

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0513-03

脉冲激光退火纳米碳化硅薄膜的拉曼散射研究

于威, 何杰, 孙运涛, 朱海丰, 韩理, 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002)

摘要 采用 XeCl 准分子激光实现了碳化硅薄膜的脉冲激光晶化, 对退火前后薄膜样品拉曼散射谱特征进行了分析, 探讨了激光能量密度对纳米碳化硅薄膜结构和物相特性的影响。结果显示晶态纳米碳化硅薄膜的拉曼散射峰相对体材料的特征峰显著宽化和红移, 并显示了伴随退火过程存在着硅和碳的物相分离现象。随着激光能量密度的增大, 薄膜的晶化度提高, 晶化颗粒增大, 而伴随的分凝程度逐渐减小。

关键词 薄膜物理学; 拉曼散射; 晶化; 激光退火; 碳化硅

中图分类号 O657.37

文献标识码 A

Raman Spectra of Nano-SiC Thin Film Prepared by Pulse Laser Crystallization

YU Wei, HE Jie, SUN Yun-tao, ZHU Hai-feng, HAN Li, FU Guang-sheng

(College of Physics and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract The pulsed laser crystallization of silicon carbon (SiC) thin films has been implemented by XeCl excimer laser. Raman scattering spectroscopy of the as-deposited and post annealing films has been analyzed. The effect of laser energy on nano-SiC films structure and phase characterization has been studied. The result shows that Raman peaks of crystalline nano-SiC films become broad and exist red-shift comparing with that of bulk SiC. The separation into crystalline silicon and carbon accompanying SiC crystallization is identified by the Raman measurement. It has been shown that the crystallinity of annealed films increase with laser energy, while the degree of phase separation decreases.

Key words thin film physics; Raman scattering; crystallization; laser annealing; SiC

1 引言

碳化硅具有优良的物理化学特性, 如高载流子饱和和漂移速率、高热导率、高临界击穿电场等特点, 适合于抗辐射、耐高温、高频、高功率的半导体器件应用, 由于其较宽禁带特性, 碳化硅材料还是短波长光电器件的理想材料。目前, 晶态碳化硅制备方法主要是涉及较高沉积温度的 CVD 技术, 采用各种技术低温下制备非晶碳化硅再经退火处理获得晶态相的方法近年来已引起人们广泛关注。相对于热退火技术, 脉冲激光退火技术因其具有使材料快速升温 and 冷却的特点, 能够避免高温处理对衬底的损伤和长时间高温加热引起的衬底与薄膜间杂质扩散, 而且因该技术与当前微电子工艺兼容, 可实现对材料原位和定域处理等特性, 在半导体加工领域逐渐受到人们的关注。采用激光退火技术实现 SiC 晶化的

研究近年来已有报道^[1], 然而对薄膜经激光退火后的物相结构特性还缺乏深入的分析。

拉曼散射作为确定材料结构的一种有效方法, 已广泛用于薄膜材料结构特性的分析研究中^[2,3], 对于纳米晶或多晶薄膜, 由于光学声子的空间限制效应, 拉曼散射峰相对于体材料红移, 同时伴随着谱线的非对称性展宽。对于多元化合物的相变过程, 可能存在元素分凝过程使碳化硅薄膜的晶化过程变得相对复杂^[4]。本实验采用脉冲激光退火技术实现了非晶碳化硅(a-SiC)薄膜的纳米晶化, 对激光退火样品物相结构利用 Raman 光谱进行了分析, 探讨了激光能量密度对碳化硅薄膜晶化过程的影响。

2 实验

非晶碳化硅的制备及其激光退火实验均采用波

基金项目: 河北省自然科学基金(503129)资助项目。

作者简介: 于威(1965-), 男, 河北大学教授, 主要从事光电材料制备及特性研究。E-mail: w_yu_hbu@yahoo.com

长 308 nm, 脉宽 20 ns 的 XeCl 准分子脉冲激光器来实现。非晶 SiC 样品采用脉冲激光沉积技术制备。沉积过程中, 真空腔体本底真空度为 2×10^{-5} Pa。选用 6H-SiC 为靶材, 以 Si(100) 或石英作为衬底材料, 激光能量密度为 4 J/cm^2 , 脉冲频率为 3 Hz。激光退火时, 激光束由一自动扫描装置控制, 经聚焦后垂直照到样品表面。实验中, 激光束扫描周期为 12 s, 脉冲频率为 3 Hz, 光束聚焦面积为 20 mm^2 , 扫描面积为 $8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 激光辐照时间选为 6 s。环境气体氮气气压为 $666.5 \times 10^2 \text{ Pa}$ 。

