

反应溅射 $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 薄膜特性^{*}

吴现成 王印月[†]

(兰州大学物理系, 兰州 730001)

(1998 年 3 月 26 日收到; 1998 年 7 月 30 日收到修改稿)

利用射频反应溅射技术在室温下制备了氢化非晶硅碳氮薄膜($\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$), 通过红外透射谱(IR), 光吸收谱 $[\alpha(\lambda)]$, 电子自旋共振谱(ESR)和电导率(σ)等测试手段, 研究了薄膜的结构和光电特性. 在固定甲烷流量 $\gamma_{\text{CH}_4} = 3\%$, 氢气流量 $\gamma_{\text{H}_2} = 12\%$ 的情况下, 改变氮气流量 $\gamma_{\text{N}_2} = (0-14)\%$, 综合研究了暗电导率 σ_d 、光学带隙 E_{opt} 、自旋密度 N_S 等随 γ_{N_2} 的变化关系, 发现由于碳、氮元素同时存在, 薄膜结构和特性明显地受 γ_{N_2} 的调制, 当 $\gamma_{\text{N}_2} \sim 5\%$ 时, 薄膜结构和特性均有突变. 对上述结果进行了较深入的讨论.

PACC: 7280N; 7360; 7865

1 引 言

氢化非晶硅基碳、氮薄膜($\text{a-SiC}_x\text{:H}$, $\text{a-SiN}_x\text{:H}$)具有良好的物理、化学性能, 如膜的化学稳定性好、能隙宽并且在一定的范围内可调、热导率和硬度高等, 因而在半导体工业上有广泛的应用^[1-5], 该类膜可作表面钝化层、发光二极管、光电探测器、非晶硅太阳能电池窗口材料, 可作高温电子器件等. 有意识地把碳、氮两种元素同时掺入硅膜中, 希望通过控制膜中的多元组分, 可以有目的地改变膜的电导率、能带宽、应力、硬度等特性, 制成综合有 SiC , SiN 薄膜特性的新型薄膜材料.

Hirai 等^[6]和 Gerstenberg 等^[7]曾对 SiCN:H 膜作过初步研究. 但他们都是用化学汽相沉积(CVD)方法制膜的, 并且衬底温度在 800°C 以上甚至超过了 1000°C . 从半导体器件制备及表面钝化角度来看, 低的衬底温度更具有实际意义. 为此我们用反应溅射方法, 在室温下制备出了氢化非晶硅碳氮薄膜($\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$), 并已经通过傅里叶变换红外谱(FTIR)对薄膜内成键状态与反应气体组分的关系进行了研究^[8], 结果表明, C, N 元素同时进入薄膜后, 膜的结构灵敏地依赖于气体组分的变化. 本文进一步对薄膜结构及光电性能作了较为详细的分析讨论.

2 实 验

样品是在 JS-450 型射频溅射台上制备的, 射频频率为 13.56 MHz , 溅射靶是高纯多

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 69676005)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

晶硅,直径为 80 mm,厚度为 4 mm,距衬底距离为 4 cm,为了掺入所需的 C, N, H 元素,在溅射气体氩(Ar)中混入一定量的甲烷(CH_4)、氮气(N_2)和氢气(H_2),这样使单纯的溅射与辉光放电结合在一起成为反应溅射.各种气体含量以其分压强对总气体($\text{Ar} + \text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$)压强的百分比值 γ 衡量,在固定 $\gamma_{\text{H}_2} = 12\%$, $\gamma_{\text{CH}_4} = 3\%$ 不变的情况下,改变 γ_{N_2} ((0—14)%)制备出几个系列样品,样品厚度约为 1 μm .反应室预真空为 133.322×10^{-5} Pa,溅射总气压稳定在 133.322×10^{-2} Pa,电压为 2 kV,功率为 320 W,衬底不额外加热.不同的测试需要不同衬底的样品,用于光学、电学测试的样品衬底为玻璃,用于 IR 测量的样品衬底为双面抛光的高阻单晶硅片,用于电子自旋共振(ESR)测量的样品制作在高质量的铝箔上,然后收集起来制成粉末即可.

