

石英衬底上溅射制备纳米 SiCN 薄膜*

林洪峰 谢二庆[†] 张 军 颜小琴 陈支勇

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 利用射频溅射方法在石英玻璃上沉积了纳米结构硅碳氮(SiCN)薄膜. SiCN 薄膜表面由平均直径约 50nm 的 SiCN 纳米颗粒组成, 这些纳米颗粒的紧密分布构造了薄膜的致密表面. 纳米 SiCN 薄膜呈现出典型的半导体导电特征. 通过调整 N₂ 流量参数可以获得不同带隙的 SiCN 薄膜材料, 这种带隙可调的纳米结构 SiCN 薄膜在未来的半导体光电器件应用领域会有广阔的应用前景.

关键词: 溅射; 纳米 SiCN; 薄膜

PACC: 5270G; 7360F; 7865P

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0124-03

1 引言

碳化硅(SiC)以其优良的物理化学特性,在抗辐射、高温、高频、大功率等半导体光电子器件中具有广阔的应用前景^[1]. 然而,由于制备高质量大面积 SiC 晶体的条件苛刻,给 SiC 材料的实际应用带来了困难. 近年来的研究表明,在 SiC 材料中掺入一定量的氮元素(SiCN)不仅可以调整 SiC 材料的禁带宽度,同时也出现了一些新的特殊光、电特性,从而拓宽了 SiC 材料的应用领域. 由于拥有这些优异的特性,硅碳氮(SiCN)薄膜在要求带隙可调的应用技术中,例如太阳能电池、平面显示器、光存储器件等领域,将具有非常广泛的应用价值,已经引起了人们的广泛关注^[2~9]. 此外,由于 SiCN 具有超硬特点,在微机械系统、保护涂层等领域也有广泛的应用^[10]. 通常采用化学气相沉积(CVD)方法制备的 SiCN 薄膜,由于氢元素的加入,增加了材料表征的复杂性^[4~7]. 鉴于此,本工作采用射频溅射方法,以氩气作为溅射气体,氮气作为反应气体,通过溅射高纯 SiC 靶,在石英玻璃衬底上沉积制备纳米 SiCN 薄膜. 并研究了 SiCN 薄膜的表面形貌结构,实验测试了薄膜的直流电导,分析了氮流量对薄膜光学带隙的影响.

2 实验

采用 JS-450 型射频溅射仪制备 SiCN 薄膜,阴极靶是高纯 SiC. 衬底采用镜面抛光石英玻璃片,衬

底温度采用铂铑热电偶测量. 实验中采用高纯氩气(Ar: 99.999%)作为溅射气体,高纯氮气(N₂: 99.999%)作为反应气体. 射频电源的频率为 13.56MHz,输出功率为 320W. 衬底与靶之间的距离为 40mm. 实验本底真空压强为 1.33×10^{-4} Pa, 溅射工作气压为 1.2Pa. Ar 流量为 21sccm, N₂ 流量则利用质量流量计控制其变化(7~24sccm),溅射时间为 4h.

利用原子力显微镜(AFM)(SPM-9500J)对样品表面形貌结构进行了表征. 采用高阻仪(ZC36)测量 SiCN 样品的电导率对温度的依赖关系,并研究了薄膜沉积过程中的 N₂ 流量对 SiCN 薄膜光学带隙(E_{opt})的影响.

3 结果与讨论

图 1 给出了 N₂ 流量为 12sccm、衬底温度为 800℃时沉积的 SiCN 薄膜的 AFM 表面形貌照片. 可以看出, SiCN 薄膜的表面由平均直径约 50nm 的 SiCN 颗粒组成. 这些纳米颗粒尺寸大约一致,均匀分布在薄膜的表面,而且相互聚集紧密,构造了薄膜的致密表面. 最大高度落差(39.61nm)表明,薄膜表面的平整度较好. Besling 等人^[4]用 CVD 法沉积了类似的纳米结构 SiCN 薄膜,目前,采用溅射方法在石英玻璃衬底上沉积得到这种纳米结构的 SiCN 薄膜还未见报道. 实验结果表明,在低温下沉积得到的薄膜样品,其表面并没有上述纳米颗粒的形成,表面粗糙度高、平整度差、结构疏松. 可见,衬底温度对纳米结构 SiCN 薄膜的形成产生了重要影响.

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60176002)

[†] 通信作者. Email: xieeq@lzu.edu.cn

2005-10-27 收到

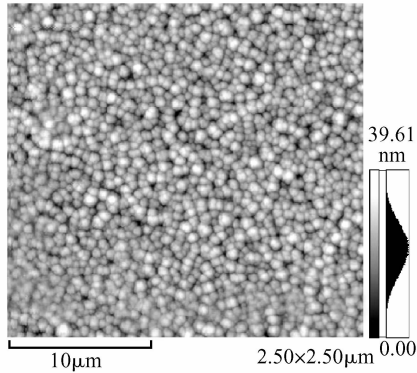


图1 SiCN 薄膜的 AFM 照片

Fig.1 AFM micrograph of the SiCN film deposited at 800°C

实验采用高阻仪测量了薄膜样品的直流电导. 测量前, 预先在样品表面蒸镀条形铝电极, 并在氮气氛围下 400°C 退火 20min 以形成欧姆接触, 测量在 1.33×10^{-3} Pa 的真空条件下进行. 图 2 给出了 N_2 流量为 12sccm、衬底温度为 800°C 时沉积的 SiCN 薄膜的电导率对温度的依赖关系. 图中的线性拟合直线表明, 薄膜样品呈现出典型的半导体导电特征, 电导率对温度的依赖关系很好地满足了下式的指数规律.

$$\sigma \sim \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$$

式中 E_a 为电导激活能; σ_0 是电导率前因子; k_B 为玻耳兹曼常数; T 为绝对温度. 根据图 2 计算得到的 $E_a \approx 0.27$ eV, 这可能对应于带尾附近的氮缺陷态能级的激活能.

