

文章编号: 1000-324X(2008)03-0540-05

氢流量对纳米 SiC 薄膜微结构和光学特性的影响

于 威, 杜 洁, 张 丽, 崔双魁, 路万兵, 傅广生

(河北大学 物理科学与技术学院, 保定 071002)

摘 要: 采用螺旋波等离子体增强化学气相沉积技术进行了氢化纳米晶态 SiC 薄膜的沉积, 研究了氢流量对其微结构和光学特性的影响. 结果显示: 随着氢气流量的增大, 薄膜的沉积速率先增大后减小, 所生长薄膜晶化度显著提高. 在较低氢流量条件下, 薄膜光学带隙的大小由氢的刻蚀与悬键终止作用共同控制, 并呈先减小后增大的趋势. 在高氢流量条件下, 强的氢刻蚀使薄膜具有较高的晶化度, 虽然薄膜中整体氢含量有所下降, 但存在于纳米碳化硅晶粒表面键合氢的相对密度持续增大, 纳米碳化硅晶粒数量的增加和晶粒尺寸的减小所导致的量子限制效应使薄膜的光学带隙继续展宽.

关 键 词: 纳米碳化硅; 氢气流量; 微观结构; 光学特性

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

Effect of H₂ Flow Rate on Microstructure and Optical Property of Nanocrystalline SiC Films

YU Wei, DU Jie, ZHANG Li, CUI Shuang-Kui, LU Wan-Bing, FU Guang-Sheng

(College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Nanocrystalline (nc) SiC thin films were deposited by helicon wave plasma enhanced chemical vapor deposition technique. The effects of H₂ flow rate on the microstructure and optical property of the deposited films were investigated. The deposition rate increases firstly and then decreases with H₂ flow rates increasing, while the crystallization degree of the films increases monotonically. At low H₂ flow rate, the optical band gap increases initially and then decreases, which is determined by the competition of surface reaction between hydrogen etching and dangling bond terminating. At high H₂ flow rate, the relative density of hydrogen bonding existing in the surface of the nano-SiC increases continuously although the total H content in the films reduces. The increase of the nano-SiC grain quantity and the decrease of the grain size make the optical band gap increase further due to the quantum confinement effect.

Key words: nanocrystalline SiC; H₂ flow rate; microstructure; optical property

1 引言

碳化硅 (SiC) 作为一种宽禁带半导体材料, 具有高载流子饱和漂移速率、高热导率、高击穿电场和高的化学稳定性等特点. 近年来, SiC 薄膜已经应用于宽禁带发光器件和光电器件的制备^[1], 作为窗口层材料, SiC 使 Si 光电探测器和发光器件具有更宽范围的光谱响应和波长发射^[2,3], 由于

SiC 薄膜生长需要较高的衬底温度, 自掺杂和掺杂原子重新分布将使所制备的 SiC/Si 异质结的性能显著降低^[4]. 因此, 晶态 SiC 薄膜的低温制备、材料结构及光电特性的研究成为受人关注的课题. 近年来, 共溅射、等离子体化学气相沉积和热丝化学气相沉积等薄膜沉积技术已应用于 SiC 薄膜的低温制备, 在各种技术中, 为实现薄膜的低衬底温度

收稿日期: 2007-06-25, 收到修改稿日期: 2007-10-25

基金项目: 河北省自然科学基金 (E2006000999)

作者简介: 于 威 (1965-), 男, 博士, 教授. E-mail: yuwei@hbu.cn

生长, 在反应气体中添加氢活性成分成为晶态 SiC 薄膜制备的关键技术手段^[5]. 氢的加入可以显著降低活性粒子表面扩散的激活能, 同时可以实现对弱键基团的刻蚀, 促进晶态 SiC 成核与生长, 所制备薄膜呈现为氢化纳米碳化硅 (nc-SiC:H) 结构. 氢气加入的另一方面作用在于对所制备薄膜微观结构的调整, 因氢对纳米粒子表面悬键的钝化作用, nc-SiC:H 薄膜与非晶 SiC 相比具有更低的缺陷态密度和高的载流子迁移率, 使得 nc-SiC:H/c-Si 异质结器件表现出更优异的电学性能, 短波长发光器件的性能获得显著改善^[5,6]. 然而, 薄膜的微观结构及其键合特性与薄膜的制备技术紧密相关, 薄膜的能带结构及其光电特性如光电导、光致发光等随制备条件发生显著变化. 因此, 分析与薄膜生长相关的键合特征、微观结构及其与能带特性之间的关系对深入探索其光电性能具有重要意义.