3 结果与讨论

3.1 红外透射谱(IR)

红外透射谱是研究物质组分和微观结构的最普遍方法,由光谱带的峰位可以判断其中含有的特征基团或存在的化学键,从而知道物质的组成;由谱峰的相对强度可对各种基团的含量进行定量分析.我们是在 NIC-5DX 型双光束傅里叶变换谱仪(FTIR)上完成的,测量范围为 $400\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$ 的中红外区,仪器分辨率可达 0.01 cm^{-1} .

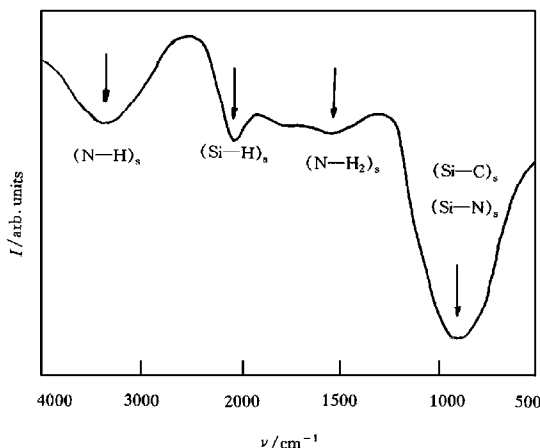
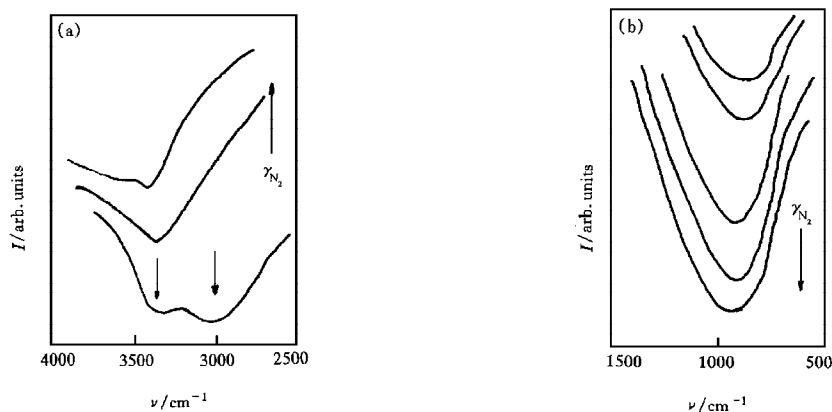


图 1 $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 薄膜的 IR 谱 $\gamma_{\text{H}_2} = 12\%$; $\gamma_{\text{CH}_4} = 3\%$; $\gamma_{\text{N}_2} = 13.7\%$

图 1 示出了溅射 $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 膜的 IR 谱,波数 $3100\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$ 间的吸收是 $(\text{N-H})_s$, $(\text{N-H}_2)_s$ 模式引起的, 2100 cm^{-1} 应是 $(\text{Si-H})_s$ 吸收,查 IR 标准谱图集, C, N 原子间的某些化学键的振动吸收也应 在这些区域,对于我们的样品最可能出现的是 $(\text{C}\equiv\text{N})$ 键的振动吸收, 1500 cm^{-1} 附近应是 $(\text{N-H}_2)_b$ 模式, $600\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收是多种键振动引起的,根据分析它应该是 $(\text{Si-C})_s$, $(\text{Si-N})_s$ 和 (C-N) 键等,可以看出与其组分有

关的键(Si—C), (Si—N), (C—N), (Si—H), (N—H)均有出现. 此外, 溅射系统可能有较微污染或样品在空气中自然氧化, 在 1000 cm^{-1} 附近也有(Si—O)键的吸收. 由于样品中 C 含量 ($\gamma_{\text{CH}_4} = 3\%$) 较小, 没有出现 2900 cm^{-1} 附近的(C—H)_s 吸收和 1300 cm^{-1} 附近的(C—H)_n 吸收.



(a) a-SiC_xN_y:H 中的(N—H)_s, (C—H)_s 吸收
 $\gamma_{\text{N}_2} = 2.2\%, 10.7\%, 13.7\%$

(b) a-SiC_xN_y:H 中的(C—H)吸收 $\gamma_{\text{N}_2} =$
 $2.2\%, 4.7\%, 7.7\%, 10.7\%, 13.7\%$

图 2

图 2(a)为不同 γ_{N_2} 的样品中的(N—H)_s 和(C—H)_s 吸收谱, 可以看出当 γ_{N_2} 较小时, 3300 cm^{-1} 附近的(N—H)_s 吸收峰的低波数边 2900 cm^{-1} 附近有明显的(C—H)吸收, 而当 γ_{N_2} 增加时, 2900 cm^{-1} 处的吸收变得不明显而(N—H)_s 吸收峰明显.

