

低碳含量 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 薄膜的化学键结构^{*}

王 燕¹ 岳瑞峰¹ 韩和相² 廖显伯³ 王永谦³ 刁宏伟³ 孔光临³

(1 清华大学微电子学研究所, 北京 100084)

(2 中国科学院半导体研究所 超晶格和微结构国家重点实验室, 北京 100083)

(3 中国科学院半导体研究所 表面物理国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 利用两种不同激发波长进行 Raman 测量, 研究了低碳含量 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ ($\sim < 20\text{at. \%}$) 薄膜的结构特征。采用 647.1nm 激发时, 由于激发光能量接近于各样品的光学带隙, 因而在样品中具有较大的穿透深度; 而采用 488nm 激发时, 激发光被样品表面强烈吸收, 探测深度的变化造成了两种激发下 Raman 谱出现较大的差异。实验结果表明样品体内存在硅团簇结构, 样品的自由表面存在一层高浓度的缺陷层。这两种空间的不均匀性造成了高能激发时 Raman 谱的 TO 模频率和半高宽比低能激发时有大的红移和展宽。以上结果证明不同激发波长将造成 Raman 测量结果的差异。

关键词: $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 薄膜; Raman 测量; 硅团簇

PACC: 7830; 6855; 6146

中图分类号: TN 304.2⁺ 4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4277(2001)05-0599-05

1 引言

近二十年来, $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 薄膜作为光电子器件中的重要材料在国内外受到了普遍关注。由于可以通过改变化学组分 x 来改变其光学带隙和各种物理、电学特性, 因此优化生长条件, 提高物理特性, 了解其局域化的化学键结构具有十分重要的理论和实际意义。对于 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 的结构已有许多研究小组采用 Raman 光谱进行了研究^[1-3], 但是这些研究并没有得出一致的关于非晶网络中有序度与碳含量关系的物理图象。以低碳含量样品为例, Bhusarai^[1] 认为 TO 模半高宽 Γ_{TO} 随 x 增加而减小, 而 TO 模频率 ω_{TO} 随 x 增加向低频方向移动; Morimoto^[2] 认为 Γ_{TO} 与 x 无关, 而 ω_{TO} 随 x 增加而蓝移; Morell^[3] 采用两种激发波长研究这些量与 x 的关系时发现, 当少量碳加入到非晶硅网络中时, 样品体内的有序度在提高, 而表面不表现出有规律的变化趋势。与文献[3]类似, 本文采用 647.1 和 488nm 两种激发波长来研究低碳含量样品的 Raman 谱, 通过比

较 Γ_{TO} 和 ω_{TO} 随激发能量的变化, 推断低碳含量 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 薄膜的微结构。

2 实验

$a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 样品由 PECVD 方法分解硅烷、甲烷和氢气的混合气体制备。SiH₄、CH₄ 和 H₂ 的流量分别为 5、1—8 和 15sccm, 衬底温度保持在 250℃, 反应室压力为 133Pa 左右, 功率为 0.1W/cm², 膜厚为 0.3—1μm。薄膜的结构由 Raman 和红外方法研究, 采用高阻 c-Si(111) 作衬底。红外测量是在 Magna-760 型傅立叶红外光谱仪上进行。微区 Raman 测量是在法国 Jobin-Yvon 公司生产的 T 64000 型 Raman 光谱仪上进行的, 该系统具有三单色仪, 分辨率为 0.25cm⁻¹, 探测器为液氮冷却的 CCD 系统。利用 Ar⁺ 488nm 线和 Kr⁺ 647.1nm 线作为激发光源, 束斑面积约 1μm², 照在样品上的功率一般在几个 mW, 以避免样品发热或晶化。以上测量均在室温下进行。

