

# 氮化铝薄膜的红外吸收光谱和 喇曼光谱的研究

刘付德

(西安交通大学)

梁子南

(电子科技大学无线电技术系, 成都)

## 提 要

本文报道用直流平面磁控溅射法在 Si 片上生长 *c* 轴高度择优取向 AlN 薄膜的光学特性。俄歇谱分析表明薄膜是高纯的。从红外吸收光谱上分析获得晶格振动纵、横模的频率分别为  $2.5 \times 10^{13}$  Hz 和  $1.8 \times 10^{13}$  Hz。从喇曼光谱上分析获得 AlN 薄膜的光学声子频率为 297、512、607、656、832  $\text{cm}^{-1}$ 。与几种已知的纤锌矿结构二元化合物的声子频率模式类比获得了 AlN 的光学声子模式。进一步分析表明 AlN 是一种静电力大于原子间各向异性力的晶体, 且声子的最高频率与  $r^{-3/2} N^{-1/2}$  成正比。

关键词: 氮化铝薄膜, 红外吸收光谱, 喇曼光谱。

## 一、引 言

氮化铝(AlN)是一种 III-V 族化合物, 属于纤锌矿结构, 晶体点群为  $6\text{mm}$ 。它具有较大的禁带宽度(6 eV)<sup>[1]</sup>, 是一种很有前途的大功率紫外光器件材料<sup>[2]</sup>。作微波声换能器材料已显示出它的应用前景<sup>[3, 4]</sup>。然而, 相对于其它纤锌矿结构化合物(如氧化锌)对 AlN 物理性质的了解还很少。至今, 据我们所知只报道过它的光吸收性能<sup>[5, 6]</sup>, 而它的红外吸收谱和喇曼光谱分析还没有报道。在所有 20 种具有纤锌矿结构的  $A^N B^{3-N}$  型四面体配位二元化合物中<sup>[6]</sup>, 只报道过氧化铍(BeO)、氮化镓(GaN)、氧化锌(ZnO)、硫化锌(ZnS)、硫化镉(CdS)<sup>[7, 8]</sup>和硒化镉(CdSe)<sup>[9]</sup>的喇曼光谱。用红外吸收谱和喇曼光谱相结合进行分析就更少了<sup>[9]</sup>。

本文分析由直流平面磁控溅射法在硅片上低温生长的 *c* 轴高度择优取向 AlN 薄膜的光学性能。先用 X-射线衍射分析所生长薄膜的结构, 并用俄歇谱分析其成分, 最后用红外吸收光谱和喇曼光谱分析 AlN 薄膜的光学声子并研究这些声子的模式。

## 二、AlN 薄膜的制造

本文采用直流平面磁控溅射法在硅片上制备 *c* 轴择优取向的 AlN 薄膜。具体的方法是用高纯铝(99.999%)作靶、高纯氮气作溅射和反应气体, 制膜时先将背景气压抽至

$10^{-6}$ Torr 后充氮气至  $10^{-2}$ Torr, 然后加直流电压使真空室内的气体发生辉光放电, 由此产生的高能离子撞击铝靶, 而在基片上逐渐形成 AlN 薄膜。在制膜前, 基片是用有机溶剂和去离子水清洗的。通过大量的实验得出  $c$  轴高度择优取向 AlN 薄膜的最佳生长条件如下: 基片温度为  $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ ; 靶-基片距离为  $35\sim 45\text{ mm}$ ; 氮气压力为  $3\times 10^{-3}\sim 3\times 10^{-2}$ Torr; 溅射电压为  $320\sim 400\text{ V}$ ; 溅射电流为  $350\sim 500\text{ mA}$ ; 在这些条件下, 淀积速率为  $0.3\sim 0.6\ \mu\text{m/h}$ 。用于本文分析的 AlN 薄膜厚度为  $5\ \mu\text{m}$ 。