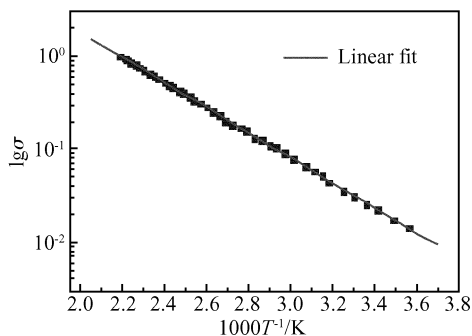
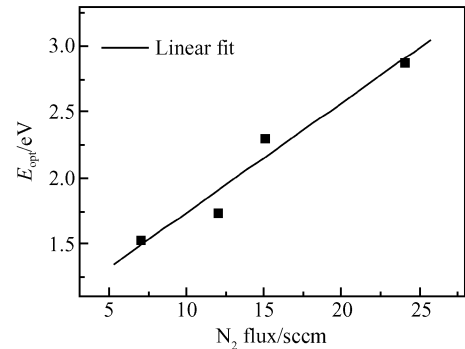


图2 薄膜的直流电导对温度的依赖关系

Fig.2 Temperature dependence of conductivity

为了研究 N_2 流量对 SiCN 薄膜禁带宽度的影响, 在 800°C 衬底温度条件下沉积制备了不同 N_2 流量比的样品. 图 3 是根据 Tauc 理论模型^[11] 计算得到的 SiCN 薄膜样品的光学带隙 (E_{opt}). 随着 N_2 流量的增加, SiCN 薄膜的光学带隙也逐渐变宽. 这一实验结果与 Machorro 等人^[3] 的研究结果一致. N_2 流量的增加, 增加了等离子体中 N_2 分子和 N 原子

的电离几率, 使更多的 N 离子参与反应进入薄膜中, 从而起到调整薄膜能带结构的作用. 这说明, 通过调整沉积实验中的 N_2 流量参数能够制备出不同带隙的 SiCN 薄膜材料. 这种带隙可调的 SiCN 薄膜材料在要求带隙可调的光电器件技术领域中有广泛的应用价值.

图3 N_2 流量对薄膜光学带隙的影响Fig.3 Influence of N_2 flux on E_{opt}

4 结论

利用射频溅射法在石英玻璃衬底上制备了纳米结构 SiCN 薄膜, 薄膜表面结构致密, 由平均直径约 50nm 的 SiCN 纳米颗粒组成. SiCN 薄膜样品呈现出典型的半导体导电特征. 通过调整 N_2 流量参数可以获得不同带隙的 SiCN 薄膜材料, 这种带隙可调的纳米结构 SiCN 薄膜在未来的半导体光电器件应用领域会有广阔的应用前景.

参考文献

- [1] Casady J B, Johnson R W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications; a review. *Solid State Electron*, 1996, 39: 1409
- [2] Bendeddouche A, Berjoan R, Bêche E, et al. Structural characterization of amorphous SiC_xN_y chemical vapor deposited coatings. *J Appl Phys*, 1997, 81: 6147
- [3] Machorro R, Samano E C, Soto G, et al. SiC_xN_y thin films alloys prepared by pulsed excimer laser deposition. *Appl Surf Sci*, 1998, 127~129: 564
- [4] Besling W F A, Goossens A, Meester B, et al. Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride thin films. *J Appl Phys*, 1998, 83: 544
- [5] Chen L C, Chen C K, Wei S L, et al. Crystalline silicon carbon nitride; a wide band gap semiconductor. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2463
- [6] Gong Z, Wang E G, Xu G C, et al. Influence of deposition condition and hydrogen on amorphous-to-polycrystalline SiCN films. *Thin Solid Films*, 1999, 348: 114
- [7] Tarntair F G, Wu J J, Chen K H, et al. Field emission properties of two-layer structured SiCN films. *Surf Coat Tech*, 2000, 137: 152
- [8] Radnoczi G, Safran G, Czigan Zs, et al. Structure of DC

- sputtered Si—C—N thin films. *Thin Solid Films*, 2003, 440: 41
- [9] Chen C W, Lee M H, Chen L C, et al. Structural and electronic properties of wide band gap silicon carbon nitride materials—a first-principles study. *Diam Relat Mater*, 2004, 13: 1158
- [10] Sundaram K B, Alizadeh Z, Todi R M, et al. Investigations on hardness of rf sputter deposited SiCN thin films. *Mater Sci Eng*, 2004, A368: 103
- [11] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys Status Solidi*, 1966, 15: 627

Deposition of SiCN Nano-Films by Sputtering Method on Quartz Substrate*

Lin Hongfeng, Xie Erqing[†], Zhang Jun, Yan Xiaoqin, and Chen Zhiyong

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Nano-structure silicon carbon nitride (SiCN) films were deposited by radio-frequency (RF) sputtering method. Nano-grains with ~ 50 nm diameter were formed and distributed tightly leading to a compact surface of SiCN films. Conductivity of the nano-SiCN films were in agreement with exponential law of typical semiconductors. Optical band gap (E_{opt}) of the SiCN films can be adjusted through altering the N_2 flux during deposition. The alterable E_{opt} of the SiCN films would make them to be a potential photoelectric material in the future.

Key words: sputtering; nano-SiCN; films

PACC: 5270G; 7360F; 7865P

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0124-03

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 60176002)

[†] Corresponding author. Email: xieeq@lzu.edu.cn

Received 27 October 2005