

制备参数和退火对 a-C : H 膜光学性质的影响 *

陈光华^{a,b} 卢阳华^b

(^a 北京工业大学应用物理系 北京 100022)

(^b 兰州大学物理系 兰州 730000)

摘要 本文主要研究了制备参数和退火对 a-C : H 膜的光学性质的影响。得到了样品的吸收系数、光学带隙和带尾宽度等反映 a-C : H 膜电子能带结构的物理参数。结果表明,吸收系数随着衬底温度、射频偏压增加而上升,随反应室压强的升高而下降;光学带隙随衬底温度、射频偏压增加而下降,随反应室压强的升高而变宽。随着退火温度 T_a 的升高,氢含量减少,带尾变宽,带隙变窄。

PACC: 7280N, 7865

1 引言

由于硬质 a-C : H 膜表现出一系列类金刚石材料的特性,特别是它在可见光和红外较宽的范围内具有高透过率的优点,加之其化学惰性、热传导率高、硬度高等特性,因而它作为一种光学元件表面保护膜具用很大的应用前景^[1]。

与 Si,Ge 材料不同,C 具有 sp^2 和 sp^3 两种不同的成键形式,在类金刚石 a-C : H 膜中,碳原子的 sp^2 和 sp^3 的比例、分布状况等直接影响到它的宏观物理物质,使其结构和物理特性复杂多变。而且氢的掺入,能起到补偿悬挂键及某些缺陷态的作用,有助于四配位碳原子的稳定,形成 CH、 CH_2 、 CH_3 、(CH_m)_n 等多种形态的碳氢键。由于类金刚石薄膜的微观结构、物理和化学性质强烈地依赖于制备条件和热处理,因此本文主要探讨制备参数和退火条件对 a-C : H 膜光学性质的影响。对光学性质的研究不仅可以得到微观结构方面的物理信息,而且对它在光学元件、表面防护和太阳能利用等方面的应用也是十分有益的^[2~4]。本文研究了它在 Urbach 带尾和 Tauc 吸收区的光学吸收性质,包括吸收系数、光学带隙和带尾宽度

* 北京市自然科学基金资助项目

陈光华 男,1936 年生,教授,博士导师,主要从事半导体物理及新型功能薄膜材料的研究
1995 年 8 月 5 日收到初稿,1995 年 11 月 15 日收到修改稿

等光学参数随制备参数和退火温度的变化规律.

2 实验

a-C : H 膜样品的制备采用电容耦合射频辉光放电方法, 碳源为高纯 CH₄ 气体, 射频频率为 13.6MHz, 衬底置于负偏置的电极板上. 沉积速率为 0.15nm/s.

样品退火是在石英管退火炉中进行, 退火温度分别为 423、523、573、623 和 673K, 退火时间为 30min, 用 N₂ 气作为保护气体, 流量为 40sccm(cm³/min at STP).

光吸收谱是在室温下采用日立 Hitachi-330 型光谱仪测量的, 入射光波长从 250 到 2600nm, 全部数据用计处机进行处理.

3 结果与讨论

根据 J. Tauc 理论^[5], 假设在导带和价带边附近态密度与能量关系式为抛物线, 并设与光子能量有关的跃迁矩阵元为常数, 即有:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B_0(h\nu - E_{\text{opt}}) \quad (1)$$

其中 B_0 为一与材料性质有关的常数, 一般在 $10^5 \sim 10^6$ 之间; E_{opt} 为光学带隙. 由(1)式可知, 在 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 图上基本为一直线. 将它外推到 $h\nu$ 轴上, 其截距即为光学带隙 E_{opt} . 由斜率 B_0 值, 可以得到带尾宽度 E_0 ^[6]:

$$E_0 = (4\pi/c)(\sigma_{\text{min}}/n_0 B_0) \quad (2)$$

其中 σ_{min} 为最小金属电导率; n_0 为材料的折射率.