图 2(b)示出了不同 γ_{N_2} 时样品中 $600\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收情况, 当 γ_{N_2} 增大时, 吸收峰变窄, 峰位逐渐移向 $\sim 950\text{ cm}^{-1}$, 这一波数接近于(C—N)吸收的峰位^[9]. 由图 2(b)看出 $\gamma_{\text{N}_2} \sim 5\%$ 时随 γ_{N_2} 增大峰位有突变.

3.2 紫外-可见-近红外光学透射及反射测量

根据非晶硅基薄膜的光吸收性质, 对样品进行 $0.4\text{—}2.0\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的透射 $T(\lambda)$ 、反射 $R(\lambda)$ 测量, 然后转换成吸收谱 $\alpha(\lambda)$, 在 $h\nu > E_{\text{opt}}$ 的带间跃迁高吸收区, 由 Tauc 公式

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{opt}})^2 \quad (1)$$

计算出膜的光学带隙 E_{opt} 和常量 B 值(图 3), B 值是与带尾宽度有关的量, $B \propto 1/\Delta E$, ΔE 是带尾宽的二分之一. 从图 3 看出, 随 γ_{N_2} 的增大 E_{opt} 增大, B 值变小即带尾变大, 在 $\gamma_{\text{N}_2} \sim 5\%$ 附近时 B 值突然变小.

3.3 ESR 谱

图 4 是在 ER2000-SRC ESR 谱仪上测得的电子自旋共振谱(ESR). 在硅基薄膜中一

般都存在有硅悬挂键(Si DB),在电子自旋共振实验中可以给出 ESR 信号,由 ESR 信号的强弱和谱形,可以判断自旋密度 N_s , g 值和峰-峰宽 ΔH_{pp} .要确定 N_s 的数值还需要与相同测试条件下标准样品的 ESR 信号进行定量对比.图 4 表明,就整体而言,随 γ_{N_2} 的增大, N_s , g 值减小, ΔH_{pp} 有所增大,但在 $\gamma_{N_2} \sim 5\%$ 附近, N_s , ΔH_{pp} 快速变小, g 值快速变大.一般认为,有三个 Si 近邻的 Si 悬挂键(T_3)典型值为 $g=2.0055$, $\Delta H_{pp}=7 \times 10^{-4}$ T,在图 4 中的 g 值, ΔH_{pp} 处于 $2.0030 \leq g \leq 2.0045$, 7×10^{-4} T $< \Delta H_{pp} \leq 10^{-3}$ T,这与一般的 Si DB 情况不同.有人对 a-SiN:H 膜中的 Si DB 进行过研究,结果表明膜中有三个 N 近邻的 Si DB 的 $g=2.0030$, $\Delta H_{pp}=13 \times 10^{-4}$ T^[10,11],因为 g 值代表着不同的自旋来源,反映了 Si DB 的作用性质,Si 周围的三个 Si—Si 键和三个 Si—N 键作用是显然不同的,因而 g 值不相同.至于 ΔH_{pp} 值是与网络内的磁作用有关的,N 原子的磁矩与 Si DB 的自旋相互作用,使 ΔH_{pp} 变大.看来我们的测量结果与文献[10,11]的结果定性上是一致的.但我们