### 三、实验结果和讨论

#### 1. 结构分析

在硅片上生长的 AlN 薄膜, 经  $\text{CuK}\alpha$  X-射线衍射分析获得衍射谱如图 1 所示(扣除了由基片产生的衍射峰)。由图可知, 仅在  $2\theta=36.08^{\circ}$  处谱线出现一强衍射峰, 此峰对应于 AlN 薄膜的(002)面, 说明 AlN 薄膜微晶的  $c$  轴垂直于基片表面, 是  $c$  轴高度择优取向的。根据式<sup>[10]</sup>

$$\bar{D} = \frac{K\lambda}{B_0 \cos \theta}$$

得知 AlN 薄膜中微晶晶粒的平均粒度  $\bar{D}$  为  $270\ \text{\AA}$ , 式中常数  $K=0.94$ ,  $\lambda$  为 X-射线的波长,  $\theta$  为衍射布拉格角,  $B_0$  为衍射图形的半高度宽度(弧度)。

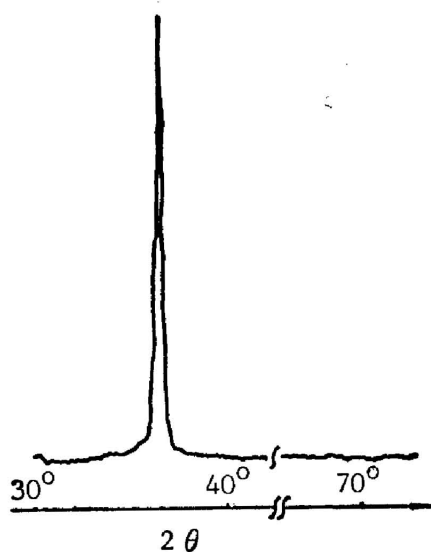


Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of AlN thin film grown on Si

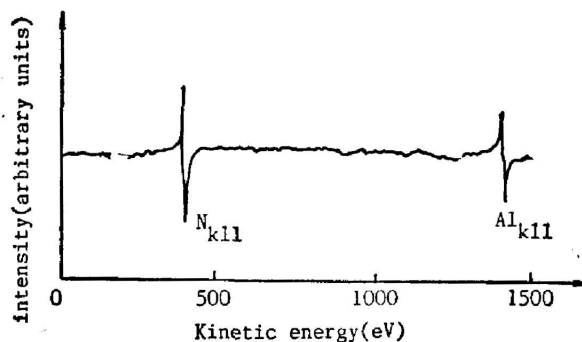


Fig. 2 Auger spectrum of thin film (etched for 5 minute)

#### 2. 成分分析

由俄歇能谱仪测出的 AlN 薄膜俄歇谱如图 2 所示。由图知, 除氮和铝元素的特征峰外, 没有其它元素的特征峰, 表明膜中杂质成分含量低于俄歇谱检测的限度, 制得的 AlN 薄膜纯度较高。由图求得的氮化铝化学成分为  $\text{Al}_{0.97}\text{N}_{1.08}$ 。

#### 3. 红外吸收分析

在硅片上生长的  $c$  轴高度择优取向 AlN 薄膜, 测得其红外吸收光谱如图 3 所示。由图可见在波数为  $596\sim 839\text{ cm}^{-1}$  的范围内, AlN 薄膜对红外光有强烈的吸收, 由此可获得它的

晶格振动纵横、光模的频率分别为  $2.5 \times 10^{13}$  Hz 和  $1.8 \times 10^{13}$  Hz。根据方程<sup>[11]</sup>

$$\frac{\epsilon_{1s}}{\epsilon_{1\infty}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$

获得 AlN 薄膜的静态介电系数为 8.7。式中  $\epsilon_{1\infty} = n^2$ ,  $n$  为折射率(取  $n=2.1$ )<sup>[1,2]</sup>。这个结果与实验值  $\epsilon_{1s} = 8 \sim 9$ <sup>[13]</sup> 相符。