3.1 吸收系数 α 随沉积参数的变化

图 1(a)、(b) 分别给出了入射光子能量 $h\nu = 1.5\text{eV}$ 时, a-C : H 膜的吸收系数随射频自负偏压 U 和反应室压强 P 的变化规律. 可以看出, 随着偏压 U 的升高, 吸收系数在增加; 而

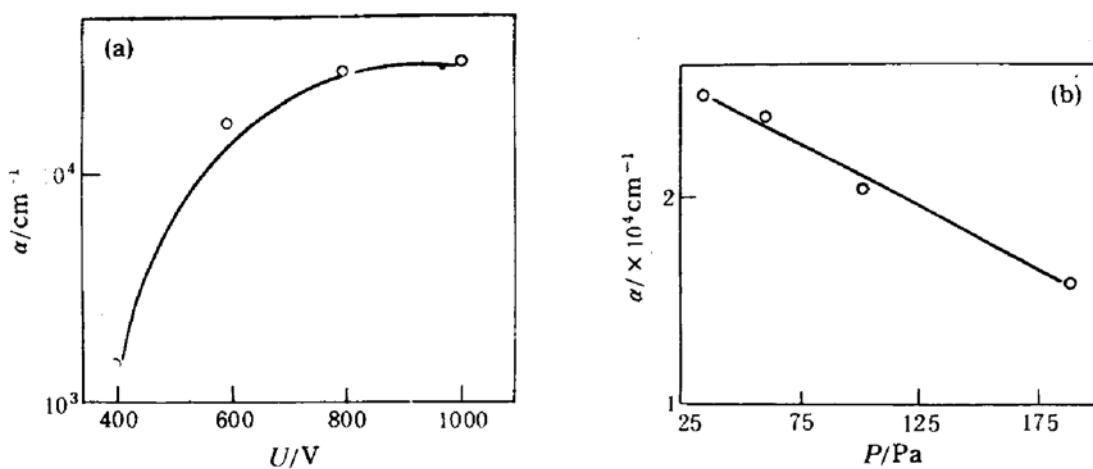


图 1 入射光子能量 $h\nu = 1.5\text{eV}$ 时, a-C : H 膜的吸收系数 α 随沉积参数的变化规律

(a) α 随射频自负偏压 U 的变化

(b) α 随反应室压强 P 的变化

随着反应室压强 P 的升高, α 呈下降趋势. 这可能与薄膜中的氢含量有关. 因为氢的掺入有利于 sp^3 比例的增加, 同时会形成各种形态的 C-H 键, 这两个因素都会使其电子能带带隙