* 国家自然科学基金青年基金资助项目(批准号为 59702005)。

王 燕 女, 1967 年出生, 副教授, 目前从事硅基材料发光和集成电路 CAD 方面的工作。

2000-04-06 收到, 2000-06-29 定稿

©2001 中国电子学会

3 结果和讨论

目前常用两种方法来描述硅碳合金的组分,一种采用样品沉积时甲烷的气相混合比 y ,即 $y = [\text{CH}_4]/[\text{CH}_4 + \text{SiH}_4]$;另一种则直接采用硅碳原子比 x ,即 $x = [\text{C}]/[\text{C} + \text{Si}]$.两个参量之间的关系为:当 $y \leq 0.6$ 时, $x \approx y/3^{[4]}$.本文采用典型的器件质量样品的制备条件,碳含量限制在不使器件性能恶化的范围内.我们采用甲烷的气相混合比 y 来表征样品碳含量,实验中共采用四个样品,碳含量分别为 $y = 0$ 、 $y = 0.17$ 、 $y = 0.37$ 和 $y = 0.5$,其相应的光学带隙分别为 1.75、1.86、1.92 和 1.99 eV.

图 1 为不同碳含量样品的红外吸收谱,谱中主要有六个吸收峰,如箭头所示.位于 620cm^{-1} 附近的较强的吸收带为 Si—H_n 摆动或滚动模; 750cm^{-1} 附近的较弱的振动带为 Si—C 伸缩模.这个振动模的存在证明了在薄膜中已经形成了硅碳合金;而位于 890cm^{-1} 附近的弱吸收带为 Si—H₂ 和 Si—H₃ 的弯

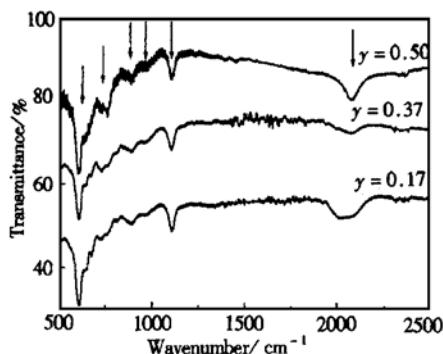


图 1 不同碳含量样品的红外吸收谱

FIG. 1 IR Spectra of a-Si_{1-x}C_x : H Samples with Different C Contents

折模;位于 1000cm^{-1} 的弱振动带来自 CH₂—Si 和 CH₃—Si 弯折和摆动模; 1100cm^{-1} 附近的锐吸收带源于膜中杂质氧引入的 Si—O—Si 键的吸收;而 Si—H 伸缩振动模位于 $2030\text{--}2080\text{cm}^{-1}$, 随碳含量增加而增加.在纯 a-Si : H 中,该振动位于 2000cm^{-1} ,向高频方向的移动源于硅原子除与氢原子成键外还同时与碳原子成键,因此这个模式随碳含量增加而蓝移,进一步证明碳原子进入薄膜后已与硅原子成键.由于实验中我们选取的是低碳含量样品,因此从红外测量中可以发现样品中 Si—H 键各种振动模较强,但从位于 750cm^{-1} 附近 Si—C 振

动带的出现和 Si—H 伸缩振动随 C 含量增加蓝移这两个现象可以判断碳原子和硅原子在膜中不以自由相分布存在,它们已形成化学秩序.

图 2 为四个样品的 Raman 散射谱,激发波长为 488nm.从图中可以看出,当碳含量从 0 增至 0.5 时,主要观察到的仍是 Si—Si 集团振动,随碳含量

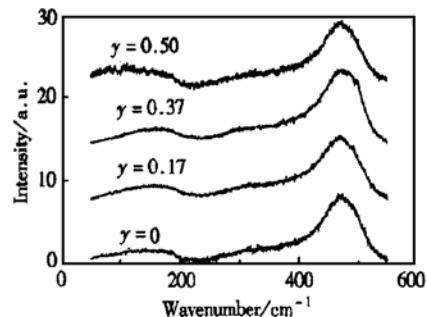


图 2 488nm 激发的不同碳含量样品的 Raman 谱

FIG. 2 Raman Spectra of a-Si_{1-x}C_x : H Samples with Different C Contents Irradiated by 488nm