本工作采用螺旋波等离子体增强化学气相沉积 (HWP-CVD) 技术在较低衬底温度下实现了 nc-SiC:H 薄膜的制备, 主要通过对薄膜的傅立叶变换红外吸收光谱 (FTIR)、AFM 表面形貌和紫外-可见 (UV-Vis) 吸收特性的分析, 探讨了氢气流量的变化对薄膜键合结构和光学特性的影响.

2 实验方法

实验所用样品采用 HWP-CVD 技术制备, 该设备主要包括 HWP 产生室和薄膜沉积室^[7], 30MHz 的射频源功率通过 Nagaya III 型天线馈入等离子体产生室, 激发产生螺旋波等离子体, SiH₄ 和 CH₄ 混合气体作为反应前驱气体从等离子体产生室下部馈入. 为实现薄膜的微观结构及其键合特征的调整, H₂ 的流速分别控制为 40、60、80、100 和 150sccm, SiH₄ 和 CH₄ 流速分别保持为 0.6 和 1.2sccm. 实验过程中, 采用单晶 Si(100) 和康宁 7059 玻璃为衬底, 衬底温度为 400°C, 射频耦合功率为 400W, 外加静态磁场为 0.02T, 沉积时间为 2h. 样品的 FTIR 光谱采用傅立叶红外透射光谱仪 (Bio-Rad 60V) 测量, 利用原子力显微镜 (DI, Dimension 3000) 测量了样品的表面形貌, 薄膜的透射率 T 和反射率 R 由紫外可见分光仪系统 (Zolix 320) 测量, 利用 $T/(1-R)$ 消干涉法给出薄膜的光学吸收谱.

3 实验结果和讨论

3.1 沉积速率

薄膜的生长主要决定于活性粒子吸附反应和

解吸附反应之间的竞争, 等离子反应状态随实验条件的变化导致薄膜沉积速率发生改变. 图 1 给出了不同氢气流量下薄膜沉积速率的变化规律. 可以看出, 当氢气流量从 40sccm 增加到 60sccm 时, 薄膜沉积加快, 表明此时活性粒子的吸附反应较强. 这是由于氢原子键合到薄膜表面, 使到达表面前驱体的扩散系数增大, 加快了反应前驱体在表面的扩散速度, 从而使得吸附反应较解吸附反应增强, Si-C 网络结构的形成几率增大, 薄膜沉积速率加快. 随着氢气流量由 60sccm 增加到 150sccm, 薄膜的沉积速率持续下降. 此时等离子体反应处于反应物质匮乏区, nc-SiC:H 薄膜沉积速率主要决定于螺旋波等离子体所激发的氢粒子的刻蚀反应. 随着氢气流量的增大, 激发出大量的氢粒子可刻蚀掉薄膜表面所生成的较弱的 sp^2 碳及其它弱键, 使得解吸附反应较吸附反应增强, 表现出 nc-SiC:H 薄膜沉积速率相对降低.