样品的拉曼散射特性采用 JY-T64000 型拉曼谱仪进行分析, 检测温度为室温。光源为 Ar 离子激光器, 波长选择为 532 nm, 实验光路为背散射设置, 光束聚焦面积约为 $1 \mu\text{m}^2$ 。实验中对每个样品均在不同的位置进行多次测量, 以保证数据的可靠性和重复性。

3 实验结果及讨论

图 1 给出了脉冲激光沉积的初始样品和经不同激光能量密度退火后样品的拉曼散射光谱。可以看出, 初始样品在 480 cm^{-1} , 830 cm^{-1} 和 1430 cm^{-1} 附近存在三个宽的拉曼振动带。 480 cm^{-1} 左右强的拉曼带主要来自于非晶硅散射, 此外, 非晶 SiC 声学模也可能对它有所贡献^[6]; 830 cm^{-1} 附近的相对弱而宽的拉曼带对应典型的非晶 SiC 拉曼振动模; 1430 cm^{-1} 处宽

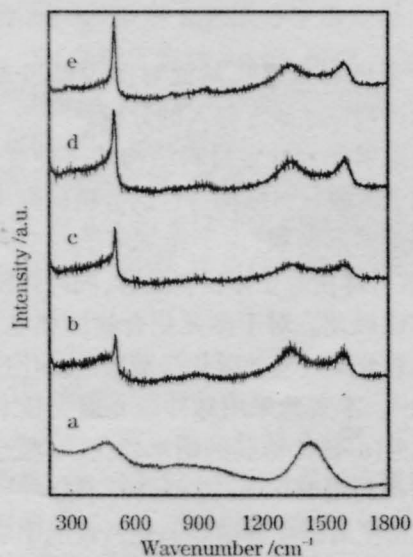


图 1 a-SiC(a) 和经不同激光能量退火样品的拉曼谱(b,c,d,e 分别为 240 mJ/cm^2 , 350 mJ/cm^2 , 450 mJ/cm^2 , 520 mJ/cm^2)
Fig.1 a-SiC (a) and Raman spectra of the films annealed at different laser energy (b,c,d,e corresponding to 240 mJ/cm^2 , 350 mJ/cm^2 , 450 mJ/cm^2 , 520 mJ/cm^2 , respectively)

峰归因于非晶态类石墨 C-C 团簇。

对于经 240 mJ/cm^2 激光退火的样品, 其拉曼散射仍然由三个典型的散射区组成, 同 Si 相联系的拉曼散射区除了表现为 480 cm^{-1} 处的非晶 Si 宽带外, 位于 511.2 cm^{-1} 处尖锐峰归因于纳米晶硅的散射。相对于体硅 520 cm^{-1} , 纳米晶硅的散射峰位发生红移, 同时退火碳化硅薄膜中应该存在较大的应力, 也会使得纳米 Si 的峰位有较大的偏移。以上结果表明膜中有纳米晶态 Si 成分出现, 而非晶成分的存在和晶粒的纳米尺寸使得该尖峰展宽且呈不对称结构; 1430 cm^{-1} 处宽峰分离成位于 1340 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的两个散射峰, 分别对应石墨的 D 峰和 G 峰。其中, D 峰源自布里渊区边界处石墨声子态密度的最大值, G 峰对应于布里渊区中心处石墨的 TO 声子。这些结果表明激光退火可导致薄膜中硅、碳相分离和晶化, 该结果与连续激光退火晶化特征相类似^[4]。随着激光能量密度的增大, 峰形仍为非对称结构, 表征非晶相的鼓包逐渐减弱, 晶态相峰值强度逐渐增加, 而峰位逐渐减小, 对应 520 mJ/cm^2 退火样品减小到 506.5 nm 。该结果表明随激光能量增加, 样品中 Si 晶化程度增加, 但其颗粒尺寸呈减小趋势。对应石墨相的拉曼峰随着激光能量的增加变化不太明显。

Si-C 散射截面较低^[6], 图 1 中对应 SiC 拉曼散射峰强度相对较弱, 为了更加清晰地分析 SiC 拉曼散射, 图 2 给出了较长的积分时间下 $600 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$