增加谱线仅有微小变化.样品表现出与 a-Si : H 类似的峰型,表明在本文研究的碳含量范围内,非弹性光散射主要表现出 a-Si : H 中的声子分布特征.因为碳含量较低,薄膜中尚未形成 C—C 键,而 Si—C 键的散射截面较低^[5],所以在 Raman 谱中难以直接观察到 Si—C 和 C—C 振动.整个谱线由清晰可辨的 TA、LA、LO、TO 四个特征峰组成.所有 Raman 原始数据在减基线后用 $(n(\omega) + 1)$ 因子相除,得到约化 Raman 谱^[6],其中 $n(\omega)$ 为玻色因子.这时谱线可用四个分别与 TA、LA、LO 和 TO 对应的高斯分布函数拟合.我们选择对样品短程序敏感的两个量:TO 模半高宽 Γ_{TO} 和 TO 模频率 ω_{TO} ,并将它们与甲烷气相混合比 y 的关系绘于图 3 和图 4.

首先分析 Γ_{TO} .众所周知,TO 模的半高宽是四面体结构非晶材料键角无序的度量.从图 3 中可以看出,采用 647.1nm 波长激发,随碳含量增加, Γ_{TO} 仅有弱的展宽;而采用 488nm 激发,各样品的半高宽均高于或等于 647.1nm 激发的结果,且随碳含量变化半高宽不断下降,变化幅度比较剧烈.在两种波长激发下,半高宽对非晶硅样品差别最大,对高碳含量样品则比较接近.值得注意的是,647.1nm 波长所对应的能量为 1.9eV,与各样品的光学带隙接近,和该激发光能量相对应的吸收深度还未达到样品的厚度(未有单晶硅衬底信号出现),因此这时探测到的 Raman 信号主要反应的是样品体内的特征.

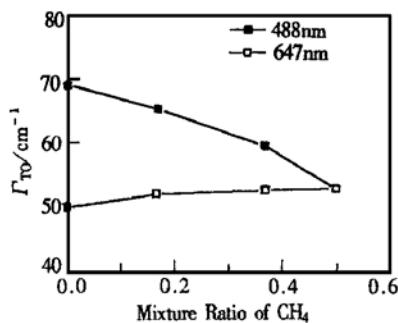


图3 不同碳含量样品的TO模半高宽与甲烷气相混合比的关系

FIG. 3 Relationship Between Γ_{TO} and CH₄ Mixture Ratio

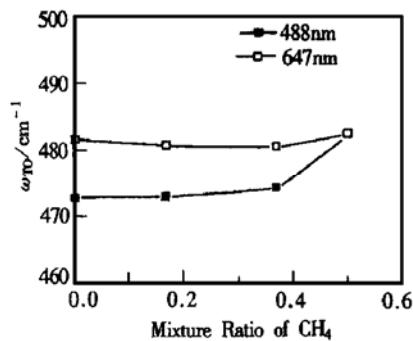


图4 不同碳含量样品的TO模频率与甲烷气相混合比的关系

FIG. 4 Relationship Between ω_{TO} and CH₄ Mixture Ratio

647.1nm 激发时不同碳含量样品不仅半高宽变化不大,从图4中还可以看到其TO模频率随碳含量也几乎不变,这是一个值得讨论的问题。在硅与碳形成的四面体结构的固溶体中,Si与C有以下几种成键方式:Si—Si, Si—C和C—C。这三种键的键长分别为0.235、0.188和0.155nm^[7],键能分别为2.35、3.21和3.70eV。在富硅碳化硅合金中,当碳含量较低时,样品中不存在C—C键,这里不加讨论。由于硅碳两种原子尺寸上的差异, Si—Si键长与Si—C键长的失配达21%,且这两种键的力常数也不相同,因此膜中应该存在大的应力,使得TO模的频率和半高宽随碳含量的增加应有较大的改变,但实验中观察到的现象并非如此,这与薄膜体内大量氢的存在有关^[8]。由于碳的电负性(2.5)大于硅的电负性(1.8),因此随碳含量增加,氢更倾向于与碳成键,使碳以不同的C—H_n(n=1,2,3)集团存在^[1,8],并采取连接硅网络之间的桥键或位于硅网络边界的