3.2 薄膜的红外特性

图 2 给出了不同氢气流量下所沉积 nc-SiC:H 薄膜的红外吸收光谱. 样品的红外吸收主要包括三个吸收带: 位于 500~1200cm⁻¹ 处的 Si-C 吸收带, 位于 1900~2200cm⁻¹ 处的 Si-H 伸缩振动吸收带和 2800~3000cm⁻¹ 处的 C-H 伸缩振动吸收带. 对于 Si-C 吸收带, 最显著的特征峰为 800cm⁻¹ 附近的 Si-C 键伸缩振动吸收峰. 从图中可以看到, 随着氢气流量的逐渐增加, Si-C 吸收的谱峰宽度逐渐变窄, 谱峰形貌由高斯峰型逐渐向洛仑兹峰型转变, 该结果说明, 所制备的 nc-SiC:H 薄膜中晶态纳米 SiC 成分逐渐增加^[5,8]. 为了定量分析薄膜的晶化度, 对五条谱线的 Si-C 吸收带在 500~1200cm⁻¹ 波数范围进行了分峰拟合处理^[9]. 在拟合过程中, 除了考虑位于 780cm⁻¹ 附近对应非晶成分 Si-C 伸缩

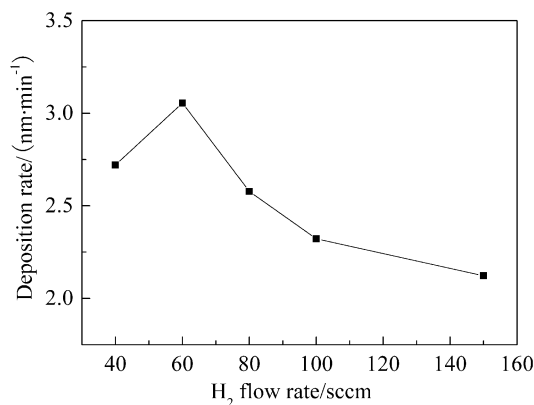


图 1 不同氢气流量条件下薄膜的沉积速率

Fig. 1 Deposition rate of nc-SiC:H films as a function of H₂ flow rate

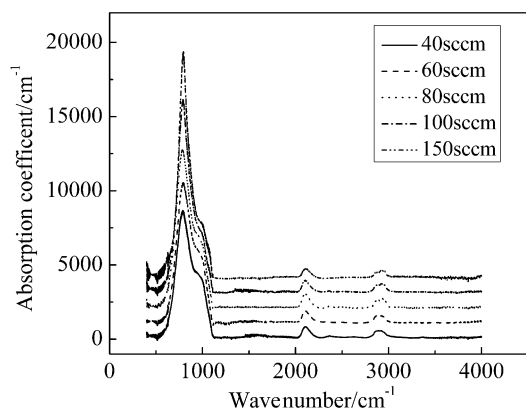


图2 不同氢气流量条件下所制备薄膜的傅立叶红外吸收光谱

Fig. 2 FTIR spectra of the films deposited at different H_2 flow rate

振动吸收的高斯峰和位于 800cm^{-1} 附近对应晶态成份 Si-C 振动吸收的洛仑兹峰外, 同时考虑了位于 640cm^{-1} 的 Si-H_n 摇摆模式吸收、 1000cm^{-1} 附近的 C-H_n 摇摆模式吸收及 900cm^{-1} 处的 Si=H_2 弯曲模式吸收, 这些吸收的峰型均取为高斯线型. 图3给出了氢气流量在 100sccm 时所沉积样品的 Si-C 吸收带的分峰拟合图. 纳米 SiC 的晶化度 (f_c) 由 800cm^{-1} 附近的洛仑兹和高斯峰的面积比计算^[10]:

$$f_c = A_L / (A_L + A_G) \quad (1)$$

其中 A_G 和 A_L 分别对应高斯峰和洛仑兹峰的积分面积, 计算结果示于图3中插图. 可以看出, 氢气流量的增加有助于薄膜晶态成分的增多, 薄膜的主要成分从以非晶为主逐渐过渡到以晶态为主. 另外, 拟合结果还显示, 洛仑兹峰的峰位随氢气流量 r 增加, 谱峰位置从 786cm^{-1} 逐渐移动到 793cm^{-1} , 这种谱峰位置的蓝移可以解释为纳米 SiC 晶粒的平均尺寸的减小^[11], 由于薄膜晶态成分增加, 所沉积薄膜中 Si-C 键长变短造成有效原子常数增大也贡献于谱峰位置的蓝移^[8].

Si-H 和 C-H 吸收带能够反应薄膜中不同氢键合的结构特征. 对 Si-H 吸收带, 可用位于 2110 和 2150cm^{-1} 处的双峰拟合. 2110cm^{-1} 处较窄的吸收峰对应于纳米 SiC 晶粒边界的 Si-H 吸收, 2150cm^{-1} 处较宽的吸收峰对应于非晶 SiC 中的 C-SiH_n 吸收^[12]. 对 C-H 吸收带, 采用对应 $\text{C-H}_2(\text{sym})$ 、 C-H 、 $\text{C-H}_2(\text{asym})$ 和 C-H_3 振动吸收的 2850 、 2880 、 2920 和 2950cm^{-1} 四个峰位进行拟合^[13]. 图4和图5给出了氢气流量为 100sccm 样品的 Si-H 和 C-H 吸收带的拟合结果. 采用公式:

$$I(\omega)_{\text{Si-C, Si-H, C-H}} = A \int \frac{\alpha(\omega)d\omega}{\omega} \quad (2)$$

对各键吸收带积分可以求得各键态密度, 其中 A 、 $\alpha(\omega)$ 和 ω 分别为所对应吸收带振子强度的比例系数、光学吸收系数和波数. Si-C 键、Si-H 键和 C-H 键振子强度的比例系数分别取为 2.13×10^{19} 、 1.4×10^{20} 和 1.35×10^{21} . 对于薄膜的整体氢含量可由 $[H]/([H]+[SiC])$ 求得^[14].

计算结果显示: 薄膜整体键合氢含量随氢气流量的增加先增大后减小, 但是存在于纳米粒子周围的 Si-H 与 C-SiH_n 键合密度之比随氢气流量的增加逐渐增大, 示于图4插图; C-H 与 C-H_n 键合密度比值也随氢气流量的增加逐渐增大, 示于图5插图.

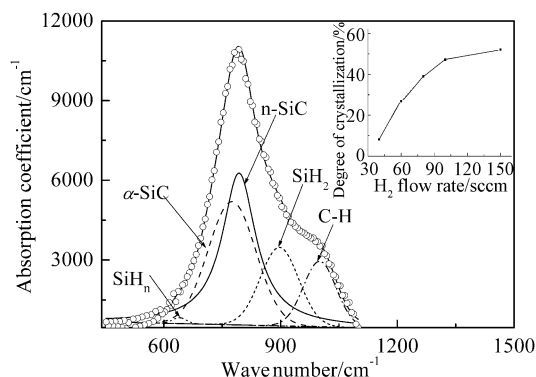


图3 氢气流量为 100sccm 条件下所制备薄膜的 Si-C 吸收带的分峰拟合图. 内插图为不同氢气流量条件下薄膜的晶化度

Fig. 3 The curve fittings for Si-C absorption band of the typical film at H_2 flow rate of 100sccm . The inset shows variation of the degree of crystallization at different H_2 flow rate

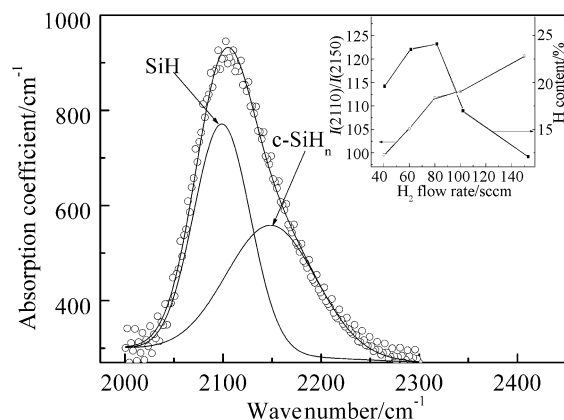


图4 氢气流量为 100sccm 条件下制备薄膜的 Si-H 吸收带的分峰拟合图. 内插图为不同氢气流量下所制备薄膜的氢含量以及 Si-H 与 C-SiH_n 键合密度比值 Fig. 4 The curve fittings for Si-H absorption band of the typical film at H_2 flow rate of 100sccm . The inset shows variation of H content and $I(2110)/I(2150)$ with H_2 flow rate

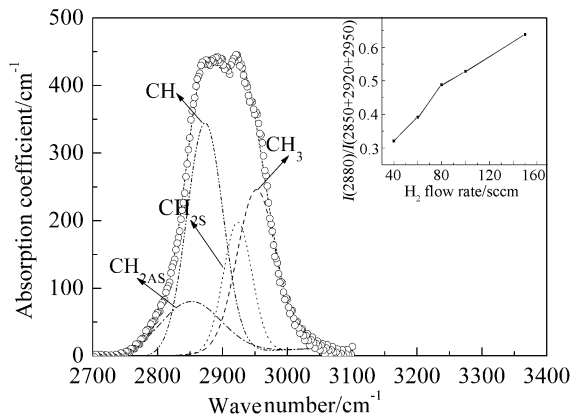


图 5 氢气流量为 100sccm 条件下所制备薄膜的 C-H 吸收带的分峰拟合图. 内插图不同氢气流量下所制备薄膜的 C-H 与 C-H_n 键合密度比值

Fig. 5 The curve fittings for C-H absorption band of the typical film with H₂ flow rate of 100sccm. The inset shows variation of $I(2880)/I(2850+2920+2950)$ with H₂ flow rate

该结果表明, 氢气流量的增加导致吸附反应增强, 其表面悬键的终止作用使薄膜整体氢含量增加. 随着氢气流量的继续加大, 氢的刻蚀作用增强, 使薄膜整体氢含量降低, 氢粒子键合与刻蚀的竞争导致薄膜的氢含量在合适的氢流量条件下出现极值. 同时, 氢粒子对弱键的刻蚀还有促进 SiC 晶粒成核和生长的作用, 增加氢流量将会导致纳米晶粒尺寸的减小和晶粒数量的增加^[15], 与此对应, 氢刻蚀将导致纳米晶粒表面积体积比增大, 表现出晶粒边界处 Si-H 的键合密度相对增大. 随后的 AFM 分析也验证了这一结果.

3.3 AFM 形貌分析

图 6 给出了氢气流量为 60 和 100sccm 条件下所制备薄膜的 AFM 形貌图. 可以看出, 氢气流量为 60sccm 的样品表面较为模糊, 可以看到颗粒间有非晶成分的存在, 部分纳米粒子堆积在一起, 相互之间的界限不明显, 反映出该条件下薄膜结构的无序度较大, 非晶成分较多. 对应氢气流量为 100sccm 的样品, 可以看到纳米粒子密度增加, 尺度减小, 此时粒子边界较为清晰, 粒子间非晶成分减少, 显示了薄膜结构有序性的提高. 该结果说明, 氢气流量的增加有助于薄膜结构无序度的降低和纳米粒子密度的增大, 薄膜中晶态成分比例相应提高.

3.4 光学特性

光学带隙和 E_u 能是表征薄膜能带特性的重要参量, 图 7 为各样品的紫外可见吸收光谱. 光学带隙 E_g 由 Tauc 方程定义^[16]:

$$(\alpha E)^{1/2} = B(E - E_g) \quad (3)$$

式中, B 为一个常数参量, E 为入射光子能量, α 为相应能量处的吸收系数. 在 $<10^4 \text{cm}^{-1}$ 区域, 系数 α 与光子能量 E 之间存在指数关系^[17]:

$$\alpha = A \exp(E/E_u) \quad (4)$$

其中 E_u 为反应薄膜能带带尾宽度和微观无序度的参量. 所计算的各薄膜的光学带隙 E_g 和参量 E_u 示

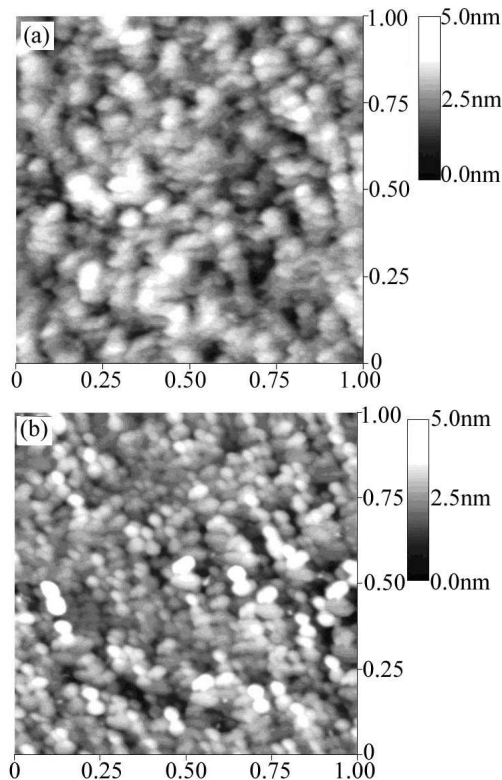


图 6 氢气流量为 (a)60sccm, (b) 100sccm 所制备的 SiC 薄膜的 AFM 图像

Fig. 6 AFM images of the typical SiC film at H₂ flow rate of (a) 60sccm and (b) 100sccm

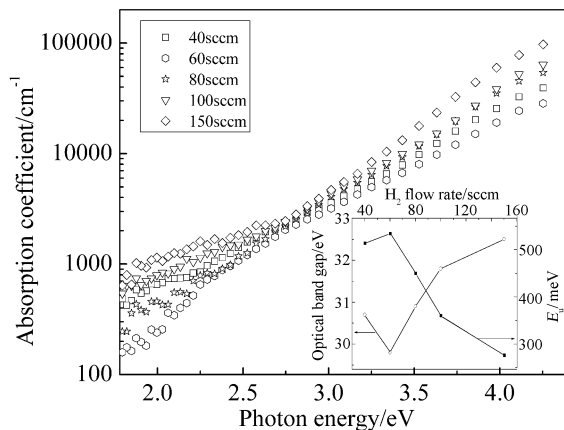


图 7 不同氢气流量条件下所制备薄膜的吸收光谱, 内插图不同氢气流量的样品的光学带隙和 E_u 的关系

Fig. 7 Absorption spectra of the films deposited at different H₂ flow rates. The inset shows variation of optical band gap and E_u with H₂ flow rate

于图 7 插图。

薄膜的光学特性与其生长过程及微观结构紧密相关。当氢气流量由 40sccm 增加到 60sccm 时, 薄膜光学带隙减小, 而薄膜微观无序度增大。此结果主要关联于键合氢对薄膜生长的促进作用。由前面分析结果可以看出, 在此条件下, 薄膜整体氢含量增加, 薄膜生长速率增大。因此, 此时等离子体激发的活性氢促进了活性粒子成膜反应的进行。薄膜晶化度分析显示晶态成分增加, 因此薄膜有效带隙减小应主要归因于晶态纳米粒子增加, 而 E_a 能的增大对应于纳米粒子表面的无序度增加, 这可归因于此时对应的较弱氢刻蚀作用。当氢气流量增加到 80sccm 时, 可以看出薄膜的光学带隙增加, 而微观无序度减小。由红外光谱和薄膜沉积速率分析结果看出, 在此条件下, 薄膜晶态比率继续增加, 而增强的氢气刻蚀效应使薄膜沉积速率有所下降。氢的键合特征分析显示, 此时薄膜中的整体键合氢稍有增加, 而纳米 SiC 晶粒表面键合氢的相对密度显著增加。因此, 此时薄膜整体有序度的增加主要归因于氢对纳米 SiC 晶粒界面微观结构的调整作用; 氢对表面悬键的终止及周围弱键的刻蚀使对应的带尾向带边移动, 整体薄膜有效带隙展宽。另外, 活性氢在刻蚀薄膜表面弱键的同时, 所产生的悬挂键有利于纳米 SiC 粒子成核结晶, 这将促进高密度的小纳米粒子的生长, 所对应的纳米 SiC 量子限域效应增强也将贡献于薄膜带隙增加^[18]。氢气流量由 80sccm 进一步增加到 150sccm 时, 薄膜的光学带隙和薄膜微观有序性仍呈增加的趋势, 但是碳化硅薄膜的键合氢含量逐渐降低。该结果主要是由于在此阶段氢的刻蚀作用占主导地位。红外吸收拟合结果显示, 当氢气流量超过 80sccm 时, 薄膜的晶化度已超过了 40%, 薄膜表现为主要由纳米 SiC 晶粒和边界无序成分组成, 因此, 氢刻蚀引起的纳米 SiC 晶粒密度增加和尺寸减小是导致薄膜光学带隙继续展宽的主要原因。薄膜内存在的氢主要表现为纳米晶粒表面的 SiH 键合, 此部分氢主要起到终止纳米晶表面悬键的作用, 使薄膜 E_a 能显著减小^[19]。

4 结论

在用 PECVD 法沉积 nc-SiC:H 薄膜过程中, 氢气流量对 nc-SiC:H 薄膜的生长和光学特性具有重

要的影响。在较低氢气流量条件下, 氢具有刻蚀弱键与终止悬键的双重作用, 这两种作用的竞争调整了薄膜的微观结构, nc-SiC:H 薄膜光学带隙呈现先减小后增加的趋势。在高氢流量条件下, 氢刻蚀作用占主导地位, 薄膜中纳米碳化硅晶粒的尺寸减小、密度增大, 薄膜具有更高的晶化度和有序度。纳米碳化硅晶粒的粒度减小导致薄膜的光学带隙继续展宽。

参考文献

- [1] Zolper J C, Skowronski M. *Materials Research Society*, 2005, **30**: 273–278.
- [2] Harris G L. *Properties of Silicon Carbide*, First Edition. Howard University Washington, USA, EMIS Datareviews Series, 1995.
- [3] 郝跃, 彭军, 杨银堂. 碳化硅宽带隙半导体技术, 第一版. 北京: 科学出版社, 2002.
- [4] Booa J H, Lee S B, Yu K S, *et al. Surface and Coatings Technology*, 2000, **131**: 147–152.
- [5] Kerdiles S, Berthelot A, Gourbilleau F, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (17): 2373–2375.
- [6] Sasakian Y, Nishina Y. *Phys. Rev. B.*, 1989, **40** (3): 1762–1772.
- [7] 于威, 王保柱, 杨彦斌, 等. 物理学报, 2005, **54**: 2394–2398.
- [8] Rajagopalan T, Wang X, Lahlouh B, *et al. J. Appl. Phys.*, 2003, **94** (8): 5252–5260.
- [9] Kerdiles S, Rizk R, Gourbilleau F, *et al. Mater. Sci. Eng. B*, 2000, **69** (70): 530–535.
- [10] Ambrosone G, Barucca G, Coscia U, *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **338** (340): 163–167.
- [11] Sun Yong, Miyasato Tatsuro. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37** (10): 5485–5489.
- [12] Katiyar M, Yang Y H, Abelson J R. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78** (3): 1659–1663.
- [13] Grill A, Patel V. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60** (17): 2089–2091.
- [14] Kaneko Tsutomu, Nemoto Dai, Horiguchi Atsushi, *et al. Journal of Crystal Growth*, 2005, **275**: 1097–1101.
- [15] 韩伟强, 韩高蓉, 聂东林, 等. 真空科学与技术, 1996, **6** (16): 427–432.
- [16] Maitinez F L, Prado D A, Matil I, *et al. J. Appl. Phys.*, 1999, **86** (4): 2055–2061.
- [17] Orapunt F, Leary S K O. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (4): 523–525.
- [18] Wu X L, Fan J Y, Qiu T, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94** (2): 026102.
- [19] Tour H, Zellama K, Morhange J F, *et al. Phys. Rev. B*, 1999, **59** (15): 10076–10083.