峰是来自膜层中的 Al 信号和衬底表面 Si 信号的叠加结果, 可以看到在来自衬底的 Si 信号平台上有明显的 N 信号峰, 表明膜层主要由氮和铝组成。RBS 谱上还出现 O 的信号, 意味着膜层中含有氧杂质。

XPS 分析证实了氮化铝的形成。薄膜表面  $\text{Al}(2p)$  和  $\text{N}(1s)$  能级的 XPS 谱示于图 3, 经解谱都

分解为两个峰。其中, 图 3(a) 中位于 74.0 eV 的峰来自结合成氮化铝的  $\text{Al}(2p)$  XPS 信号, 图 3(b) 中 397.5 eV 峰为 Al—N 键中的  $\text{N}(1s)$  XPS 信号, 说明膜层中大部分氮和铝已结合形成了氮化铝<sup>[3,4]</sup>。同时, 还探测到氧的 XPS 信号, 表明样品中确实存在氧杂质, 与 RBS 分析相符。图 3(a) 中的 75.4 eV 峰正是氧化成 Al—O 键的  $\text{Al}(2p)$  XPS 信号<sup>[5]</sup>。

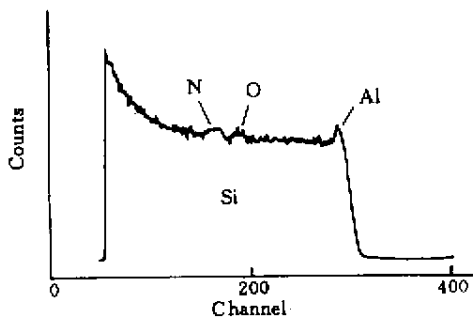


图 2 AlN 薄膜的 RBS 谱

Fig.2 RBS spectrum of AlN film

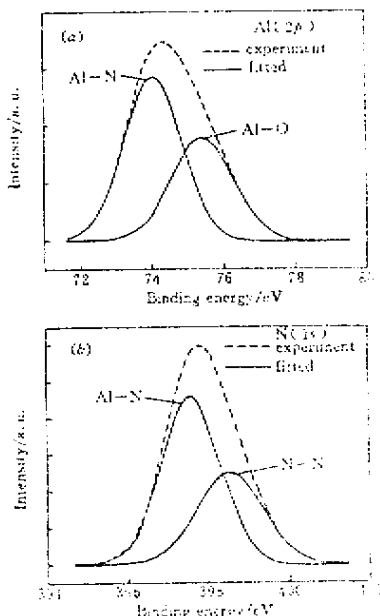


图 3 AlN 薄膜表面的  $\text{Al}(2p)$  能级 (a) 和  $\text{N}(1s)$  能级 (b) 的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of  $\text{Al}(2p)$  level (a) and  $\text{N}(1s)$  level (b) taken from the AlN film surface

由 FTIR 测试, 室温和  $500^\circ\text{C}$  衬底温度下沉积的薄膜的红外透射谱分别如图 4(a) 和 (b) 所示, 在  $665 \text{ cm}^{-1}$  波数附近都有一个很强的吸收峰, 此峰为 AlN 的红外特征峰, 对应于 AlN 的横向光学声子模吸收<sup>[6]</sup>, 再次证实了 AlN 的存在。同时可以看出, 加热衬底上沉积的薄膜其吸收峰比较窄, 表明其结晶

状态较好。尽管激光烧蚀产物具有较大的能量,用 PLD 方法可以进行薄膜的低温沉积,但对衬底适当加温有利于成膜颗粒在衬底上迁移,到达合适的位置和状态,凝聚、成核、生长成较高质量的膜层。

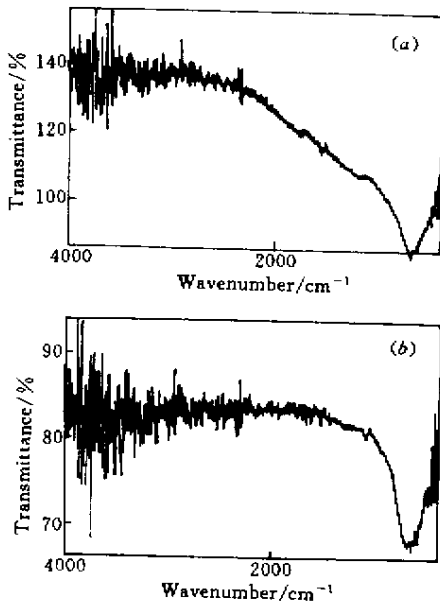


图 4 在室温 (a) 和 500°C 温度 (b) 沉积的 AlN 薄膜的红外透射谱

Fig.4 IR transmission spectra of AlN films deposited at room temperature (a) and 500°C (b)