成键方式,以使得碳对硅网络的有序度影响最小。虽然Si—Si键与Si—C键长失配达21%,但是CH₃集团与硅原子尺寸相当^[9],因此尽管膜中总的氢含量较高^[8],Si网络中氢含量保持较低的水平,导致硅网络具有高的致密性和有序度。Budaguan^[10]从原子力显微图象中直接观察到了a-Si:H及其合金中尺寸为30至几百nm的岛状结构,他们认为这些高密度的岛主要由Si—Si键组成,H原子和合金原子主要位于岛的边界处,这一结果证明了上述推断。正是由于碳原子的特殊结构,在样品中形成了高密度的硅团簇结构,碳原子和氢原子以Si—C键和C—H_n形式位于硅团簇边界,因此碳原子的引入并未严重破坏硅网络的结构,Raman信号表现出来的仍主要是Si—Si振动特性,碳含量对TO模的频率和半高宽影响不大。采用488nm激发时,情况则不同,TO模半高宽从y=0时的69cm⁻¹降至y=0.5时的53cm⁻¹,TO模频率也比647.1nm激发有较大的红移,且从y=0时的473cm⁻¹移至y=0.5时的483cm⁻¹,变化范围达~10cm⁻¹。与半高宽相同,两种波长激发下TO模频率对非晶硅膜差别最大,对高碳含量样品比较接近。这时与激发光能量相对应的透射深度对a-Si:H约为几十纳米,只有表面和近表面的结构被探测到,因此Raman谱表现出与低能激发不同的特征。值得注意的是,随碳含量增加,样品的无序度不断增加^[11,12],半高宽反而下降,我们认为这与各样品不同的光学带隙有关。因为碳含量增加,光学带隙不断增加,所以激发光透射深度也在不断增加,TO模半高宽随碳含量增加而减小,表明有序度随透射深度也在不断增加。对于碳含量最高样品,其TO模频率和半高宽在两种激发波长下接近,这是因为两种激发光在样品中的透射深度相对接近;而对非晶硅样品,因其光学带隙较窄,两种激发光的透射深度差别最大,所以TO模频率和半高宽差别最大。采用不同波长激发,样品结构本身并无变化,只是透射深度在变化。上述实验结果表明,本文研究的非晶硅碳薄膜表面缺陷态浓度较高,随着向体内深入,样品有序度逐渐提高。关于这一结论在a-Si:H的ESR和PDS实验中也被观察到^[13,14],a-Si:H自由表面存在一层缺陷浓度很高的薄层,这个薄层具有比体内更宽的导带尾和价带尾,与表面缺陷有关的深带隙态浓度也比体内高得多。我们认为正是由于这一高浓度缺陷层的存在,使得采用不同能量激发研究a-Si_{1-x}C_x:H的微结构

时 Raman 测量出现了不一致的结果。对于 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 合金，自由表面这一层高浓度缺陷薄层的厚度，其缺陷态分布特征及其与碳含量的定量关系，还有待深入的研究。

4 结论

本文采用两种不同的激发波长研究了低碳含量 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 薄膜的 Raman 谱。结果表明，当采用 488nm 激发时，随碳含量从 0 增至 0.5，其 TO 模频率从 473cm^{-1} 蓝移至 483cm^{-1} ，而 TO 模半高宽从 69cm^{-1} 降至 53cm^{-1} 。采用 647.1nm 激发时，TO 模频率和半高宽几乎不随碳含量变化。由于这两种激发光在样品中的穿透深度不同，造成了 Raman 信号的不同。以上结果表明，在 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 体内，由于碳和硅原子尺寸和电负性的差异，形成了硅团簇结构，碳原子和氢原子以 Si—C 键和 C—H_n 键的形式存在于硅团簇的边界区域；另外，在 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 自由表面还存在一层高浓度缺陷层。这两种空间结构的不均匀性造成不同激发能量得到的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 的 Raman 结果存在一定的差异。

