

研究简报

非晶碳化硅薄膜和非晶锗-碳薄膜的拉曼散射研究

李国华 陶明德 谭 辉 曲凤钦 韩 英

(中国科学院新疆物理所)

1985年11月23日收到

测量了用高频溅射法生长的非晶碳化硅薄膜的室温拉曼谱。观察到在 $400-600\text{cm}^{-1}$ 、 $700-1000\text{cm}^{-1}$ 、 $1200-1600\text{cm}^{-1}$ 处的三个宽拉曼散射峰，分别对应于 Si-Si、Si-C、C-C 键。并发现在不同电阻率的样品中三个峰的相对强度有明显的差别。同时测量了高频溅射法生长的非晶锗-碳薄膜的室温拉曼谱。与非晶碳化硅薄膜不同，没有观察到对应于 Ge-C 键的拉曼散射峰。

用高频溅射法生长的非晶碳化硅薄膜是制作宽温区半导体热敏电阻的理想材料之一。了解非晶碳化硅薄膜中的成键情况对于理解它的电导特性、改善器件性能有重要意义。在非晶碳化硅薄膜中同时存在着 Si-C、Si-Si 和 C-C 键，它们都是拉曼活性的。所以利用拉曼光谱技术可以得到关于这三种键键合情况的信息。

关于非晶碳化硅薄膜的拉曼散射已有不少研究^[1-6]。对于用不同方法生长的非晶碳化硅薄膜(含氢的或不含氢的、不同的硅碳比)得到的结果不尽相同，说明生长条件及硅碳组分比对薄膜中的键合情况有很大影响。在大部分谱图中都可以观察到对应于 Si-Si、C-C 和 Si-C 键的拉曼散射峰，但它们的相对强度有很大不同。对此目前还没有很满意的解释。

本文主要测量了用高频溅射法生长的非晶碳化硅薄膜的室温拉曼谱，并发现这些峰的相对强度与样品电阻率之间有一定的关系。

对于用同样方法生长的非晶锗-碳薄膜的拉曼谱还未见过文献报道。本文介绍了我们的测量结果并作了简短讨论。

非晶碳化硅薄膜用 6H-SiC 多晶靶在 SBR 1104E 高频溅射炉中用高频溅射法生长得到。衬底为 (111) 面的单晶硅，衬底温度为 580—620°C，溅射功率为 300W，氩气压为 10^{-2} 托，溅射时间为 5 小时，碳化硅薄膜的厚度约为 $4\mu\text{m}$ 。制得的样品在 PHI 550 电子能谱仪上测俄歇谱来确定 Si 和 C 的成分比。结果表明在薄膜中 Si 的成分略多于 C 的成分，约为 $\text{Si}_{0.55}\text{C}_{0.45}$ 。样品电阻率是在 $5 \times 5\text{mm}^2$ 的方型样品的四角溅射上电极，用范德堡法测得。具体的样品生长条件及 α 值、室温电阻率见表 1。非晶锗-碳薄膜是用单晶锗和石墨粘合成的复合靶高频溅射而成。衬底也是单晶硅。溅射时衬底不特地加热，具体条件也见表 1。拉曼谱测量在 T-800 激光拉曼光谱仪上进行，入射光为氩离子激光器的 5145\AA

线，至样品上的功率约 200mW。采用背散射配置，用柱形透镜聚光以防止样品发热。每次测量扫描 4 次用计算机叠加。

表 1 样品的生长条件及主要特性

样品号	衬底温度 (°C)	溅射功率 (W)	溅射时间 (小时)	C/Si (原子数比)	组分	室温电阻率 (Ωcm)
N-1	600	300	5	0.74	Si _{0.57} C _{0.43}	2.1×10 ³
N-2	620	300	5	0.79	Si _{0.56} C _{0.44}	2.9×10 ⁴
N-3	580	280	5	—	—	3.6×10 ³
N-4	580	300	5	0.85	Si _{0.55} C _{0.45}	3.2×10 ⁴
Ge-C	不加热	300	2	*0.30	Ge _{0.77} C _{0.23}	—

* 为 C/Ge

图 1 画出了四块不同电阻率样品的室温拉曼散射谱。在图中同时用箭头标出了非晶硅、碳化硅单晶和石墨的拉曼散射峰位置。从 N-2 和 N-4 样品的拉曼谱中可以清楚地看到在 400—600cm⁻¹ 范围内有一个峰，峰值位置与非晶硅的 TO 峰的位置 (480cm⁻¹) 相对应，它应该是非晶碳化硅薄膜中 Si-Si 键的拉曼峰。在 700—1000cm⁻¹ 处有一宽峰，在 N-4 样品中此宽峰表现为两个可以明显分开的小峰。根据单晶碳化硅的拉曼峰位置 (TO, 789cm⁻¹, LO 966 cm⁻¹^[7]) 分别与此两小峰的位置相对应可以认定这两个峰是非晶碳化硅薄膜中 Si-C 键的拉曼峰。在 N-2 样品中，这两个峰互相交迭而不能分辨开来。在 1200—1600cm⁻¹ 处也有一宽峰，与石墨的拉曼散射峰(单晶石墨 1575cm⁻¹, 含缺陷时同时出现 1340cm⁻¹ 峰)^[8]相对应，应该是非晶碳化硅薄膜中 C-C 键的拉曼峰。在 N-3 样品的拉曼谱中，对应于 C-C 键的峰的相对强度明显变大，但仍可看到对应于 Si-Si 键和 Si-C 键的峰。在 N-1 样品的拉曼谱中已很难分辨出 Si-Si 键和 Si-C 键所对应的拉曼峰了。

图 2 画出了 Si-Si 峰、Si-C 峰、C-C 峰的积分强度与样品室温电阻率的关系。在计算积分强度时，用一圆滑的曲线包络谱线的底部作为基线，只计算基线以上部分的面积。由于这样所取的基线有一定的随意性，对结果会有一些影响。不同样品间的相对强度的比较已根据所接收到的信号的强弱作了修正。可以看到，对于低电阻率的样品，三个峰的积分强度比较接近。随着电阻率的增大，C-C 键的相对强度变大，而 C-Si、Si-Si 键的相对强度减小。对高电阻率的样品 C-C 键的相对强度占压倒的优势。考虑到由俄歇谱测得的这些样品的 χ 值只有很小差异，这种相对强度的明显变化可能是由于这些样品中的键合情况的差异所引起的。C-C 键的相对强度大的另一个可能原因是它的拉曼散射效率比 Si-Si 键大^[1]，但未见到这些散射效率的具体测量结果。由于非晶材料的电导特性与它的结构情况、悬键态密度等有密切关系。样品的电阻率和拉曼峰相对强度之间的相互关系可以提供材料的电导特性与成键情况之间的联系的某些信息，在这方面还有待于进一步的研究。

图 3 画出了非晶锗-碳薄膜的拉曼散射谱。图中用箭头标出了非晶锗、单晶锗和石墨的拉曼散射峰的位置。从这些峰的位置可以认定 200—300cm⁻¹ 的峰对应于 Ge-Ge 键，1200—1600cm⁻¹ 的峰对应于 C-C 键。与非晶碳化硅薄膜不同，在非晶锗-碳薄膜中没有

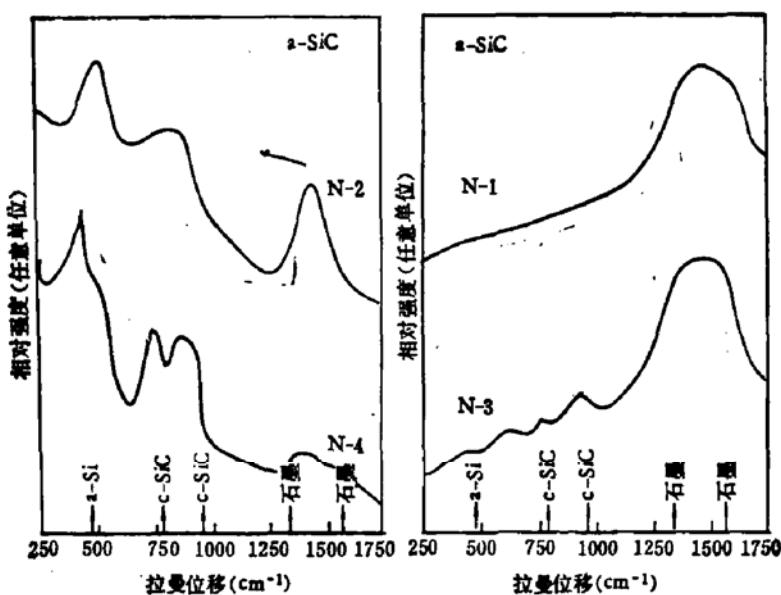


图 1 非晶碳化硅薄膜的拉曼谱

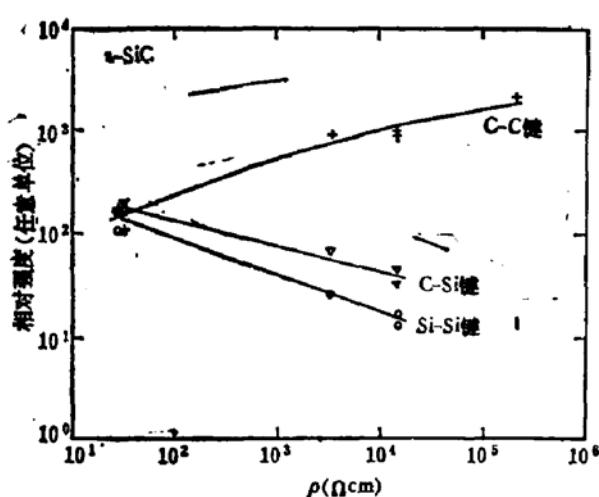
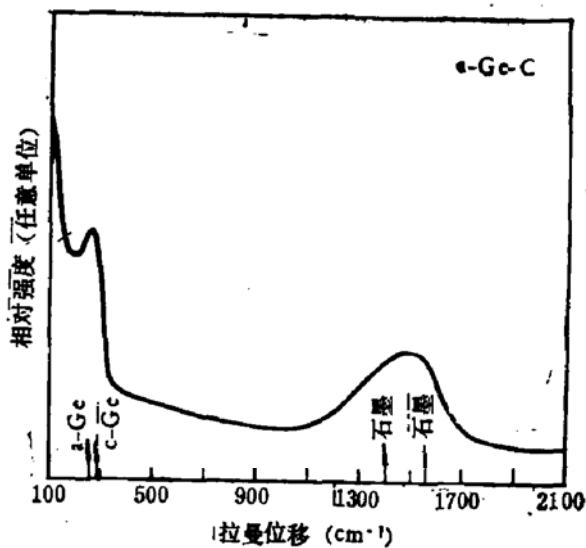
图 2 α -SiC 中拉曼峰的相对强度与样品电阻率的关系

图 3 非晶锗-碳薄膜的拉曼谱

观察到与 Ge-C 键相对应的拉曼峰。这可能是这个峰与另两个峰交迭而不能分辨出来，也可能是由于样品中只有很少的 Ge-C 键从而不能观察到相应的拉曼峰，有待于其它实验手段的印证。

总述以上结果可以看到：在非晶碳化硅薄膜中可以观察到与 Si-Si 键、Si-C 键和 C-C 键相对应的拉曼散射峰。在非晶锗-碳薄膜中只观察到与 Ge-Ge 键、C-C 键相对应的拉曼峰。不同的非晶碳化硅样品的室温电阻率与拉曼峰的相对强度有一定关系，它可以提供电导特性与键合情况关系的某些信息。

中国科学院半导体研究所汪兆平、韩和相等同志在拉曼测量中给予很多方便，钟战天，邢益荣同志帮助进行俄歇谱测量。王占国等同志帮助进行电阻率测量。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Y. Inoue, S. Nakashima, A. Mitsubishi, S. Tabata and S. Tsuboi, *Solid State Commun.*, **48**, 1071 (1983).
- [2] R. Dutta, P. K. Banerjee and S. S. Mitra, *Solid State Commun.*, **42**, 219 (1982).
- [3] M. Gorman and S. A. Solin, *Solid State Commun.*, **15**, 761 (1974).
- [4] J. P. GeRault, R. Morancho and G. Constant, *Philos. Mag.*, **B49**, 11(1984).
- [5] A. Morimoto, M. Kumeda and T. Shimizu, *J. Non-Crystal Solids*, **59—60**, 537 (1983).
- [6] J. P. GeRault, R. Morancho and G. Constant, *Thin Solid Film*, **101**, 83(1983).
- [7] D. W. Feldman, J. H. Parker Jr, W. J. Choyke and L. Patrick, *Phys. Rev.*, **170**, 698 (1968).
- [8] M. I. Nathan, J. E. Smith Jr and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **45**, 2370 (1974).

Raman Scattering from Amorphous SiC and Ge-C Films

Li Guohua, Tao Mingde, Tan Hui, Qu Fengqin and Han Ying
(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

The Raman spectra of RF sputtered amorphous SiC films are measured at room temperature. There are three broad Raman peaks at $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ and $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, corresponding to Si-Si, Si-C, C-C bands, respectively. The relative integrated intensities of these peaks are quite different in the samples with various resistivities. It was also measured that Raman spectra of RF sputtered amorphous Ge-C film. In contrast to the case of a-SiC film, the Raman peak corresponding to Ge-C bonds has not been observed.