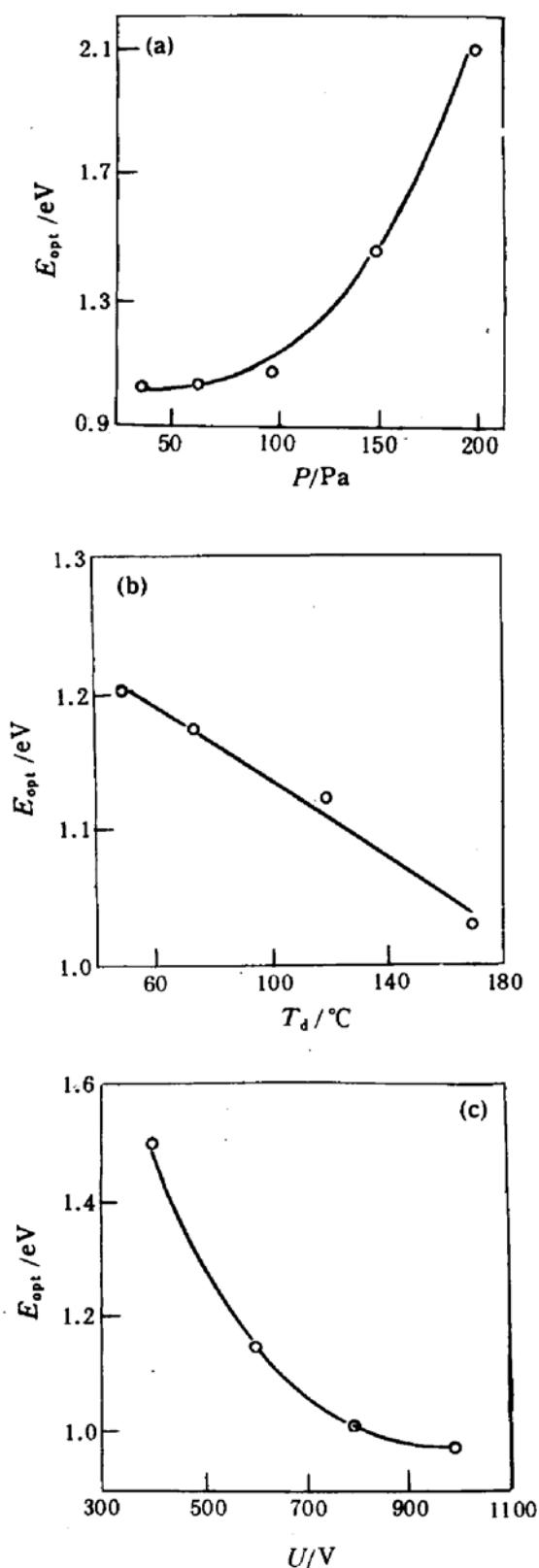


图 2 a-C : H 膜的光学带隙 E_{opt} 随沉积参数的变化规律

- (a) E_{opt} 随反应室压强 P 的变化;
- (b) E_{opt} 随衬底温度 T_d 的变化;
- (c) E_{opt} 随射频偏压 U 的变化.

通过测量样品的吸收光谱,可以确定样品的光吸收系数 α 和光子能量 $h\nu$ 的关系(见图3). 吸收系数在所测量的光子能量范围内,一致地随着衬底温度的升高而增大. 对 $\alpha >$

变宽. 因而使相应的吸收系数下降. 同时还可以看出, 吸收系数随反应室压强 P 的变化幅度比对射频偏压 U 的变化幅度要小些. 这可以由成膜的等离子体能量同负偏压和反应压强的关系 $E \sim UP^{-1/2}$ 得到说明. E 通过改变膜中的 $\text{sp}^2 : \text{sp}^3$ 比例和氢含量, 使其吸收系数 α 随 E 的增大而上升. 因此, U 的改变对吸收系数 α 的贡献比反应压强 P 的贡献大得多.

3.2 光学带隙随沉积参数的变化

图 2(a)为衬底温度 $T_d = 170^\circ\text{C}$, 射频自负偏压 $U = 900\text{V}$ 时, a-C : H 膜样品的光学带隙 E_{opt} 随反应室压强 P 的变化. 随着压强的增加, E_{opt} 急剧上升.

图 2(b)为射频偏压 $U = 900\text{V}$, 反应室压强 $P = 65\text{Pa}$ 时, a-C : H 膜样品的光学带隙 E_{opt} 随衬底温度 T_d 的变化. 随着衬底温度的升高, E_{opt} 呈线性下降趋势.

图 2(c)为衬底温度 $T_d = 170^\circ\text{C}$, 反应室气压 $P = 65$ 时, a-C : H 膜样品的光学带隙 E_{opt} 随射频偏压 U 的变化. E_{opt} 随着偏压 U 的增加急剧下降.

由以上 E_{opt} 的变化规律我们认为, 影响 E_{opt} 的直接原因是膜中的含氢量和 $\text{sp}^2 : \text{sp}^3$ 比例及其分布. 氢含量的增加, 一方面通过钝化悬挂键, 减少膜中的内应力, 衬偿缺陷态, 有助于 sp^3 键的增加, 从而使光学带隙变宽; 另一方面, 氢与碳原子形成各种形态的 C-H 键, 则它的带隙必然受到 C 的 π -态的影响, 使带隙变窄, 缺陷态增多^[3]. 氢正是通过这两个方面的作用来影响 a-C : H 膜的能带宽度及其隙态密度的. 同时 $\text{sp}^2 : \text{sp}^3$ 比例的增加会以 $\pi - \pi$ 键的形式形成窄带隙. 只要将完全 sp^2 结构的零带隙石墨和完全 sp^3 结构的 5.5eV 宽带隙的金刚石做一个类似的比较, 就不难理解这一点. 此外, sp^2 原子团的大小及分布也是影响其光学带隙的一个重要因素. 一般来说, 较大的 sp^2 类石墨原子团具有较窄的能隙^[3].

3.3 退火对 a-C : H 膜光吸收的影响

10^4cm^{-1} 的范围为高能(Tauc)吸收区,对应于电子从价带向导带的激发而进行的吸收过程.其它的 α 范围,从 5×10^2 到 $5\times 10^3\text{cm}^{-1}$,即图6中直线相关以外部分为低能吸收带尾区,可按下式表达:

$$\alpha(hv) = \alpha_\infty \exp[-(hv - E_\infty)/E_0(T)] \quad (3)$$

这就是 Urbach 带尾吸收.其中 $E_0(T)$ 为带尾宽度. $\ln\alpha \sim hv$ 在 Urbach 带尾区应为一直线.而且,对不同的衬底温度 T_s ,这些直线交于一点,即 Urbach 焦点 E_∞ .由图3可得到 $E_\infty = 5.6\text{eV}$ 和 $\alpha_\infty = 2.15 \times 10^5\text{cm}^{-1}$.与 Datta 等人的数据一致^[7].

由图3和(3)式得到 E_0 和 T_s 的关系,如图4所示.随 T_s 的升高,带尾宽度在扩展,即退火

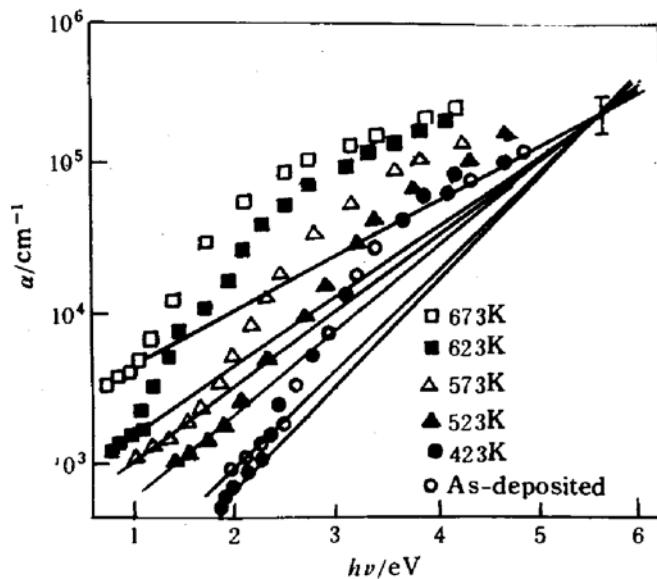


图3 不同温度退火后,样品的光吸收系数 α 和入射光子能量 hv 的关系

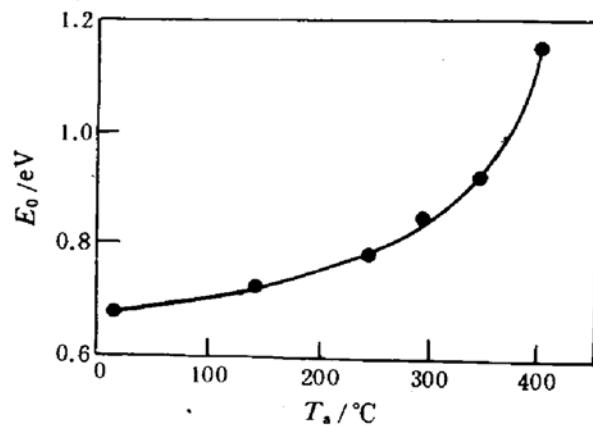


图4 带尾宽度 E_0 和退火温度 T_s 的关系

有助于增加无序结构的定域态密度.我们知道,在低能部分对包含 sp^2 和 sp^3 键的 a-C:H 膜来说,其光吸收机制主要是由带尾定域态中的 π 电子激发跃迁引起的,而 σ 电子跃迁对应光吸收的高能部分.因此带尾宽度 E_0 的增加,反映了 $\text{sp}^2:\text{sp}^3$ 比例的上升.

由图3中的数据,按照不同的光子能量,将吸收系数对 T_s 的关系重画 $\alpha \sim T_s^{-1}$ 线,即等能线,如图5所示.不同的等能线有一个共同的交点,即 $T_s = 950\text{K}$.这个值相当于石墨形成温度,Datta 等人也得到过相似的结论^[7].

图6为 $(ahv)^{1/2}$ 对 hv 的变化关系.可以看出,在高能 Tauc 吸收区符合(1)式的线性规律.

由图6可以得到样品的光学带隙 E_{opt} 随退火温度 T_s 的变化关系,如图7所示.光学带隙 E_{opt} 随着退火温度 T_s 的升高而降低. B_0 随 T_s 的变化也有类似的关系.在 T_s 从0到300°C的范围内, E_{opt} 随衬底温度的上升缓慢下降,而在 T_s 超过300°C以后的100°C内, E_{opt} 急剧下降了约1eV.可能与高温退火条件下氢从膜中的逸出有关.

重新绘制图5和图7中的实验数据,得到光学带隙 E_{opt} 和带尾宽度 E_0 的关系,如图8所示. E_{opt} 随 E_0 的增加线性下降,并且其数据可近似地表达为下式:

$$E_{\text{opt}} = 3.76\text{eV} - 2.2E_0 \quad (4)$$

这也表明:在退火过程中,因氢的逸出使缺陷态密度增大,也使 E_0 增大,使带隙变窄.目前有关文献资料报道的 a-C:H 膜的光学带隙范围在0.8~2.5eV之间,这意味着(4)式中的 E_0 的

不可能趋于零,说明在 a-C:H 膜中总存在一定的带尾宽度.

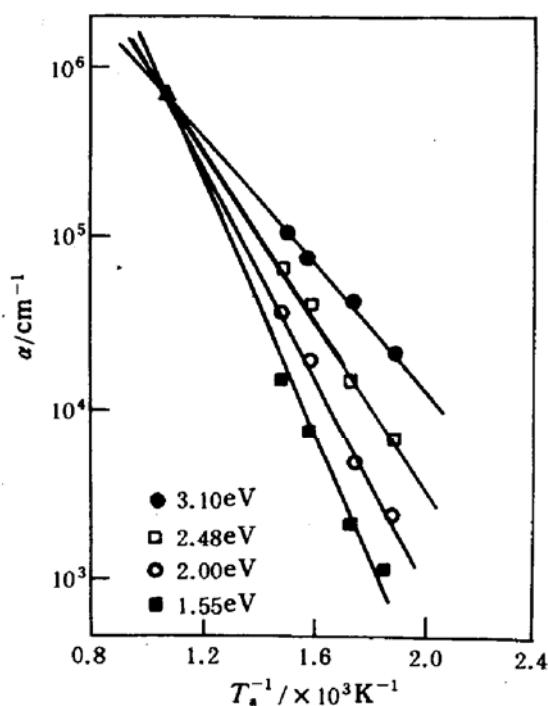


图5 吸收系数 $\alpha \sim T^{-1}$ 等能线

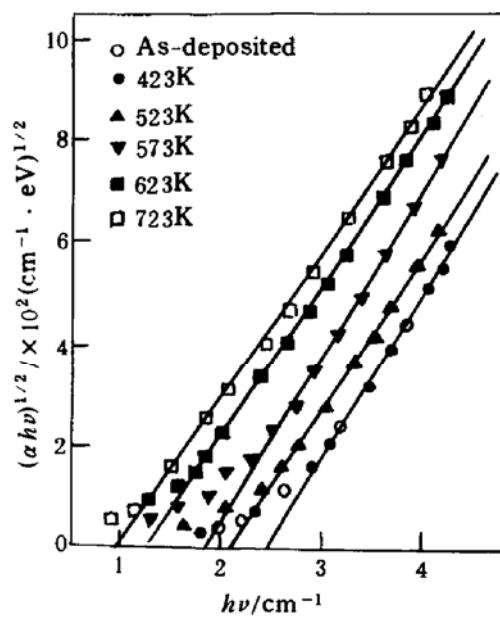


图6 不同温度退火后, $(\alpha h v)^{1/2} \sim h v$ 的变化关系

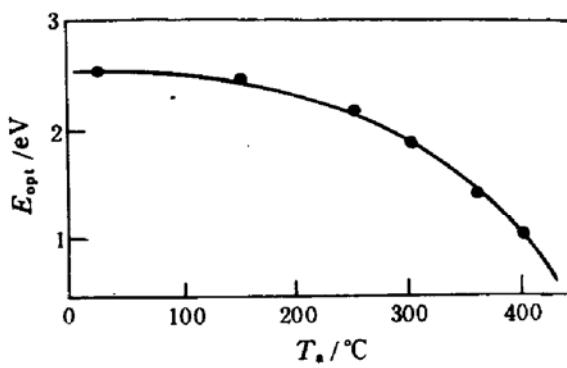


图7 光学带隙 E_{opt} 随退火温度 T_a 的变化

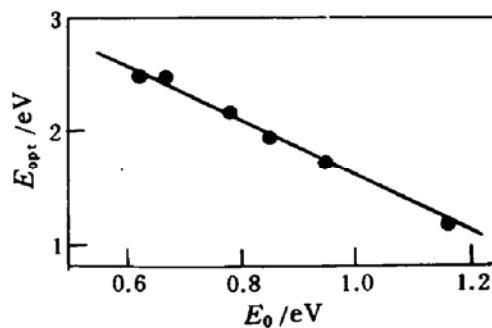


图8 光学带隙 E_{opt} 与带尾宽度 E_t 的关系

4 结论

1. a-C:H 膜的光吸收特性敏感地依赖于沉积参数. 吸收系数 α 随着射频偏压的升高而增大, 随着反应室压强的升高而下降.
2. a-C:H 膜的光学带隙 E_{opt} 随衬底温度、射频偏压的升高而下降, 随反应室气压的上升而变宽. 影响 E_{opt} 的主要因素是膜中的氢含量和 $sp^2:sp^3$ 比及其分布.
3. 退火使膜中的氢含量下降, 并使 $sp^2:sp^3$ 比和悬挂键密度 C_s^0 升高, 使结构无序增强、带尾变宽和光学带隙下降.

参 考 文 献

- [1] Y. Tzeng, M. Yoshikawa, A. Feldman(Editors), Applications of Diamond Films and Related Materials, Elsevier Science Publishers B. V. (1991), 703.
- [2] X. M. Tang, J. Weber and Y. Bear, Phys. Rev., 1993, **B48**:10124.
- [3] J. Robertson, Adv. Phys., 1986, **35**:317.
- [4] M. Vogel, O. Stenzel, R. Petrich, G. Schaarschmidt, and W. Scharff, Thin Solid Films, 1993, **227**:74.
- [5] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Status Solidi, 1966, **15**:627.
- [6] N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Cryst. Matterials, Clarendon Press, Oxford, (1979), 279.
- [7] T. Datta, J. A. Woollam and W. Notohamiprogjo, Phys. Rev., 1989, **B40**:5956.

Effects of Deposit Parameters and Annealing on Optical Properties of a-C:H Films

Chen Guanghua^{a,b} and Lu Yanghua^b

(^a Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

(^b Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Received 5 August 1995, revised manuscript received 15 November 1995

Abstract Effects of deposit parameters and annealing on the optical properties of a-C:H films are determined. The absorption coefficients, optical energy gap and band tail widths are obtained. The results show that the absorption coefficient increases with increasing substrate temperature and r. f. bias voltage, decreases with increasing pressure; Increasing thermal annealing temperature T_a , reduces the hydrogen content, lowers the energy gap and increases the absorption tail width.

PACC: 7280N, 7860