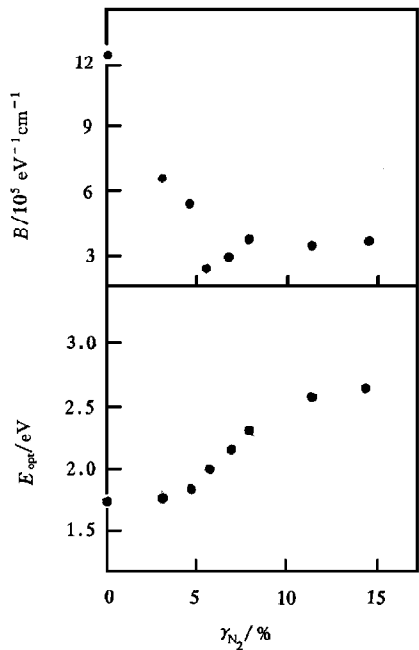


图 3 带隙 E_{opt} , B 值随 γ_{N_2} 的变化

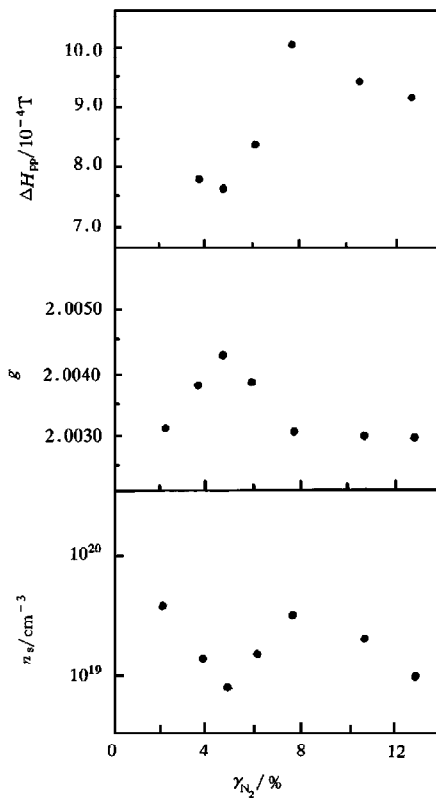


图 4 N_s , g 值和 ΔH_{pp} 与 γ_{N_2} 的关系

的膜不同于他们的膜.由图 1 和图 2 红外谱的研究表明,在膜内存在有 Si—N, Si—C, Si—H, N—H, C—H, C—N 及 C≡N 等成键形式. C 原子的存在,影响着膜的结构,使 g 和 ΔH_{pp} 值不仅在数量上与 a-Si:H 和 a-SiN:H 膜的不同,而且随 γ_{N_2} 不是单调变化,在 $\gamma_{N_2} \sim$

5% 附近有突变.

3.4 电导率

$\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 膜中 C, N 与 H 之间的键合会减小膜内应力, 软化了膜的无序网络, 降低了自旋密度(图 4), 使膜处于较稳定的状态, 这也在膜暗电导率 σ_d 与 γ_{N_2} 的关系图上表现出来. 图 5 示出了室温暗电导率 σ_d 与 γ_{N_2} 的关系. 样品分为未退火、退火后快速冷却和慢速冷却三种情况, 样品退火温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温时间 10 min , 快速冷却是在冰水中进行的, 慢速冷却是在退火炉断电后氮气保护下自然冷却. 从图 5 看出, 薄膜暗电导率 σ_d 随 γ_{N_2} 增大而变小, 退火后不论是快速冷却($\circ$)还是慢速冷却($\bullet$), 其电导率值均小于退火前的数值($\times$), 当 $\gamma_{\text{N}_2} \sim 14\%$ 时退火与否对 σ_d 已无多大影响. 这说明薄膜不经退火已达到热平衡.

3.5 $\gamma_{\text{N}_2} \sim 5\%$ 附近的薄膜特性

$\gamma_{\text{N}_2} \sim 5\%$ 附近的各种测试结果表明, 对于我们的 $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 膜 (固定 $\gamma_{\text{CH}_4} = 3\%$, 改变 $\gamma_{\text{N}_2} = (0-14)\%$), 样品中无 (C—H) 键, 而有 (Si—C), (C—N) 键, 这表明当 C 含量较小时, 样品中的 C 相当于杂质可以处于替代位置, 起双性杂质的作用. 当 γ_{N_2} 从 0 开始增大时, 膜中的有效 C 含量相对有所减小, 暗电导率 σ_d 随之变小; 当 γ_{N_2} 增至 5% 左右时, 膜中的 C 含量明显变小, N 以四配位成键起施主作用, E_a 减小, 电离的 N 施主向导带提供的部分电子有可能被 Si DB 俘获,



在电导变小的同时自旋密度下降; 大量 N 原子进入薄膜后, 大部分 N 原子转变成三配位成键, 但由于存在 C 原子, N 与 Si 结合的同时, N 也与 C 结合成键 (C—N, C≡N)^[8], 使薄膜结构与性质发生突变.

4 结 论

用反应溅射法在室温下制备的 $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 薄膜, 由于同时含有 C, N 原子, 即有类似

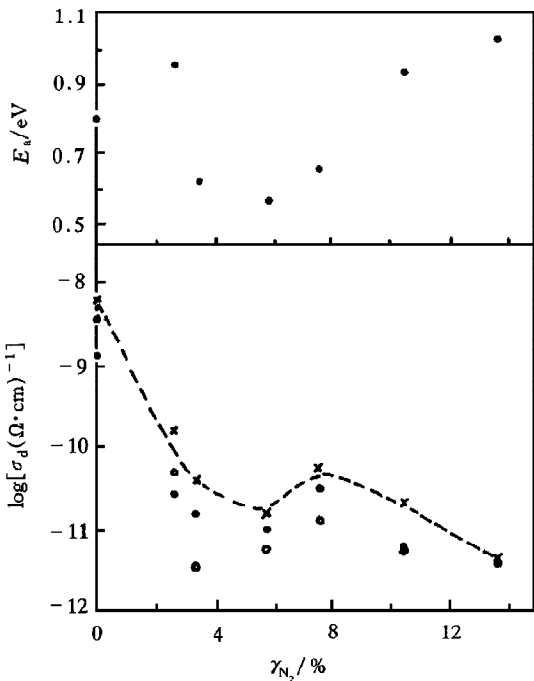


图 5 σ_d , E_a 随 γ_{N_2} 的变化 $\times$ 为未退火; $\circ$ 为快速冷却; $\bullet$ 为慢速冷却

a-SiC:H 和 a-SiN:H 的地方,也有自己独特的地方,薄膜的结构和特性明显地受 C, N 含量的调制,膜内应力减小,薄膜网络结构得到软化,提高了薄膜热稳定性,使薄膜不经退火就处于热平衡状态.当 $\gamma_{\text{N}_2} \sim 5\%$ 附近时,由于 N 处于四配位起施主作用,使薄膜结构和光电性能发生突变.其发生突变的细节我们将作进一步的研究.

- [1] K. Dutta, M. Morosawa and Y. Hatanak, *Solid-State Electron.*, **35**(1992), 1483.
- [2] C. Chaussat, E. Busarret, A. Deneuville, *J. Non-Cryst Solids.*, **77/78**(1985), 917.
- [3] W. Zhang, M. Lelogeais and M. Ducarroir, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), 4053.
- [4] K. Mui, D. K. Basa, and F. W. Smith, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8089.
- [5] H. Windischmann, *J. Vac. Sci. Technol.*, **49**(1991), 2459.
- [6] T. Hirai and T. Goto, *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 17.
- [7] K. W. Gerstenberg and W. Beyer, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 1782.
- [8] Wang Yinyue, Wu Xiancheng, Wang Huiyao, Chen Guanghua, *J. Lanzhou University (Nat. Sci.)*, **31**(1995), 55 (in Chinese).
- [9] Wu Da-wei, He Meng-bing, Guo Huai-xi, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 530(in Chinese).
- [10] Akihau Mokimoto, Ysujimura, Minoru Kumeda and Tatsuo Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), 1394.
- [11] K. L. Brower, *Phys. Rev. Lett.*, **24**(1980), 1627.

PROPERTIES OF $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ FILMS PRODUCED BY REACTIVE-SPUTTERING *

WU XIAN-CHENG WANG YIN-YUE

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730001)

(Received 26 March 1998; revised manuscript received 30 July 1998)

ABSTRACT

Amorphous hydrogenated silicon, carbon nitride thin films ($\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$) are deposited at room temperature by r. f. reactive-sputtering method. Thin film structure and optical, electrical properties are measured and analyzed using IR spectra, optical absorption spectra [$\alpha(\lambda)$], electron spin resonance (ESR) and electrical conductivity (σ). The dark conductivity σ_d , optical gap E_{opt} , ESR spin density N_s as functions of N_2 flow γ_{N_2} are studied with the H_2 flow $\gamma_{\text{H}_2} = 12\%$ and N flow γ_{N_2} varying between 0—14%. The results show that the thin film structure and properties are obviously modified owing to the co-existence of carbon and nitrogen and suddenly changed when γ_{N_2} is about 5%.

PACC: 7280N; 7360; 7865

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69676005).