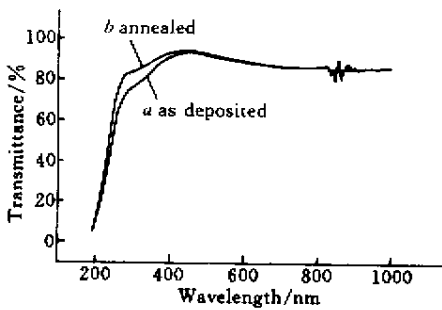


图 5 AlN 薄膜紫外至近红外波段透射谱

Fig.5 UV-near IR transmission spectra of AlN film

图 5 中 a 为室温条件下沉积在石英衬底上薄膜的紫外至近红外波段的透射谱。在可见至近红外波段,薄膜呈现出很好的透明性,透射率在 80% 以上。在 200 nm 附近出现很陡的吸收边,说明制得的氮化铝能隙约为 6 eV。由直接能隙的光吸收系数与光子能量的关系  $\alpha^2 \propto (h\nu - E_g)$  拟合得到能隙  $E_g = 5.7$  eV 与文献 7 相近。

对样品进行了 400°C 退火处理,得到的透射谱示于图 5 b。比较可知,能隙宽度和可见至近红外波段的透射率没什么变化,但紫外波段透射率有较大

提高(约 8%),且吸收边更陡。因此,退火处理可改善薄膜的结晶状态,提高紫外波段的光学性能。

得到的薄膜中含有氧杂质,其来源有两种可能:一是成膜腔本底真空中残余的氧,其二是靶材料表面的氧化层。强激光对 AlN 靶作用,一方面使靶表面烧蚀,同时在靶表面形成富铝的表面层<sup>[8]</sup>。富铝的表面层在大气中极易氧化。我们在每次薄膜沉积前,AlN 靶都曾暴露大气。因此用以薄膜沉积的原材料表面实际上已是含氧杂质的 AlN 层。脉冲激光对 AlN 靶的烧蚀,烧蚀产物中有部分 AlN 分解成铝和氮<sup>[8]</sup>,这部分铝在向衬底输运及在衬底成膜时可能与腔内残余的氧结合。因此,要减少膜层中氧杂质的引入,应采取以下措施:提高成膜腔的本底真空度;向腔内适当充入氮气,在一定的氮气氛中进行薄膜沉积;每次成膜前都对靶面进行处理,去除表面氧化层。

### 3 结 论

利用脉冲激光沉积方法,于低温条件下在 Si (100) 衬底上沉积了光滑、透明的 AlN 薄膜。膜层的结晶状况与衬底温度有关,适当的退火处理能改善薄膜的光学性能,提高薄膜紫外波段的透射率。

### 参 考 文 献

1. S. Strite, H. Morkoc. GaN, AlN and InN: A review. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**(4):1237~1266
2. B. D. Chrisey, G. K. Bubler. Pulsed Laser deposition of Thin Films. New York: John Wiley and Sons Inc, 1994. 1~166
3. J. A. Taylor, J. W. Rabalais. Reaction of  $N_2^+$  beams with aluminum surfaces. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(4):1735~1745
4. M. Ishihara, H. Yumoto, T. Tsuchiya *et al.*. Effect of bias voltage on AlN thin films prepared by electron shower method. *Thin Solid Films*, 1996, **281-282**:321~323
5. B. Liu, B. Y. Jiang, Y. Fu *et al.*. Alumina, aluminium nitride and aluminium composite coating on 0.45% C steel by using plasma source ion implantation and deposition (PSII&D) system. *Thin Solid Films*, 1999, **349**:110~114
6. J. Huang, L. Wang, Q. Shen *et al.*. Preparation of AlN thin films by nitridation of Al-coated Si substrate. *Thin Solid Films*, 1999, **340**:137~139
7. D. M. Hoffman, S. P. Rangarajan, S. D. Athavale *et al.*. Chemical vapor deposition of aluminum and gallium nitride thin films from metalorganic precursors. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1996, **A14**(2):306~311
8. J. Lump, S. D. Allen. Excimer laser ablation of aluminum nitride. *J. Mater. Res.*, 1997, **11**(1):218~225