

# RF 溅射碳化硅薄膜的结构研究

王英华 汤海鹏\* 田民波 李恒德

(清华大学工程物理系, 北京)

1988年3月21日收到

本文作者用 RF 溅射法获得碳化硅薄膜, 利用 AES、XPS、TEM 和 UPS 等现代分析仪器研究了碳化硅薄膜的结构。溅射薄膜中 Si:C≈1:1, 主要化学键形式为 Si-C 共价键, 原子排布状态为非晶态, 并且在短程结构中存在大量畸变与缺陷, 薄膜为不理想非晶结构, 带尾较长。

**主题词:** 碳化硅、溅射薄膜、结构, 非晶碳化硅

## 一、序言

碳化硅具有高强度、高耐磨性、耐蚀性、并且具有良好的电学性能, 所以引起人们的广泛研究兴趣。它在电子工业、太阳能及换能器领域都有重要的地位<sup>[1-4]</sup>。

人们对碳化硅薄膜的制作、结构、性质作了大量的研究<sup>[5-10]</sup>, 但对其结构有着不同的看法<sup>[11,12]</sup>。

本文就 RF 溅射碳化硅薄膜作了较为全面而系统的研究, 并对其化学结构、原子排布状态、电子结构等提出了一些看法。

## 二、试样制备

制样设备为 JS-450 射频溅射仪。基片与靶之间的距离为 25mm—40mm, 溅射气体为高纯 Ar, 基础真空度为  $1 \times 10^{-5}$  托, 溅射气压为  $2 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$  托, 溅射速率为 0.6—0.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。功率密度为 6.0—6.5 W/cm<sup>2</sup>。

靶为烧结碳化硅,  $\phi = 100\text{mm}$ , 主要杂质为 O、W 和 Al 等。

针对不同的试验要求, 分别采用抛光瓷片, 氯化钠、玻璃和石英玻璃为基片。

## 三、电子能谱分析

利用 Perkin-Elma 多功能电子能谱仪, 对所制试样进行了分析研究。

### 1. AES 分析

\* 硕士研究生, 本文为他的论文工作的一部分。

AES 谱定量分析的误差为  $\pm 10\text{--}20\%$ <sup>[13]</sup>, 分析深度为  $3\text{--}10\text{\AA}$ .

在作 AES 谱之前, 先用  $\text{Ar}^+$  离子束溅射清洗试样表面, 试样为溅射在抛光瓷片上的碳化硅薄膜。试样的俄歇微分谱如图 1 所示。由谱仪自带的计算机程序计算结果为, 薄膜中的硅、碳之比近于 1, 即  $\text{Si:C} \approx 1:1$ 。并且作了试样的深剖 AES 谱, 实验表明, 沿薄膜深度方向的成分分布是均匀的。

为了进一步了解溅射薄膜中的硅与碳的结合状态, 比较了溅射膜中的  $\text{C(KLL)}$  谱和石墨的  $\text{C(KLL)}$  谱(图 2)。图 2 示出(a)、(b) 两者的副峰形状和数目皆不相同, 而 (a) 却与单晶  $\text{SiC}$  的谱相一致<sup>[14]</sup>。这说明薄膜中的碳不是单质状态, 而是与硅的键合态。

## 2. XPS 谱分析

图 3 给出基片温度为  $90^\circ\text{C}$  时的试样的  $\text{C}(1s)$  和  $\text{Si}(2p)$  光电子峰, 基片为抛光瓷

片。分析这些光电子峰, 将它们的数据与基片温度为  $300^\circ\text{C}$  试样的数据一并列于表 1 中, 并与纯硅和石墨的数据<sup>[15]</sup>相比较。

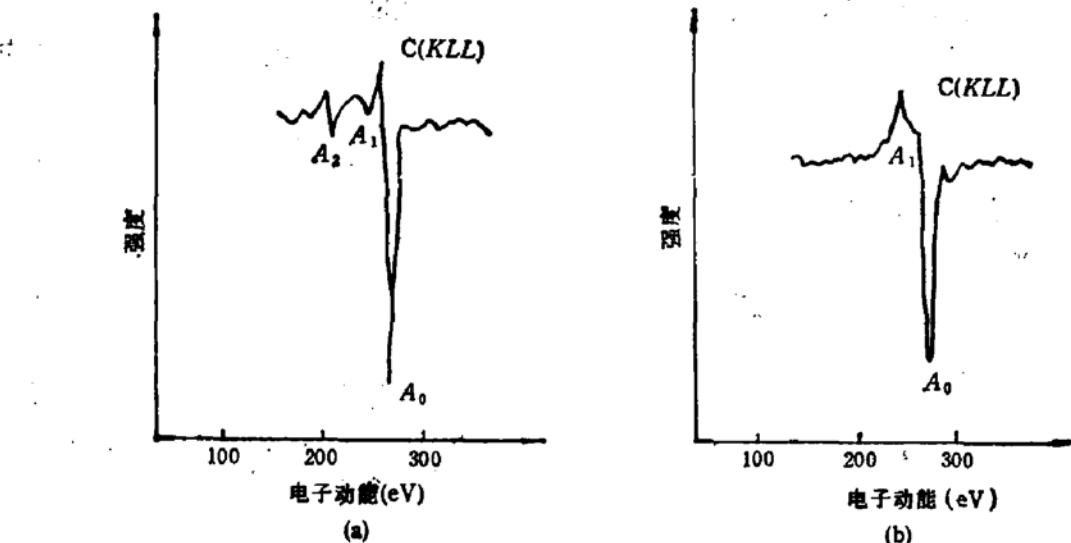


图 2 不同化学结构中碳的俄歇峰特征。(a) RF 溅射  $\text{SiC}$  薄膜; (b) 石墨或吸附碳

表 1 中的  $\text{Si}(2p)$  和  $\text{C}(1s)$  峰的半高宽用  $\Delta_{\text{Si}}$  和  $\Delta_{\text{C}}$  表示, 两峰之间的间隔用  $\text{C}(1s)-\text{Si}(2p)$  表示, 由于峰的对称性较好, 用半高强度处弦的中位表示峰位。化学位移是指光电子峰的相对位置随化学态的不同而发生的变化。由于实验中不能准确地确定某一峰的峰位(因表面电荷效应所致), 所以不能用各个峰的绝对位移, 只能用两个峰之间的相对移动来表征化学位移量。

从表中看出, 溅射薄膜中  $\text{SiC}$  的化学位移为  $1.9\text{ eV}$ , 峰宽为  $2.5\text{--}3.0\text{ eV}$ , 而晶体  $\text{SiC}$  的化学位移为  $2.7\text{ eV}$ , 峰宽仅为  $1\text{--}2\text{ eV}$ 。溅射  $\text{SiC}$  薄膜的化学位移偏小, 峰宽偏大, 说明

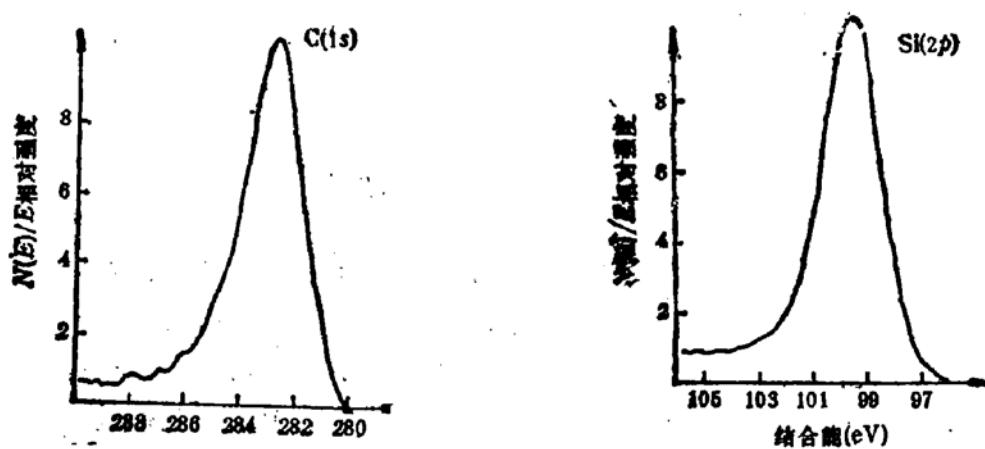


图3 SiC 薄膜中的 Si 和 C 的内层光电子峰。基片温度为 90℃

薄膜中硅-碳之间的共价键是不完全和不完善的，可能存在缺陷和畸变，例如错配、配位数、键长、键角等的畸变。

表1 光电子峰位、峰宽与化学位移

eV	Si(2p)	$\Delta_{\text{Si}}$	C(1s)	$\Delta_{\text{C}}$	C(1s)-Si(2p)	化学位移
硅 石墨	99.6	1.5			184.9	0
碳化硅晶体	100.3	1.7	284.5	1.5	182.2	2.7
90℃镀样	99.7	2.5	282.5	1.7	183.0	1.9
300℃ 镀样	100.5	2.8	282.7	2.8	183.1	1.8

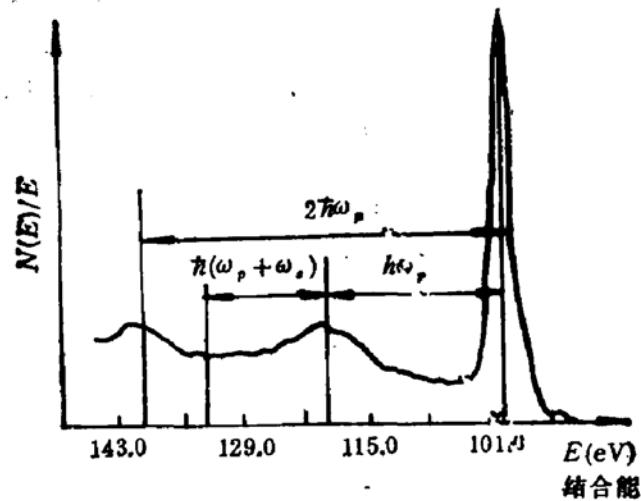


图4 Si(2p) 及其等离子激元损失峰。基片温度为 90℃

图4表示，在RF溅射薄膜的XPS谱中，与在单晶SiC的谱中一样，在主峰后面也存在一系列弱而宽的等间距的伴峰，它们是因光电子遭受等离子激元损失而形成的。图中测得的等离子激元能量为  $\hbar\omega_p = 20.5\text{ eV}$ 。单晶SiC的等离子激元能量是  $22.5\text{ eV}$ ，而硅和石墨的值分别为  $17\text{ eV}$  和  $7.5\text{ eV}$ 。所以，薄膜中的基本结构为碳化硅的化合物结构。同时由于  $\hbar\omega_p = \left(\frac{4\pi\hbar^2 n_e e^2}{m_e}\right)^{1/2}$ <sup>[16]</sup>，可以大致确定薄膜中价电子密度  $n_e$  与单晶SiC中的价电子

密度之比,即  $(20.5/22.5)^2 \approx 83\%$ 。而对于所有化合键都饱和的理想非晶态,价电子密度约为单晶的 91%—93%。

#### 四、透射电镜分析

利用 H800-200C  $\times 200\text{kV}$  电子显微镜对基片为 90°C 和 350°C 溅射的 SiC 薄膜进行了电子衍射分析和形貌分析,由图 5 所示。电子衍射图中呈现出漫散的晕环,这说明溅射薄膜的原子构型是长程无序的,即为非晶或微晶膜。薄膜的这种无序结构相当稳定,700°C 马火 1 小时后,试样的衍射环与形貌图基本与图 5 相同。它们的形貌相中都无衬度。

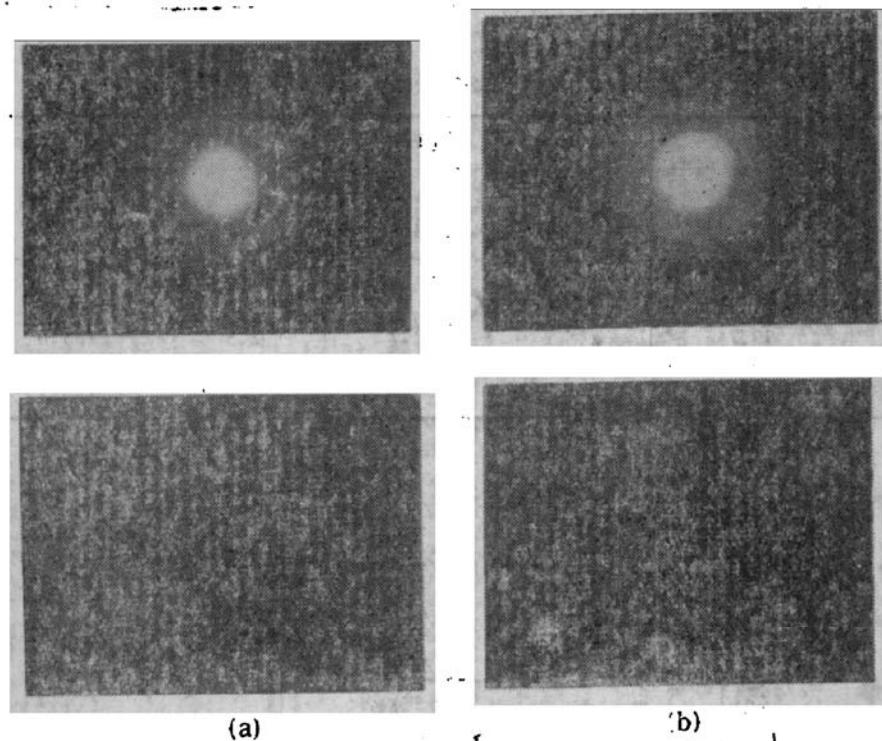


图 5 SiC 薄膜的形貌与电子衍射图。(a) 基片为 90°C; (b) 基片为 350°C,  $3 \times 10^4$  倍, NaCl 基片

#### 五、光吸收分析

光吸收谱反映了能带中电子态的跃迁过程,和电子态的分布状况。图 6 中 (a) 为溅射薄膜的典型吸收系数谱。从图中看出,当光子的能量增加到一定值时,吸收系数迅速增大,即形成吸收边。吸收边对应着电子的带间激发。Mott 根据非晶态的电子结构导出在吸收边处存在关系  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ 。即可以对吸收边附近的吸收系数  $\alpha$  与光子能量  $\hbar\omega$  按上式进行拟合。根据拟合曲线的斜率和截距,可以求出常数  $B^2$  和光学禁带宽度  $E_g$ 。图中 (b) 为利用 (a) 中数据  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B(\hbar\omega - E_g)$  拟合的  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} \sim \hbar\omega$  谱,由该谱得到  $E_g \approx 1.9\text{eV}$ ,  $B^2 = 1.6 \times 10^{-5}\text{eV/cm}$ 。

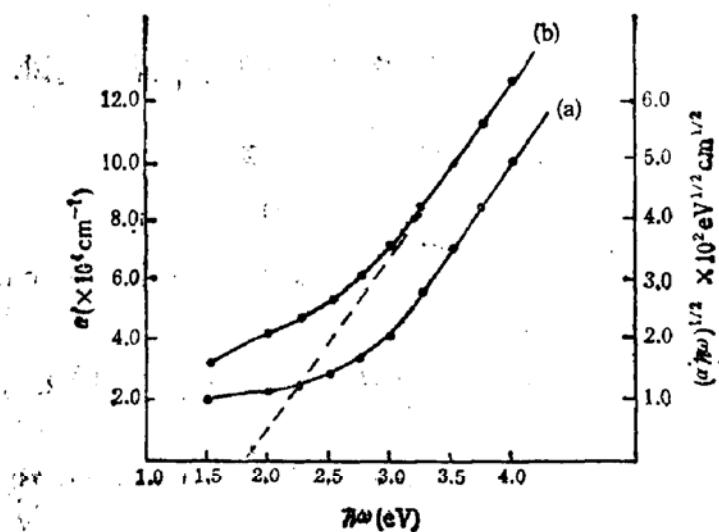


图 6 溅射 SiC 非晶膜的吸收谱  
(a) 吸收系数谱 (b) 由 (a) 拟合的  $(\alpha \hbar\omega)^{1/2} \sim \hbar\omega$  谱(基片为玻璃)

分别测试基片温度为 90°C 和 390°C 时溅射的薄膜 UPS 谱, 拟合后得出它们的光学禁带宽度  $E_g$  和  $B^2$  常数分别为 1.7 eV,  $1.0 \times 10^{-3}$  eV $\text{cm}^{-1}$  和 2.1 eV,  $1.2 \times 10^{-3}$  eV $\text{cm}^{-1}$ 。试样分别在 300°C 和 500°C 退火 1 小时后再测 UPS 谱, 随退火温度升高,  $E_g$  和  $B^2$  都增大, 同时符合线性拟合的范围缩短。这说明退火使吸收边移向高能端, 如图 7 所示。

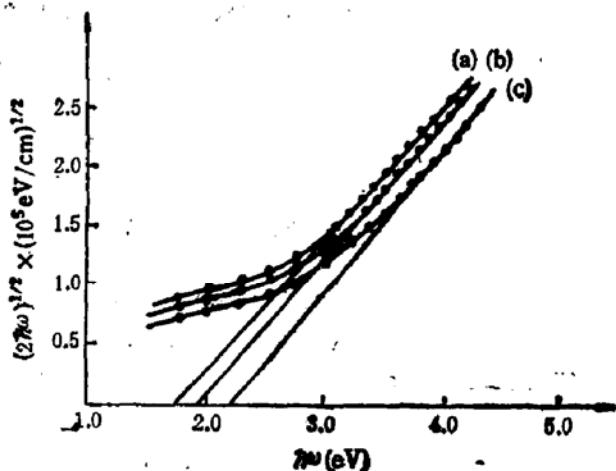


图 7 溅射碳化硅薄膜的  $(\alpha \hbar\omega)^{1/2} \sim \hbar\omega$  谱  
(a) 未退火 (b) 300°C 退火 (c) 500°C 退火 基片为石英玻璃膜厚 1000 Å

## 六、结 论

综合上述实验, 我们可以得到如下的结果。

1. RF 溅射 SiC 薄膜中成分近于 Si:C=1:1。薄膜的化学结构主体为 SiC 化合物;
2. RF 溅射 SiC 薄膜的原子结构为长程无序态, 即为非晶薄膜, 薄膜由 Si-C 畸变四面体无规堆积而成;
3. 退火可以减少短程序中的缺陷, 消除悬挂键, 使隙态密度减小, 尾态收缩,  $E_g$  增

大。

SiC 烧结靶由建筑材料科学研究院丁德辉同志提供，在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Colman Goldberg, Silicon Carbide, 453, Pergamon Press (1960).
- [2] Colman Goldberg, Silicon Carbide, 496, Pergamon Press (1960).
- [3] E. E. Violin and Y. M. Tairov, Silicon Carbide-1973, 565, University of South Carolina Press, (1974).
- [4] D. A. Anderson and W. E. Spear, *Phil. Mag.*, 22, 903(1970).
- [5] Tawada *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 21, 297(1982).
- [6] Tawada *et al.*, Fourth Photovoltaic Solar Energy Conference Proceeding, 698(1982).
- [7] E. Ligeon, *J. Appl. Phys.*, 51, 2167(1980).
- [8] C. J. Mogab and W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, 39, 3640(1968).
- [9] E. A. Fagen, Silicon Carbide, 1973, 542, University of South Carolina Press (1974).
- [10] H. Matsunami *et al.*, *J. Electro. Mater.*, 8, 249(1979).
- [11] A. Sproul *et al.*, *Phil. Mag.*, B54, 113(1986).
- [12] M. Garman and S. A. Solin, *Solid State Commun.*, 15, 761(1974).
- [13] 陆家和、陈长彦, 表面分析技术, 电子工业出版社(1987)。
- [14] Cheng Guang-hua *et al.*, *J. Non-cryst. Sol.*, 59 & 60, 577(1983).
- [15] D. Briggs and M. P. Seah, Practical Surface Analysis, 515, John Wiley and Sons Ltd. (1983).
- [16] N. H. March and M. Parrinello, Collective Effects in Solids and Liquids, 4, Adam Hilger Ltd (1982).
- [17] E. A. Dauis and N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 22, 903(1970).

### Structural Research of RF-Sputtered Silicon Carbide

Wang Yinghua, Tang Haipeng, Tian Minpo and Li Hengde

(Department of Engineering Physics, Qinghua University, Beijing)

#### Abstract

Silicon carbide films were obtained through RF-sputtering. The structure of the films is studied by using modern analytical techniques such as AES, XPS, TEM and UPS. For RF-sputtered films, the composition is about Si: C=1:1, the predominant chemical bond is covalent, and the films are amorphous. There are a lot of defects in the short range structure, which is not an ideal amorphous structure with a longer band tail.

**KEY WORDS:** Silicon carbide, Sputtering film, Structure, Amorphous