参考文献

- [1] D. M. Bhusari and S. T. Kshirsagar, J. Appl. Phys., 1993, **74**: 2731.
- [2] A. Morimoto, S. Oozora, M. Kumeda and T. Shimizu, Solid State Commun., 1983, **48**: 773.
- [3] G. Morell, R. S. Katiyar, S. Z. Weisz and I. Balberg, J. Non-Cryst. Solids, 1996, **194**: 78.
- [4] F. Demichelis, G. Grovini, F. Giorgis, C. F. Pirri, E. Tresso, G. Amato, H. Hettemans, W. Grevendunk and P. Rava, J. Non-Cryst. Solids, 1993, **164**—**166**: 1015.
- [5] Y. Inoue, S. Nakashima, A. Mitsuishi, Tabata and S. Tsuboi, Solid State Commun., 1983, **48**: 107.
- [6] D. Beeman, R. Tse and M. F. Thorpe, Phys. Rev., 1985, **B32**: 874.
- [7] A. Chehaidar, R. Carles, A. Zwick, C. Meunier, B. Cros and J. Durand, J. Non-Cryst. Solids, 1994, **169**: 37.
- [8] J. Robertson, Philos. Mag., 1992, **B66**: 615.
- [9] J. Sotiropoulos and G. Weiser, J. Non-Cryst. Solids, 1987, **97**/**98**: 1087.
- [10] B. G. Budaguan, A. A. Aivazov, D. A. Stryahilev, E. M. Sokolov and T.-W. Metselaar, J. Non-Cryst. Solids, 1998, **226**: 217.
- [11] R. A. Street, N. H. Nickel and C. C. Tsai, J. Non-Cryst. Solids, 1995, **190**: 33.
- [12] S. Liedtke, K. Lips, M. Bort, K. Jahn and W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids, 1989, **114**: 522.
- [13] H. Curtins and M. Favre, Advances in Disordered Semiconductors, Edited by Hellmut Fritzsche, World Scientific, 1989, 1: 329.
- [14] X. Xu, A. Morimoto, M. Kumeda and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys., 1987, **26**: L1818.

Characterization of Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide Alloys with Low Carbon Concentrations*

WANG Yan¹, YUE Rui-feng¹, HAN He-xiang², LIAO Xian-bo³, WANG Yong-qian³, DIAO Hong-wei³ and KONG Guang-lin³

(1 Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2 State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(3 State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The network disorder of a-Si_{1-x}C_x:H films, with carbon concentration below 20at.% has been studied by means of Raman spectroscopy. Two different radiations are employed: one is Kr⁺ 647.1nm, which is weakly absorbed, with the corresponding energy nearly the same as the optical gaps of these materials; the other is Ar⁺ 488nm that is strongly absorbed at the free surface, whose corresponding energy is higher than the optical gaps of the materials. Owing to the variations of probed depth attained by two excitation radiations a significant difference is observed in the Raman spectra, which indicates the existence of two kinds of spatially inhomogeneities: a highly disordered thin layer near free surface and inhomogeneities in the bulk. When excited with strongly absorbed radiation, the frequency and width of TO mode have a relatively large redshift and broadening compared with the weakly absorbed one. The above results indicate that different radiation may lead to different Raman results.

Key words: a-Si_{1-x}C_x:H films; Raman spectroscopy; Si cluster

PACC: 7830; 6855; 6146

Article ID: 0253-4177(2001)05-0599-05

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No.59702005.

WANG Yan female, born in 1967, associate professor. Her current research interest is in luminescence of Si-based materials and IC CAD.

Received 26 April 2000, revised manuscript received 29 June 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics