

热处理对氢化非晶碳膜光学性质的影响

陈树光 林树汉

(中山大学物理系)

摘要——用椭圆偏振光谱法研究了热处理对射频辉光放电淀积的氢化非晶碳膜光学性质的影响。结果表明, 500°C 温度退火使氢化非晶碳膜的光学性质发生明显改变: 折射率在短波端下降而在长波端上升, 消光系数、吸收系数和反射率都随退火温度的增加而逐渐增加, 而光学能隙则逐渐下降。对这些结果进行了初步讨论。

一、引 言

近年来, 由于氢化非晶碳膜(a-C:H)具有独特的性质而引起人们的广泛注意, 这些性质主要包括: 坚硬耐磨, 电阻率和热导率很高, 在红外区透明, 在可见光区吸收很小, 化学性质稳定, 不容易受酸、硷和有机溶剂的腐蚀等等。由于这些性质与金刚石类似, 所以也称之为“类金刚石”碳膜。此外, 非晶碳膜可以掺杂, 制成 N 型或 P 型非晶半导体材料。因此, 这种薄膜可以在光学复盖膜、抗磨损膜、MIS 器件的介质膜, 大规模集成电路的高绝缘导热膜以及太阳能电池等方面获得广泛的应用^[1~4]。

氢化非晶碳膜的性质与制备方法和工艺条件密切相关。目前制备 a-C:H 膜主要有离子束淀积、直流或射频辉光放电等离子体淀积、射频溅射淀积以及化学气相淀积等方法^[5~8]。其中以射频辉光放电法较为普遍。已经使用光吸收和反射、喇曼光谱、红外吸收光谱、直流电导率、扫描电镜和透射电镜、光致发光、电子衍射、电子能量损失谱等^[9~14]多种方法研究 a-C:H 薄膜的结构和光电性质。为了方便地研究 a-C:H 薄膜的光学性质, 近年来开始采用椭圆偏振光方法^[15], 该方法具有测量简单、迅速、非破坏性等特点, 并能同时确定薄膜的折射率 n , 消光系数 k 和厚度 d 。

本文采用椭圆偏振光谱法研究了射频辉光放电淀积的 a-C:H 薄膜的光学性质以及热退火对薄膜光学性质的影响, 并初步讨论了薄膜光学性质的变化与氢含量及结构转变的关系。

二、样 品 制 备

样品由射频辉光放电法制备, 通常含有碳氢的气体(如甲烷(CH₄)、乙烷(C₂H₆)、苯

(C₆H₆)、乙烯(C₂H₄)、乙炔(C₂H₂)等)都可以作为气体源。在本实验中我们用乙炔作为气体源。一部分样品用内平板电容耦合方式制备,另一部分样品则用外电容耦合方式制备。衬底为石英片或双面抛光高纯硅单晶片,后者用于测量红外吸收。薄膜的制备条件是:频率为13.56 MHz、功率为25 W、衬底温度为300°C、淀积时工作压强为46.6 Pa、气体流速为400 ml/min。

退火是在流动的高纯氩气(4个9)中进行的,在350~500°C的温度范围内,每隔50°C退火一次,每次恒温1h。退火后立即进行光学性质测量。

三、测量和计算方法

用自制的 TPP-1 型椭圆偏振光谱仪^[6]测量 a-C:H 膜的光学性质。测量时,起偏器位置为45°,旋转检偏器,由光电流的极大值、极小值及对应的检偏器方位角确定椭圆参数 ψ 和 Δ ^[17]。

通常在某一波长下,由一次椭圆测量获得的一组椭圆参数只能确定系统中的2个未知量,即薄膜的折射率 n 和厚度 d (相对于透明膜的情况,这时 k 可以忽略),或折射率 n 和消光系数 k (相对于厚吸收膜,这时 d 可看成无限大)。然而,a-C:H 薄膜是弱吸收膜,在简单的三相模型之下,仍然有 n 、 k 、 d 三个未知数(假定衬底的光学常数已知)。

