

文章编号: 1000-7032(2012)06-0596-05

# 富硅氮化硅薄膜的制备及其光学带隙研究

林娟<sup>1,2</sup>, 杨培志<sup>1,2\*</sup>, 化麒麟<sup>1,2</sup>

(1. 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南昆明 650092;

2. 云南师范大学 太阳能研究所, 云南昆明 650092)

**摘要:** 采用双极脉冲磁控反应溅射法在不同参数条件下制备了一系列氮化硅薄膜。利用数字式显微镜和紫外-可见光光谱仪研究了沉积薄膜的表面形貌及其光学带隙, 利用共焦显微拉曼光谱仪比较了硅衬底、氮化硅薄膜退火前后的拉曼光谱。结果表明, 氮气流量对薄膜的光学带隙影响较大, 制备的薄膜主要为富硅氮化硅薄膜。原沉积薄膜的拉曼光谱存在明显的非晶硅和单晶硅峰, 退火处理后非晶硅峰减弱或消失, 表明薄膜出现明显的结晶化; 单晶硅峰出现频移现象, 表明薄膜中出现硅纳米颗粒, 平均尺寸约为 6.6 nm。

**关键词:** 富硅氮化硅薄膜; 磁控溅射; 紫外-可见光光谱; 拉曼光谱; 光学带隙

中图分类号: TK51 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123306.0596

## Preparation and Optics Band Gap Characterization of Si-rich Silicon Nitride Thin Films

LIN Juan<sup>1,2</sup>, YANG Pei-zhi<sup>1,2\*</sup>, HUA Qi-lin<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Technique and Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Kunming 650092, China;

2. Institute of Solar Energy, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

\* Corresponding Author, E-mail: pzyang@hotmail.com

**Abstract:** Silicon nitride ( $\text{SiN}_x$ ) thin films were deposited by bipolar pulse reactive magnetron sputtering technique with different experiment parameters. Digital microscope and UV-Vis spectroscopy were used to study the surface structure and optics band gaps of the films. Confocal microscopy Raman spectrometer was used to study the Raman spectra of the silicon substrate, the as-deposited films and the annealed films. It is found that the films are Si-rich  $\text{SiN}_x$  films and the most important influence factor on optics band gaps is the flow of nitrogen. The results of the Raman investigation show that the amorphous and crystalline silicon peaks appear in the film. After annealing, the amorphous silicon peaks were weakened or disappeared. It indicates that the crystallization appears in the film apparently. The shift of crystalline silicon peaks shows that silicon nanocrystals appear in the film, and the average size is about 6.6 nm.

**Key words:**  $\text{SiN}_x$ ; reactive magnetron sputtering; UV-Vis spectroscopy; Raman spectra; optics band gaps

收稿日期: 2012-02-18; 修订日期: 2012-04-27

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U1037604)资助项目

作者简介: 林娟(1987-), 女, 四川眉山人, 主要从事光伏科学与工程、硅基薄膜太阳能电池材料的研究。

E-mail: linjuanlinjuan@126.com

# 1 引言

氮化硅薄膜是一种多功能材料,在许多领域有着广泛的应用。由于具有良好的绝缘性能及抗水汽渗透能力,且能有效阻止B、P、Na等杂质的扩散,因此在微电子工业中氮化硅薄膜通常被用作绝缘层、机械保护层、扩散阻挡层及硅选择性氧化的掩模。另外,氮化硅薄膜还具有较强的钝化能力,能同时起到减反射和钝化作用,因此从1981年开始,氮化硅薄膜被引入到太阳电池的制造工艺中,并得到迅速发展<sup>[1]</sup>。现阶段,随着高效太阳电池材料研究的不断深入,硅纳米颗粒镶嵌的介质薄膜(富硅氧化硅和富硅氮化硅)因具有带隙可调等优势,可用于制备新型太阳电池(叠层太阳电池、中间带太阳电池和多激子产生型太阳电池),逐渐成为新型太阳电池研究的热点之一。

对于硅纳米颗粒镶嵌的介质薄膜,目前以富硅氧化硅的研究为主,但由于氧化硅的禁带宽度接近9.0 eV,载流子注入时需要克服较大的势垒,注入效率较低,因此许多研究者开始将目光转向富硅氮化硅薄膜。用禁带宽度较低的氮化硅(5.4 eV)替代氧化硅作为镶嵌的基体材料可有效提高载流子的注入效率,但由于氮化硅作为基体材料时会引入更多的缺陷,这些缺陷有可能成为发光中心,也有可能成为非辐射复合中心,从而使富硅氮化硅薄膜的发光性质较富硅氧化硅薄膜更加复杂<sup>[2-4]</sup>。因此,在研究富硅氮化硅薄膜实际应用于新型太阳电池之前,有必要对其制备方法以及基本的光学性质进行较为深入的研究。

本文采用具有衬底温度低、膜层附着牢固、重复性好、不需引入有害气体等独特优点的磁控反应溅射技术制备富硅氮化硅薄膜,并对薄膜进行了显微镜观测、紫外-可见光吸收光谱分析和拉曼散射分析,对薄膜的表面形貌、光学带隙和薄膜结构进行了研究。

## 2 实验

### 2.1 薄膜的制备

实验采用双极脉冲磁控反应溅射技术制备富硅氮化硅薄膜。溅射靶材为直径75 mm,厚4 mm的高纯Si靶(99.99%)。溅射气体和反应气体分别为高纯Ar(99.999%)和高纯N<sub>2</sub>(99.999%)。

衬底为p型单晶Si片,面积为20 mm × 20 mm。镀膜前,先将溅射腔室的真空度抽至 $5.0 \times 10^{-4}$  Pa以下,通入高纯Ar至工作气压2.0 Pa。先对Si靶预溅射10 min,以去除表面杂质,再通入高纯N<sub>2</sub>调节工作气压和溅射功率,待参数稳定后开始镀膜,研究各反应参数对氮化硅薄膜的制备及其光学带隙的影响。反应参数主要包括溅射时间、溅射功率和氮气流量等。本实验制备的薄膜样品的沉积参数分别为:(1)溅射功率100 W,氮气流量18 mL/min,溅射时间分别为30(A<sub>1</sub>),60(A<sub>2</sub>),90(A<sub>3</sub>),120(A<sub>4</sub>) min;(2)溅射时间60 min,氮气流量18 mL/min,溅射功率分别为80(B<sub>1</sub>),100(B<sub>2</sub>),120(B<sub>3</sub>) W;(3)溅射功率100 W,溅射时间60 min,氮气流量分别为18(C<sub>1</sub>),20(C<sub>2</sub>),24(C<sub>3</sub>),28(C<sub>4</sub>) mL/min。在沉积的薄膜样品中选择C<sub>1</sub>样品进行退火处理,在充满N<sub>2</sub>的快速光热退火炉中进行1 000 °C、3 min快速热退火处理。

### 2.2 测试

采用Leica DM-6000M全自动数字式显微镜观察薄膜的表面形貌,放大倍率为1 000;薄膜的吸收光谱由HITACHI(日立)U-4100双单色器、双光束紫外-可见-近红外光谱仪获得,测试波长范围为200 ~ 1 400 nm;薄膜的拉曼光谱由英国RENISHAW公司Invia的共焦显微拉曼光谱仪获得,激光波长为514 nm,功率为3 mW,测试范围为200 ~ 1 000 nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的表面形貌

图1为不同溅射时间制备的薄膜样品的光学

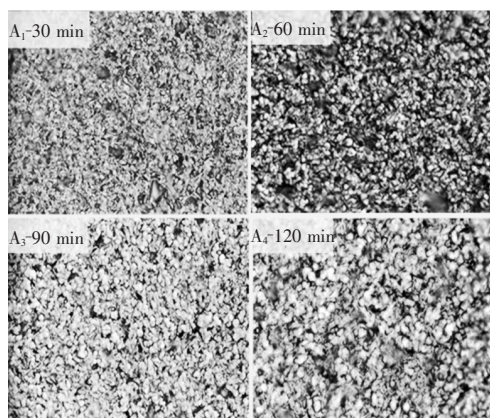


图1 不同溅射时间沉积的薄膜显微镜图

Fig. 1 The microscope images of the films with different deposition time

显微镜图。由图可见,随着时间的增加,薄膜的致密性和均匀性增强,尤其是溅射时间为 90 min 时,薄膜的均匀性和致密性最佳;但随着功率的增加,薄膜的均匀性反而逐渐降低。实验时可根据需要选择较小功率、适当增加溅射时间来获得所需厚度的薄膜样品。实验中在溅射时间和溅射功率相同的条件下,氮气流量的改变对薄膜的表面形貌无明显影响,因此单从表面形貌无法获得最优的氮气流量值。

### 3.2 紫外-可见光吸收光谱

紫外-可见光吸收光谱是指材料在吸收波长为 200 ~ 800 nm 范围内的光子时所引起的电子能级跃迁而产生的吸收光谱。通常,只有当入射光子的能量与吸光体原子的基态和激发态的能量差相等时,引起电子在能级间的跃迁,入射光才会被吸收,因此光的吸收是非连续的。而且不同物质的原子从基态跃迁到激发态所需的能量是有差异的,不同的物质只能选择性地吸收与之相应波长的光,因此吸收光谱体现了物质的特性。同时,由于光的吸收主要是由于电子从基态到激发态的跃迁导致的,而在半导体材料中,这种跃迁与材料的能带结构有关,因此从光的吸收规律可以得到材料的能带结构。利用材料的吸收系数  $\alpha$  与入射光子能量  $h\nu$  间的依赖关系式,可以得到薄膜的光学带隙  $E_g$ ,该 Tauc 公式<sup>[5]</sup>如下:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中  $h\nu = 1.603\ 25 \times 10^{-29}$  eV,为光子能量; $B$  为 Tauc 斜率,是依赖于物质结构的常数,反映材料整体结构的有序性; $\alpha$  为相应波长处的吸收系数,单位为  $\text{cm}^{-1}$ ;  $E_g$  为半导体基本吸收区的长波吸收限所对应的光子能量,称为 Tauc 光学带隙。根据  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  随  $h\nu$  的关系曲线,将曲线的线性部分延长至  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ ,即可得到薄膜的光学带隙。

#### 3.2.1 不同溅射时间沉积的薄膜吸收光谱和光学带隙

图 2 为溅射时间分别为 60 ( $A_2$ ), 90 ( $A_3$ ), 120 ( $A_4$ ) min, 未退火处理的薄膜样品的紫外-可见光吸收光谱。从图中可看出薄膜在紫外 200 ~ 400 nm 的范围内出现较强的吸收峰,在可见光和近红外区域也出现了一些弱吸收峰。随着溅射时间的增加,可见和红外区域的吸收峰减弱,表明薄膜的均匀性增强。但紫外吸收峰强度和位置并未随时间发生变化,表明薄膜的光学带隙与薄膜的

厚度无关。图 3 得出的不同沉积时间制备的薄膜的光学带隙都在 1.65 eV 附近,进一步佐证了上述推论。由 Si 的禁带宽度为 1.12 eV 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的禁带宽度为 5.4 eV 可看出,在薄膜的制备过程中,溅射出的 Si 原子只有部分与氮气发生反应,生成的薄膜主要为富硅氮化硅薄膜,即  $\text{SiN}_x$  ( $x < 4/3$ )。

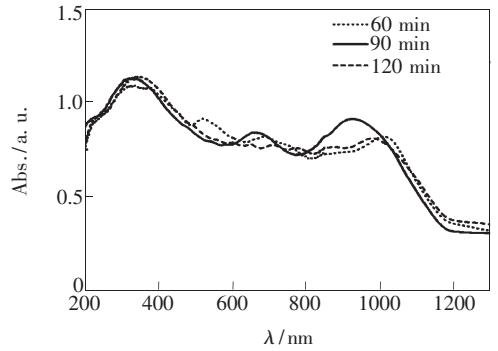


图 2 不同溅射时间沉积的薄膜吸收光谱

Fig. 2 The absorption spectra of the films with different deposition time

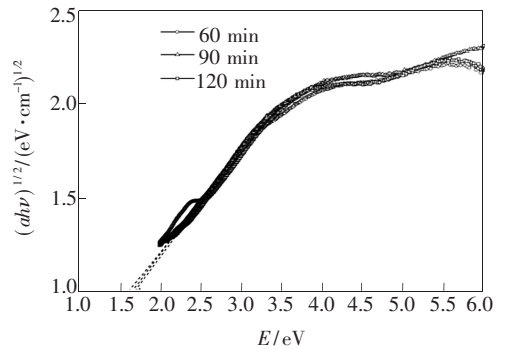


图 3 不同溅射时间沉积的薄膜光学带隙

Fig. 3 The optics band gaps of the films with different deposition time

#### 3.2.2 不同溅射功率沉积的薄膜吸收光谱和光学带隙

图 4 为溅射功率分别为 80 ( $B_1$ ), 100 ( $B_2$ ), 120 ( $B_3$ ) W, 未退火样品的紫外-可见光吸收光谱。从图中同样可看出,薄膜在紫外 200 ~ 400 nm 的范围内出现较强的吸收峰,在可见光和近红外区域出现许多相互重叠的吸收峰。随着功率的增大,吸收峰出现蓝移,其中样品  $B_3$  相对于另外两个样品出现更为明显的蓝移现象。图 5 得出的 3 个样品的薄膜光学带隙分别为 1.37, 1.50, 1.75 eV。这些现象表明随着功率的增大,参与反应的氮气增多,生成的薄膜中的硅含量减少,氮含量增

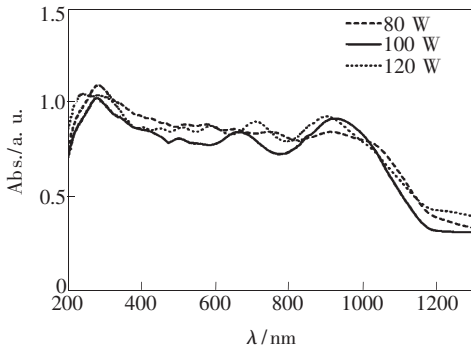


图4 不同溅射功率沉积的薄膜吸收光谱

Fig. 4 The absorption spectra of the films with different deposition power

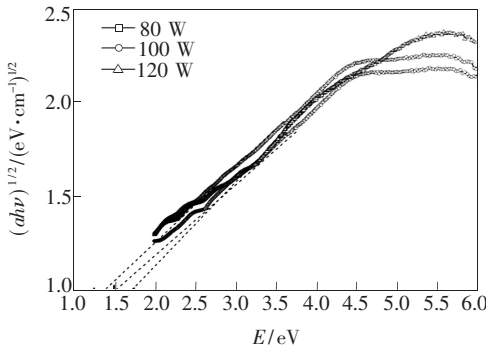


图5 不同溅射功率沉积的薄膜光学带隙

Fig. 5 The optics band gaps of the films with different deposition power

多,致使薄膜吸收光谱发生蓝移,光学带隙增大。  
3.2.3 不同氮气流量沉积的薄膜吸收光谱和光学带隙

图6为氮气流量分别为18(C<sub>1</sub>),20(C<sub>2</sub>),24(C<sub>3</sub>),28(C<sub>4</sub>) mL/min,未退火样品的紫外-可见光吸收光谱。从图中可得到与上文类似的信息,但相对于前面的样品而言,随着氮气流量的增多,吸收峰的强度和蓝移现象更为明显。这表明氮气

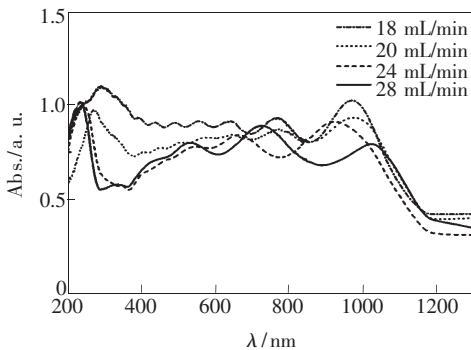


图6 不同氮气流量沉积的薄膜吸收光谱

Fig. 6 The absorption spectra of the films with different nitrogen flow

流量对薄膜的吸收光谱及其光学带隙的影响最大。图7给出这4个样品的光学带隙分别为1.37, 2.05, 3.75, 3.90 eV。与功率变化引起的光学带隙增加的原因一致,随着氮气流量的增加,参与反应的氮气增多,富硅氮化硅薄膜中的硅含量减少、氮含量增多是使薄膜光学带隙增大的主要原因。因此,在制备富硅氮化硅薄膜的过程中,参与反应的氮流量是影响薄膜光学带隙的关键因素。

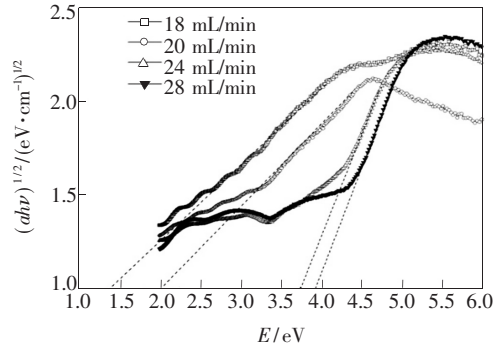


图7 不同氮气流量沉积的薄膜光学带隙

Fig. 7 The optics band gaps of the films with different nitrogen flow

### 3.3 Raman 散射分析

在材料的形态研究中,Raman 光谱可用于确定薄膜的结晶性。图8所示为硅衬底和薄膜样品C<sub>1</sub>退火前后的拉曼光谱,退火前C<sub>1</sub>样品相对硅衬底在290,405,480,520 cm<sup>-1</sup>处出现拉曼峰。根据Raman 谱的4个特征峰<sup>[6]</sup>可知,位于290 cm<sup>-1</sup>附近的峰为非晶硅的类纵声学模式,即类LA模;位于400 cm<sup>-1</sup>附近的峰为非晶硅的类纵光学模式,即类LO模;位于480 cm<sup>-1</sup>处的峰为非晶硅的类横光学模式,即类TO模,是薄膜微结构短程有

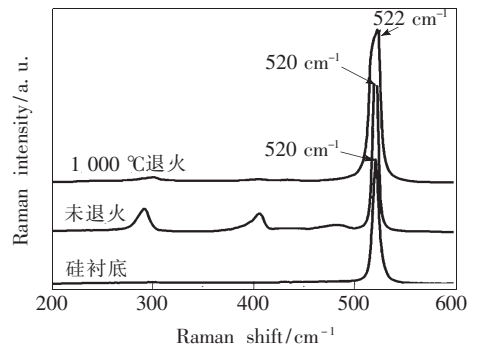


图8 硅衬底和薄膜退火前后的拉曼光谱

Fig. 8 The Raman spectra of the silicon substrate, the as-deposited film and the annealed film.

序的灵敏度;位于  $520\text{ cm}^{-1}$  处的峰是晶体硅对应的衍射峰,拉曼峰的尖锐程度表明了薄膜的结晶度。在  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  氮气环境条件下经过  $3\text{ min}$  快速退火后,  $290\text{ cm}^{-1}$  和  $405\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰强度减弱,  $480\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰消失,  $520\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰出现拉曼频移。这些现象表明退火可改善薄膜的结晶性,使薄膜的晶化增强<sup>[7]</sup>。

定量分析可以粗略得到薄膜材料中晶粒尺寸的大小。根据公式(2)可得晶粒的平均尺寸<sup>[8-9]</sup>:

$$d = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}, \quad (2)$$

其中  $d$  为晶粒的平均尺寸;  $B$  为一常数,其值为  $2.21\text{ nm}^2/\text{cm}$ ;  $\Delta\omega$  为 Raman 散射峰相对于单晶硅散射峰的频移。根据图 8 中的频移量和公式(2),得到退火后薄膜中硅晶粒的尺寸约为  $6.6\text{ nm}$ 。这表明退火后薄膜中出现硅颗粒且粒径小于  $10\text{ nm}$ ,根据低维纳米结构的分类,我们认为这些硅颗粒可能是硅量子点。但是,由于拉曼只是粗略得到颗粒的大小,因此对于薄膜中是否真正出现硅量子点,还需进一步的测试结果。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Hezel R, Sshorner R. Plasma Si nitride——A promising dielectric to achieve high quality silicon MIS/IL solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52(4):3076-3079.
- [ 2 ] Park N M, Choi C J, Seong T Y, *et al.* Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86(7):1355-1357.
- [ 3 ] Taewook K, Chang H, Baekhyun K, *et al.* Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH and NH [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(12):123102-1-3.
- [ 4 ] Hao H L, Wu L K, Shen W Z, *et al.* Origin of visible luminescence in hydrogenated amorphous silicon nitride [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(20):201922-1-3.
- [ 5 ] Taue J. *Amorphous and Liquid Semiconductors* [M]. Berlin: Springer Verlag, 1974:25-27.
- [ 6 ] Maley N, Lannin J S. Influence of hydrogen on vibrational and optical properties of  $a\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$  alloys [J]. *Phys. Rev. B*, 1987, 36(2):1146-1152.
- [ 7 ] Mercaldo, Veneri L V, Esposito P D, *et al.* Annealing effects on  $a\text{-SiN}_x$  grown by PECVD using different gas mixtures [J]. *Phys. Status Solid c*, 2010, 7(3-4):832-835.
- [ 8 ] Cardona M, Guntherod. *Light Scattering in Solid* [M]. Berlin: Springer Verlag, 1980:42-48.
- [ 9 ] Ma Ziguang, Wang Wenxin, Wang Xiaoli, *et al.* The optical and electrical properties of GaN epitaxial films with  $\text{SiN}_x$  interlayers inserted at different position [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(10):1014-1019 (in Chinese).

## 4 结 论

采用双极脉冲磁控反应溅射法研究了不同沉积参数对氮化硅薄膜制备的影响。利用数字式显微镜和紫外-可见-近红外光谱仪研究了原沉积薄膜的表面形貌及其光学带隙。实验结果表明:

(1)增加溅射时间可以提高薄膜的均匀性和致密性,但对其光学带隙无影响;

(2)增大溅射功率导致薄膜的均匀性降低,同时薄膜的光学带隙略有增大;

(3)氮气流量的变化对其光学带隙影响较大,随着氮气流量的增加,薄膜的光学带隙明显增大。

根据光学带隙大小可判断所制备的薄膜主要为富硅氮化硅薄膜。经过退火处理,薄膜中出现了明显的晶化现象,并伴随有硅纳米颗粒的形成,其平均尺寸约为  $6.6\text{ nm}$ 。研究表明:采用双极脉冲磁控反应溅射法,通过优化主要工艺参数可以制备出结构优良和带隙可控的富硅氮化硅薄膜,进一步的退火处理可以改善薄膜的结晶性。