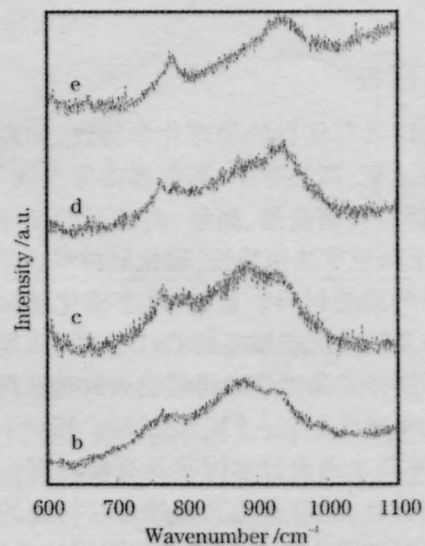


图 2 经不同激光能量退火后样品在 $600 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 谱段的拉曼图(b,c,d,e 分别为 240 mJ/cm^2 , 350 mJ/cm^2 , 450 mJ/cm^2 , 520 mJ/cm^2)

Fig.2 Fine Raman spectra ($600 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) of the films annealed at different laser energy (b,c,d,e corresponding to 240 mJ/cm^2 , 350 mJ/cm^2 , 450 mJ/cm^2 , 520 mJ/cm^2 , respectively)

范围采集的拉曼散射光谱,可看出,对于 240 mJ/cm^2 激光退火的样品,拉曼图中存在有三个比较显著的散射峰,分别位于 765 cm^{-1} , 885 cm^{-1} , 925 cm^{-1} 附近。 765 cm^{-1} 和 925 cm^{-1} 处拉曼峰分别对应于晶态 SiC 的 TO 声子模和 LO 声子模,相对于块状晶态 SiC 拉曼峰,这两个谱峰均发生了非对称性展宽和红移,该结果可归因于薄膜中的较小 SiC 晶粒的量子限制效应和退火薄膜中的结构缺陷; 885 cm^{-1} 附近拉曼峰则起源于碳化硅界面模的散射^[7]。从不同激光能量密度退火样品的实验结果可以看出,随激光能量密度逐渐增加, 885 cm^{-1} 附近拉曼峰逐渐减弱。 765 cm^{-1} 和 925 cm^{-1} 处拉曼峰位均发生连续蓝移,在 520 mJ/cm^2 激光能量密度的退火条件下分别移至为 785 cm^{-1} 和 940 cm^{-1} ,同时,两峰带宽逐渐减小,谱峰强度逐渐增加。以上结果表明随退火激光能量密度的增加,SiC 相晶化程度不断增加,碳化硅颗粒逐渐增大。 885 cm^{-1} 界面模的散射峰强度随着激光能量密度的增加逐渐减弱,可归因于 SiC 晶化程度逐渐提高,界面模相对于 SiC 晶相的贡献变小。

4 结 论

非晶 SiC 薄膜经激光退火后发生了晶化,拉曼光谱分析结果显示伴随纳米晶 SiC 形成,退火薄膜

有纳米晶 Si 和石墨物相的形成,随着激光能量密度增大,薄膜晶化程度不断增强,碳化硅晶态颗粒逐渐增大,而纳米晶 Si 呈减小趋势。

参 考 文 献

- 1 M. A. Capano, S. D. Walk, P. T. Murray *et al.*. Pulse laser deposition of silicon carbon at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:3413-3415
 - 2 F. Neri, S. Trusso, C. Vasi *et al.*. Raman microscopy study of pulsed laser ablation deposited silicon carbide films [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **332**:290-294
 - 3 J. C. Burton, L. Sun, M. Pophristic *et al.*. Spatial characterization of doped SiC wafers by Raman spectroscopy[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(11): 6268-6273
 - 4 S. Trusso, C. Vasi, F. Barreca *et al.*. Micro-Raman study of reactive pulsed laser ablation deposited silicon carbon alloy films[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, **16**(5):3020-3024
 - 5 L. Rimai, R. Ager, E. M. Logothetis *et al.*. Preparation of oriented silicon carbide films by laser ablation of ceramic silicon carbide targets[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(18):2266-2268
 - 6 W. K. Choi, Y. M. Chan, C. H. Ling *et al.*. Structural properties of amorphous silicon carbide films by plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(2):827-832
 - 7 Y. Yan, F. M. Huang, S. L. Zhang *et al.*. Optical phonon Raman spectroscopy in SiC nanorod [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2001, **22**(6):726-728
- 阎 研,黄福敏,张树霖等. SiC 纳米棒光学声子的拉曼光谱[J]. 半导体学报, 2001, **22**(6):726-728