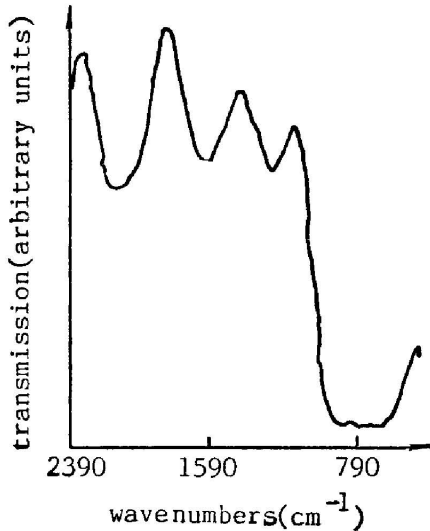


Fig. 3 The infrared absorption spectrum of AlN thin film

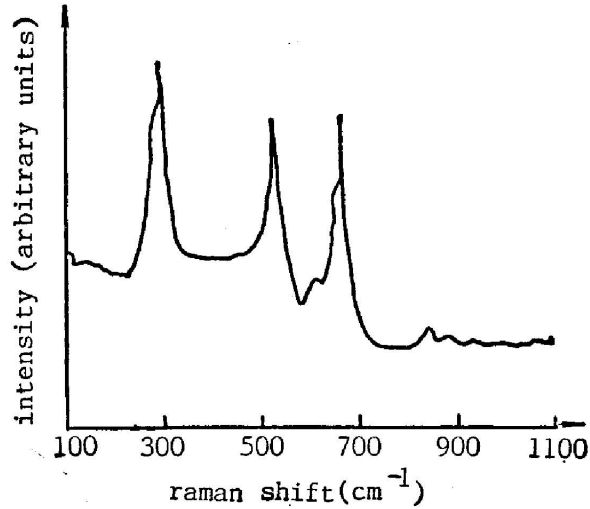


Fig. 4 The Raman spectrum of AlN thin film

#### 4. 喇曼光谱分析

喇曼光谱可以给出声子频率的信息。室温下测得硅片上生长  $c$  轴高度择优取向 AlN 薄膜的喇曼光谱如图 4 所示。由图知, 在喇曼位移为 297、512、607、656、832  $\text{cm}^{-1}$  处出现峰值。以下将进一步研究这些声子的模式。

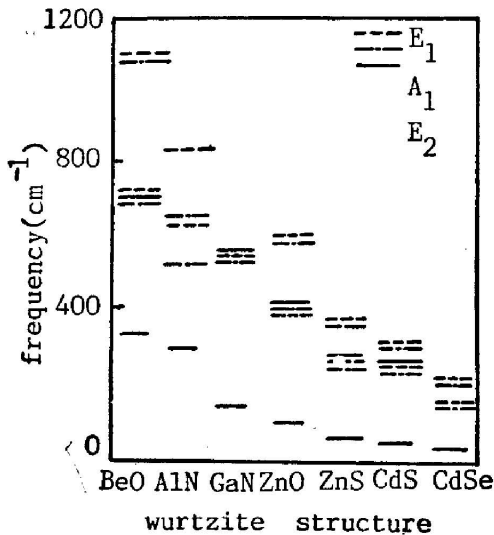


Fig. 5 The phonon distribution of binary compound of wurtzite structure

属于纤锌矿结构四面体配位的二元化合物 AlN, 每个原胞含有 4 个原子, 因而将有 12 个声子分支, 其中 9 个光学支和 3 个声学支。由群论可知, 在布里渊区中心附近, 有一个  $A_1$  分支、一个双重简并的  $E_1$  分支、两个双重简并的  $E_2$  分支以及两个  $B$  分支, 即  $\Gamma$  点的表达式可简化为<sup>[14]</sup>

$$\Gamma = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B,$$

其中  $A_1$  和  $E_1$  分量既是喇曼活性又是红外活性的,  $E_2$  仅是喇曼活性的, 而  $B$  是非活性的。在群论中除不考虑宏观电场与红外活性纵光模的关系外, 人们预期在喇曼谱上 AlN 应出现四个声子。事实上<sup>[7,15]</sup>,  $A_1$  和  $E_1$  模式各自分裂成  $LO$  和  $TO$  分量, 因而应给出全部六个喇曼声子(在单轴晶体中, 这些异常声子与角度有关)。因此, 可能会出

现有准横向和准纵向模式。而  $E_1$  分量的  $LO-TO$  模式可以从红外吸收光谱上获得。从图 3 并结合图 4 可以确定  $E_1(LO)$  和  $E_1(TO)$  模式的声子频率分别为  $832\text{cm}^{-1}$  和  $607\text{cm}^{-1}$ 。

图 5 标出了其它几种纤锌矿结构二元化合物  $\text{BeO}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$  和  $\text{CdSe}$  的声子频率和它们的模式。根据这类纤锌矿结构化合物物性的相似性, 初步确定  $\text{AlN}$  声子的模式如图 5 所示。首先说明这个标识是合理的。在所考虑的材料中, 最高频率的声子是  $E_1$  模的,  $\text{AlN}$  亦如此, 这可以从红外吸收谱上获得的晶格纵振动模频率的数据上得到说明,  $832\text{cm}^{-1}$  频率的喇曼声子就是这个  $E_1$  模。同样地, 从红外吸收光谱获得的晶格横振动模频率的数据也说明  $607\text{cm}^{-1}$  频率的喇曼声子亦属于  $E_1$  模。从其它纤锌矿结构的最低频率声子模式上可推知,  $\text{AlN}$  的最低频率声子也是  $E_2$  模, 即对应于喇曼谱上的  $297\text{cm}^{-1}$  频率声子。剩余频率为  $512\text{cm}^{-1}$  和  $656\text{cm}^{-1}$  的声子分别为  $A_1(TO)$  和  $A_1(LO)$  模了。据此, 我们将  $\text{AlN}$  的五个声子模式列于表 1。

Table 1

frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	mode
297	$E_2$
512	$A_1(TO)$
607	$E_1(TO)$
656	$A_1(LO)$
832	$E_1(LO)$

单轴晶体可分成两类<sup>[7,15]</sup>: 第一类是静电力大于原子间各向异性力的晶体, 另一类是原子间的短程力远大于静电力的晶体。对于第一类晶体, 满足

$$|\omega_{LO}^{\parallel} - \omega_{TO}^{\parallel}| \text{ 和 } |\omega_{LO}^{\perp} - \omega_{TO}^{\perp}| > |\omega_{LO}^{\parallel} - \omega_{LO}^{\perp}| \text{ 和 } |\omega_{TO}^{\parallel} - \omega_{TO}^{\perp}|$$

的关系, 其中 ( $\parallel$ ) 表示极化平行于光轴 ( $A_1$ ) 的声子, 而 ( $\perp$ ) 表示极化垂直于光轴 ( $E_1$ ) 的声子。而在另一类晶体中则满足

$$|\omega_{LO}^{\parallel} - \omega_{LO}^{\perp}| \text{ 和 } |\omega_{TO}^{\parallel} - \omega_{TO}^{\perp}| > |\omega_{LO}^{\parallel} - \omega_{TO}^{\parallel}| \text{ 和 } |\omega_{LO}^{\perp} - \omega_{TO}^{\perp}|$$

的关系。从表 1 中, 可以得到  $\omega_{LO}^{\parallel} - \omega_{TO}^{\parallel} = 144\text{cm}^{-1}$ ;  $\omega_{LO}^{\perp} - \omega_{TO}^{\perp} = 225\text{cm}^{-1}$ ;  $\omega_{LO}^{\parallel} - \omega_{LO}^{\perp} = 176\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_{TO}^{\parallel} - \omega_{TO}^{\perp} = 95\text{cm}^{-1}$ 。由此看来  $\text{AlN}$  较接近于第一类晶体, 但不如  $\text{BeO}$ 、 $\text{ZnO}$  和  $\text{ZnS}$  这些材料明显。

黄铜矿结构中其声子频率与质量的平方根成反比<sup>[16]</sup>, 纤锌矿结构中声子的频率分析似乎也该遵从这个规律。Martin 指出<sup>[17]</sup>, 回复力主要来

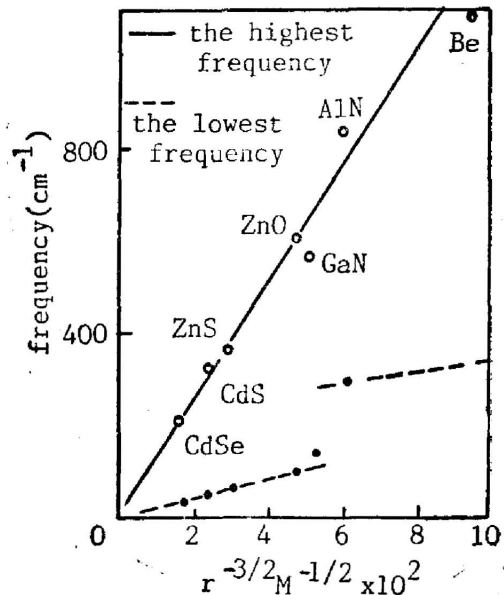


Fig. 6 The relation of the highest and the lowest phonons frequencies with  $r^{-3/2}M^{-1/2}$  in wurtzite structure

源于静电力的晶体,其声子频率应与原子间距  $r$  的  $3/2$  次方成反比,这曾用于闪锌矿结构。从纤锌矿与闪锌矿结构的相似性,可以设想这种比例关系也适用于纤锌矿结构。因为如仅考虑最近邻原子,两种结构是无差别的,差别在于第三近邻原子及以后原子的相对位置。因此,设想了纤锌矿结构二元化合物声子的最高频率和最低频率与  $r^{-\frac{3}{2}}M^{-\frac{1}{2}}$  成正比,其中  $M$  是分子的折合质量。图 6 画出了几种化合物的这种关系,AlN 的晶格常数取自资料[18],其余的取自资料[6]。正如预期的那样,最高声子频率与  $r^{-\frac{3}{2}}M^{-\frac{1}{2}}$  成线性关系,而最低声子频率与  $r^{-\frac{3}{2}}M^{-\frac{1}{2}}$  的关系出现间断现象,这可能是由于最低频率声子受 LO-TO 的相互作用以及不稳定相的影响。

图 4 中实测得五个声子,与理论预期存在六个声子不相符,这可能是由于 AlN 与 Si 基片的界面干扰了极化声子的测量引起的。

#### 四、结 论

本文研究了用直流平面磁控溅射法在 Si 基片上生长  $c$  轴择优取向 AlN 薄膜的光学性能。从红外吸收光谱上获得其晶格振动纵、横模频率分别为  $2.5 \times 10^{13}$  Hz 和  $1.8 \times 10^{13}$  Hz,与拉曼光谱相结合分析确定了 AlN 的  $E_1(LO)$  和  $E_1(TO)$  模声子的频率为  $832 \text{ cm}^{-1}$  和  $607 \text{ cm}^{-1}$ 。与其它几种已知纤锌矿结构二元化合物的声子模式类比确定了 AlN 的  $E_2$ 、 $A_1(TO)$  和  $A_1(LO)$  模声子的频率分别为  $297 \text{ cm}^{-1}$ 、 $512 \text{ cm}^{-1}$ 、 $656 \text{ cm}^{-1}$ ,并从这些模式确定了 AlN 是一种静电力大于原子间各向异性力的晶体。分析表明 AlN 等几种纤锌矿结构化合物声子的最高频率与  $r^{-\frac{3}{2}}M^{-\frac{1}{2}}$  成线性关系。然而声子的最低频率并不遵从这种关系,这可能是由于临界条件下产生软模导致某些纤锌矿结构化合物结构上不稳定的原因所致。理论预期声子数与实测的声子数不符可能是由于 AlN 与 Si 界面干扰了极化声子的测量的原因引起的。

衷心感谢四川大学分析测试中心的大力支持和帮助。

#### 参 考 文 献

- [1] M. A. Khan *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**, No. 5 (Sep), 492~494.
- [2] H. Yamashita *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**, No. 2 (Feb), 896~898.
- [3] Jeffrey H. Collins; *Trans. Microwave Theory and Techniques*, 1984, **32**, No. 9 (Sep), 1127~1140.
- [4] Kazuo Tsubouchi *et al.*; *IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics*, 1985, **32**, No. 5 (Sep), 634~643.
- [5] U. Zhumakulov; *Solid State Commun.*, 1986, **58**, No. 6 (May), 367~369.
- [6] Peter Lawaetz; *Phys. Rev.*, 1972, **B5**, No. 9, (May), 4039~4045.
- [7] C. A. Argueño *et al.*; *Phys. Rev.*, 1969, **B1**, No. 3, (Mar), 1351~1356.
- [8] D. D. Manchon, Jr.; *Solid State Commun.*, 1970, **8**, No. 15 (Aug), 1227~1231.
- [9] V. G. Plotnickenko; *Sov. Phys. Solid State*, 1977, **19**, No. 4. (Apr), 1584~1588.
- [10] 曲喜新;《薄膜物理》, (上海科学技术出版社,上海,1986), 181.
- [11] 方俊鑫等;《固体物理》, (上海科学技术出版社,上海,1980), 124.
- [12] B. Bhat *et al.*; *Journal of Electronic Materials*, 1985, **14**, No. 4, (Aug), 405~413.

- [13] A. J. Noreika *et al.*; *J. Phys. Chem. Solid*, 1968, **29**, No. 2, (Feb), 194~197.  
[14] T. C. Damen *et al.*; *Phys. Rev.*, 1966, **142**, No. 1 (Jan), 570~574.  
[15] B. A. Weinstein *et al.*; *Solid State Commun.*, 1972, **10**, No. 10 (May), 961~965.  
[16] A. Miller *et al.*; «*Solid State Physics*», (Henry Ehrenreich *et al.* Academic, New York, 1981), Vol. **36**, 19.  
[17] Richard M. Martin; *Phys. Rev.*, 1970, **B1**, No. 9 (May), 4005~4011.  
[18] Yoshiki Chubachi *et al.*; *Thin Solid Films*, 1984, **22**, No. 3 (Mar), 259~270.

## The investigation of infrared absorption spectrum and Raman spectrum of AlN thin films

LIU FUDE

(*Xian Jiaotong University*)

LIANG ZINAN

(*University of Electronic Science and Technology of China*)

(Received 19 September 1988; revised 23 January 1989)

### Abstract

c-axis highly oriented crystallite films of AlN have been prepared on Si substrates by d. c. planar magnetron sputtering. The analysis for the infrared absorption spectrum indicated the frequencies of crystal lattice longitudinal and transverse vibration modes being as  $2.5 \times 10^{13}$  Hz and  $1.8 \times 10^{13}$  Hz. The optical phonons at 297, 512, 607, 656, 832  $\text{cm}^{-1}$  have been observed in Raman spectrum of AlN thin films. The modes of these phonons were determined by comparison with those of the given binary compounds crystalized in wurtzite structure. Further analysis shows that AlN is a crystal with which interaction forces were mostly electrostatic in original and the highest frequency of the phonons was directly proportional to  $r^{-\frac{3}{2}}M^{-\frac{1}{2}}$ .

**Key words:** AlN thin film; infrared absorption spectrum; Raman spectrum.