已经提出一些由椭圆测量同时确定薄膜 n 、 k 、 d 的方法,如多入射角法、多厚度法、多环境法、内反射法等。这些方法的基本原理都是增加一次非相干的椭圆测量,以便单值地确定 n 、 k 、 d 。但这些方法在测量时都要求一定的附加条件,而且计算也比较复杂。采用数值逼近的方法由一组椭圆参数同时获得 n 、 k 、 d 值,这在数学上虽然可以实现,但有时会出现多值解的问题,即不只一组 n 、 k 、 d 值满足同一 ψ 和 Δ ,因此这种方法须要在适当的初始条件下才能采用。

恰好 a-C:H 薄膜在可见光的紫端及紫外区的吸收系数比较大,对于一般厚度的薄膜($d > 1 \mu\text{m}$), d 值往往大于入射光的透入深度,因此可用简单的厚吸收膜椭圆公式

$$n^2 = k^2 + \sin^2 \varphi \left[1 + \frac{\tan^2 \varphi (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (1)$$

和

$$k = \frac{\sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \sin 4\psi \sin \Delta}{2n(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \quad (2)$$

单值地确定 n 和 k , 式(1)及(2)中的 φ 为单色光的入射角。

对于其它波段,由于 k 值较小, d 不够大,上述公式已不适用。为了解决这一问题,我们根据薄膜物理性质的连续性和在不同波长下 d 值的一致性,采用 Monte Carlo 统计试验法,根据椭圆方程

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{\gamma_{1p} + \gamma_{2p} e^{-2i\delta}}{1 + \gamma_{1p} \gamma_{2p} e^{-2i\delta}} \cdot \frac{1 + \gamma_{1s} \gamma_{2s} e^{-2i\delta}}{\gamma_{1s} + \gamma_{2s} e^{-2i\delta}}, \quad (3)$$

由一组 ψ 、 Δ 值,分析出薄膜的 n 、 k 、 d 值。式中, r_{1s} 、 r_{1p} 、 r_{2s} 、 r_{2p} 为非涅尔系数, δ 为相邻两束光线的位相差。计算时,从可见光的紫端起算,逐渐移向红端,由此获得整个波长范围内的 n 、 k 、 d 值。

四、结果和讨论

固体的光学性质可以由 n 、 k 表征, 也可以由复介电常数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 表示, 其关系为 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ 及 $\epsilon_2 = 2nk$ 。对于样品 2 ($d = 1260 \text{ nm}$), 在各次退火之后, 其 ϵ_1 、 ϵ_2 随光子能量的变化情况如图 1 和图 2 所示, 图中曲线 1~5 分别表示未退火、350、400、450、500°C 退火的结果(与图 3、4、5 同)。由图 1 可见, 在 350° 和 400°C 下退火, ϵ_1 曲线较平坦, 在 450°C 及 500°C 下退火, ϵ_1 在高端迅速下降, 表明这时 n 的色散加剧。退火温度增加, 在低能端 ϵ_1 增加, 而高能端 ϵ_1 先增加而后下降。图 2 表明, ϵ_2 随退火温度的增加而增加, 在 400~500°C 温度范围, 变化更加明显, 这表明在该温度范围内氢气大量释出。与其它非晶材料相比, ϵ_2 值相当低, 这与 a-C:H 薄膜的密度较低有关。

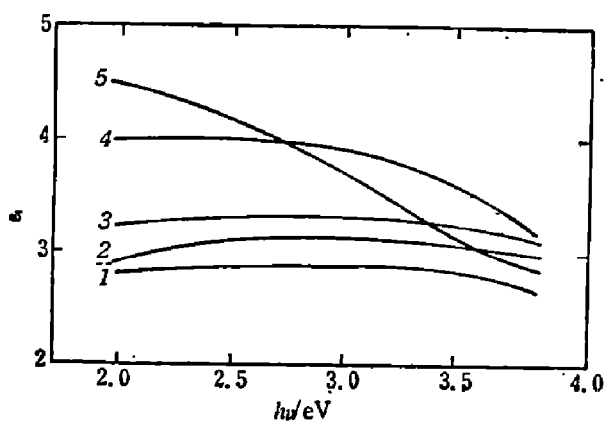


图 1 介电常数的实部 ϵ_1 与光子能量 $h\nu$ 的关系
Fig. 1 Real part of the dielectric constant ϵ_1 as a function of photon energy $h\nu$.

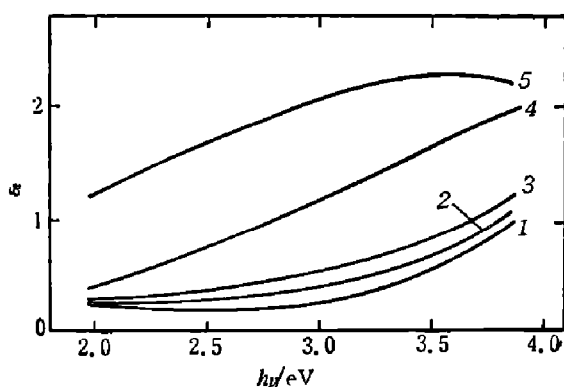


图 2 介电常数的虚部 ϵ_2 与光子能量 $h\nu$ 的关系
Fig. 2 Imaginary part of the dielectric constant ϵ_2 as a function of photon energy $h\nu$.

图 3 表示同一样品在各种退火温度下吸收系数随光子能量的变化情况, 吸收系数由 $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ 获得。图 3 表明, 在 350°C 的退火温度下, 吸收系数有所增加, 而在 450°C 及 500°C 下退火, 吸收系数则迅速增加, 特别是 500°C 退火后, α 比未退火时增加近一个数量级, 且在大部分区域内超过 $10^5 (\text{cm}^{-1})$ 。对已退火的 $\alpha-h\nu$ 曲线, 在光子能量 $h\nu$ 较低的区域, α 随能量的变化仍满足指数规律, 即

$$\alpha = \alpha_0 \exp(\Gamma h\nu) \quad (4)$$

式(4)中 Γ 为指数吸收边的斜率, 由图 3 可算出对应各退火温度的 Γ 值, 计算结果为 Γ 值在 $1.3 \sim 1.5 \text{ eV}^{-1}$ 之间。我们已经知道, a-Si:H 的 Γ 值在 $10 \sim 20 \text{ eV}^{-1}$ 之间, 而 a-Se 的 Γ 值为 17 eV^{-1} 。a-C:H 薄膜的 Γ 值如此低, 说明在能带边缘处存在较宽的带尾态。

在远离吸收边的区域内, 吸收相应于电子带间跃迁, 即光子激发电子从价带内较深的态跃迁到导带内更高的态。由公式

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2 \quad (5)$$

可计算 a-C:H 薄膜的光学能隙 E_0 , 式(5)中 B 为常数。图 4 表示 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系。由图可见, 随着退火温度增加, E_0 逐渐下降, 从未退火前的 1.82 eV 下降至 500°C 退火后的 1.06 eV 。即随退火温度增加, 带尾进一步展宽。由曲线的斜率可以计算 B 值, 算得的 B 值约为 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$, 这与一般非晶半导体的 B 值的数量级相同, 但数值较

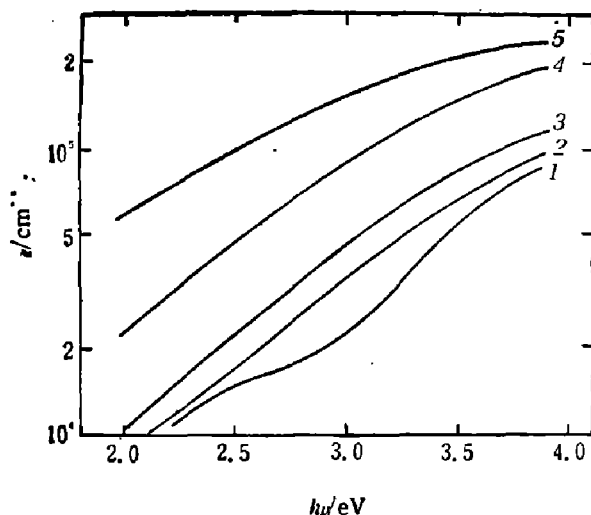


图3 吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系
Fig. 3 Absorption coefficient as a function of photon energy $h\nu$.

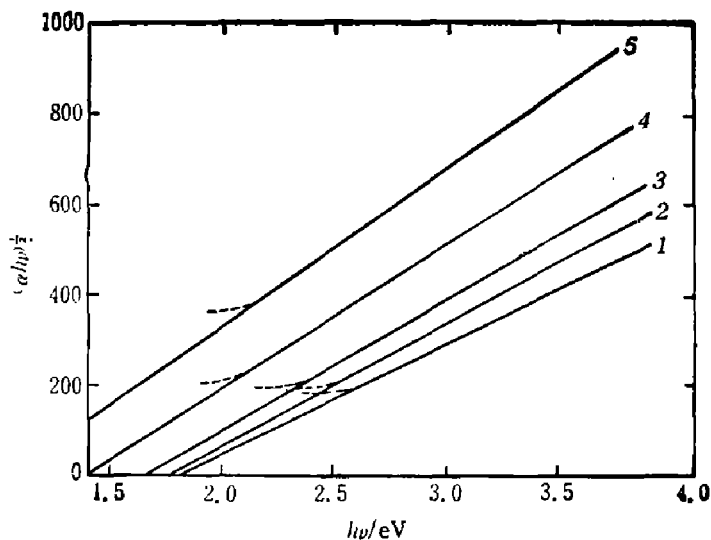


图4 $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系
Fig. 4 $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ as a function of photon energy $h\nu$.

低。a-C:H 薄膜的 $\alpha h\nu$ 与 $(h\nu - E_0)$ 大致遵循二次方关系, 反映其能量状态在带边处具有近似抛物线的形式。

由 $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ 可以计算薄膜的反射率 R , 图5表示 R 与 $h\nu$ 的关系, 可以看出曲线

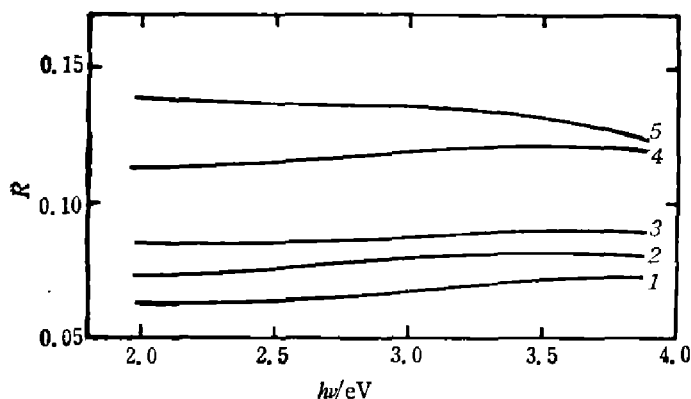


图5 反射率 R 与光子能量的关系
Fig. 5 Reflectivity as a function of photon energy.

很平坦, 且随退火温度的增加而上升。在所测条件下, 测得反射率 R 在 0.06~0.14 之间, 与 Smith 测得的数据^[1] 基本一致。

我们还测量了退火前后的红外吸收谱。发现随退火温度的增加, 与 sp^3CH 键的对称伸张模 (2860 cm^{-1}) 和反对称伸张模 (2920 cm^{-1}) 对应的吸收峰逐渐减弱, 经 400°C 、1h 的退火后, 吸收峰已减弱到不可观察的程度。虽然一般认为

退火使 sp^3 碳原子减少并使 sp^2 碳原子增加, 但我们并没有观察到与 sp^2CH 键(芳香烃或烯烃)对应的吸收峰 (3045 cm^{-1}) 在退火后有任何增加。这是因为退火使得与碳原子结合的氢(不论是以 sp^3OH 键还是以 sp^2CH 键形式存在)释放了出来。

从以上的实验事实可以看出热处理对 a-C:H 薄膜的光学性质有明显的影响。已经知道薄膜的光学性质与其组分和结构有密切的关系, 一般认为在 a-C:H 中存在四配位 (sp^3) 和三配位 (sp^2) 的碳原子, 它们的存在和比例对薄膜的性质起着重要的作用, 四配位的碳原子使薄膜呈“类金刚石”性质, 而三配位的碳原子则使薄膜呈“类石墨”性质。高温退火使四配位的碳原子逐渐减少, 非晶碳膜逐渐由“类金刚石”结构转变为“类石墨”结构。

我们认为氢在非晶碳膜中的作用是十分重要的。Meyerson 和 Smith^[1,18] 断定非晶碳膜的光学性质明显地依赖于所含的氢浓度和价键的形式, 他们在 $250\sim 750^\circ\text{C}$ 之间对 a-C:H 薄膜进行退火, 结果光学性质发生了明显变化, 在 450°C 附近变化最大。Azim Khan 等^[15]

提出用离子束溅射碳靶制备的非晶碳膜(不含氢)与射频辉光放电淀积的氢化非晶碳膜具有十分相近的光学性质,并且,在直至500°C的温度下通氢退火后,两种样品的光学性质都没有发生明显的改变。本文支持前一种观点,即认为氢在非晶碳膜中起着重要的作用,它可能补偿了碳原子的悬挂键,形成比较不稳定的C—H键,使薄膜的C—H键比“类金刚石”的C—H键结合为弱,在较低的温度下便能被打破,释放出氢,使薄膜的结构近似“类石墨”。因此,随着退火温度的增加,氢的浓度逐渐减少,非晶碳膜逐渐变成“类石墨”。我们认为Azim Khan等的实验结果可能与样品的制备条件有关:在通氢的条件下退火或许对样品的氢含量没有明显的影响。

致谢——作者感谢莫党教授对本工作的支持和有益的讨论,感谢中国科学院上海冶金所朱文玉工程师在数据方面提供的帮助。

参 考 文 献

- [1] Smith F. W., *J. Appl. Phys.*, **55** (1984), 764.
- [2] Meyerson B and Smith F. W., *Solid State Commun.*, **41** (1982), 23.
- [3] Oh J. E. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986), 1022.
- [4] Kappor V. J. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986), 1013.
- [5] Nir D. and Mirtich M., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986), 560.
- [6] Fujii K. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985), 370.
- [7] Chung Y., *Phys. Rev.*, **B28** (1983), 7229.
- [8] McRenzie D. R. et al., *Appl. Opt.*, **21** (1982), 3615.
- [9] Dillon R. O. and Woollam J. A., *Phys. Rev.*, **B29** (1984), 3482.
- [10] Shuhan Lin (林树汉) and Feldman B., *Phys. Rev.*, **B28** (1983), 413.
- [11] Anderson D. A., *Philo. Mag.*, **35** (1977), 17.
- [12] Savvides N. and Window B., *J. Vac. Sci. Technol.*, **3** (1985), 2386.
- [13] Shuhan Lin and Feldman B., *Phys. Rev. Lett.*, **48** (1982), 829.
- [14] Fink J. et al., *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 4713.
- [15] Khan A. A. et al., *Phys. Rev.*, **B28** (1983), 7229.
- [16] 江任荣、陈树光、叶贤京、莫党, *仪器仪表学报*, **4** (1983), 440.
- [17] 陈树光、叶贤京、莫党, *半导体学报*, **3** (1982), 223.
- [18] Meyerson B. and Smith F. W., *J. Non-Cryst. Solids*, **35~36** (1980), 435.

INFLUENCE OF THERMAL ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF HYDROGENATED AMORPHOUS CARBON FILMS

CHEN SHUGUANG, LIN SHUHAN
(*Department of Physics, Zhongshan University*)

ABSTRACT

Using spectroscopic ellipsometry, the influence of thermal annealing on optical properties of the plasma-deposited hydrogenated amorphous carbon films is investigated. The results show that the optical properties of these films change obviously under the condition of 500°C annealing temperature. The refractive index is decreased at shorter wavelengths, and increased at longer wavelengths. The extinction coefficient, absorption coefficient and the reflectivity are all increased gradually with the increase of the annealing temperature. But the optical gap is decreased gradually. These results have been discussed.