

doi:10.3788/gzxb20174612.1231002

脉冲溅射功率对含硅量子点 SiC_x 薄膜的结构和光学特性的影响

赵飞^{1,2}, 杨雯^{1,2}, 莫镜辉^{1,2}, 张志恒^{1,2}, 杨培志^{1,2}

(1 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650500)

(2 云南师范大学 太阳能研究所, 昆明 650500)

摘 要:采用射频和脉冲磁控共溅射法并结合快速光热退火法制备了含硅量子点的 SiC_x 薄膜, 采用掠入射 X 射线衍射、喇曼光谱、紫外-可见-近红外分光光度计和透射电子显微镜对薄膜进行表征, 研究了脉冲溅射功率对薄膜中硅量子点数量、尺寸、晶化率和薄膜光学带隙的影响, 结果表明: 当溅射功率从 70 W 增至 100 W 时, 硅量子点数量增多, 尺寸增至 5.33 nm, 晶化率增至 68.67%, 而光学带隙则减至 1.62 eV; 随着溅射功率进一步增至 110 W 时, 硅量子点数量减少, 尺寸减至 5.12 nm, 晶化率降至 55.13%, 而光学带隙却增至 2.23 eV. 在本实验条件下, 最佳溅射功率为 100 W.

关键词:脉冲溅射功率; 硅量子点; SiC_x 薄膜; 磁控溅射; 快速光热退火

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)12-1231002-6

Influence of Pulse Sputtering Power on the Structural and Optical Properties of SiC_x Thin Films Containing Silicon Quantum Dots

ZHAO Fei^{1,2}, YANG Wen^{1,2}, MO Jing-hui^{1,2}, ZHANG Zhi-heng^{1,2}, YANG Pei-zhi^{1,2}

(1 Education Ministry Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology, Kunming 650500, China)

(2 Solar Energy Research Institute, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: In this paper, the SiC_x thin films with silicon quantum dots were prepared by RF and pulse magnetron co-sputtering and rapid thermal annealing. The films were characterized by grazing incidence X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV/VIS/NIR spectrophotometer and transmission electron microscopy. The effects of pulse sputtering power on the number, size and crystallization rate of silicon quantum dots in the films and the optical bandgap of the films were investigated. The results show that with the increasing of sputtering power from 70 W to 100 W, the number of silicon quantum dots increased; the size increased to 5.33 nm; the crystallization rate increased to 68.67%; the optical band gap reduced to 1.62 eV. When the sputtering power increased further to 110 W, the number of silicon quantum dots reduced; the size reduced to 5.12 nm; the crystallization rate of thin film reduced to 55.13%; the optical band gap increased to 2.23 eV. In this experiment, the optimized sputtering power was 100 W.

Key words: Pulse sputtering power; Silicon quantum dots; Silicon carbide thin films; Magnetron sputtering; Rapid thermal annealing

OCIS Codes: 310.0310; 310.3840; 310.6188; 310.6870

基金项目: 国家自然科学基金(No.51362031)和西南地区可再生能源研究与开发协同创新中心(No.05300205020516009)资助

第一作者: 赵飞(1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为碳化硅基硅量子点薄膜材料. Email: fzhaobs@126.com

导师(通讯作者): 杨培志(1966-), 男, 博导, 博士, 主要研究方向为高效太阳能利用材料. Email: pzhyang@hotmail.com

收稿日期: 2017-07-09; 录用日期: 2017-09-19

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

与晶硅材料相比,硅纳米材料和硅量子点由于具有大的吸收系数和光学带隙可调等特性,受到了人们的密切关注^[1-2].通常,硅量子点主要通过 SiC_x、SiN_x 和 SiO_x 等基质获得.与 SiN_x 和 SiO_x 基质相比,SiC_x 基质的势垒高度更低,有利于载流子的输运.因此,含硅量子点的 SiC_x 薄膜有望应用在光电子器件领域里^[3-4].研究发现,采用不同方法制备的富硅 SiC_x 薄膜,其结构和光学特性有较大差异,因此有必要对不同工艺下沉积的富硅 SiC_x 薄膜的结构和光学特性进行深入研究.目前,用于制备富硅 SiC_x 薄膜的方法主要有两种:磁控溅射法^[5]和等离子体增强化学气相沉积法^[6].磁控溅射法具有致密度高、膜与衬底的粘附性好和成本低等优点,已获得广泛应用^[7-8].在磁控溅射过程中,脉冲溅射功率对薄膜的微结构和光学特性有着很大的影响.目前,还未见针对磁控共溅射沉积富硅 SiC_x 薄膜过程中的脉冲溅射功率对于薄膜的微结构和光学特性影响的报道.

本文采用射频和脉冲磁控共溅射法沉积了富硅 SiC_x 薄膜,并结合快速光热退火工艺生长出硅量子点;采用掠入射 X 射线衍射(Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD)、喇曼光谱(Raman Spectroscopy, RS)、紫外-可见-近红外分光光度计和透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)对薄膜的结构和光学特性进行研究.

1 实验方法

采用 JCP-450 型磁控溅射装置,以 Si(100)和石英片作为衬底,于 250℃下制备富硅 SiC_x 薄膜,其中单晶硅衬底上的薄膜用于 GIXRD 和 TEM 测试,而石英衬底上的薄膜用于 Raman 和紫外-可见-近红外分光光度计测试.镀膜前,先将腔室的真空度抽至 2.5×10^{-4} Pa,再将氩气通入腔室内部,使其工作气压达到 5×10^{-1} Pa,将脉冲电源和射频电源分别接到 Si 靶和 SiC_x 靶上.在共溅射制备薄膜期间,将射频电源功率设为 80 W,沉积时间为 60 min;将脉冲电源功率分别设为 70 W、80 W、90 W、100 W 和 110 W,样品分别标记为 P₇₀、P₈₀、P₉₀、P₁₀₀ 和 P₁₁₀.采用 RTP-500 型快速光热退火设备对各薄膜样品进行热处理,退火条件为:氮气氛下、1 100℃退火 3 min.

采用 X'Pert PRO 型号的 X 射线衍射仪对薄膜样品进行表征,其中,入射角设置为 1°,2 θ 范围设置为 20°~80°;采用 LabRAM Aramis 型号的 Raman 光谱仪测试薄膜,其激发源波长为 514.5 nm;采用 UV-3600 型号的紫外-可见-近红外分光光度计分析薄膜,其测试范围设置为 200~1 500 nm;采用 Tecnai G2 F20 型号的透射电子显微镜(TEM)表征薄膜的结构,其加速电压为 300 kV.

2 结果与讨论

2.1 GIXRD 分析

图 1 为不同溅射功率下制备的样品经退火后的 GIXRD 谱,从图中可知,样品 P₇₀、P₈₀、P₉₀、P₁₀₀ 和 P₁₁₀ 的谱线上均出现了中心位于 28.4°、47.3°和 56.3°的衍射峰,分别对应于 Si(111)、Si(220)和 Si(311)的衍射峰,表明在不同的溅射功率下制备的样品中均有硅纳米晶形成^[9];当溅射功率从 70 W 增至 80 W 时,样品 P₈₀ 的衍射峰强度明显增大,表明硅纳米晶数量增多,同时其衍射峰的锋形变窄,表明硅纳米晶尺寸增大;当溅射功率逐渐增至 100 W 时,其衍射峰强度逐渐增大,其锋形持续变窄,表明硅纳米晶数量持续增多,尺寸也不断增大;但随着溅射功率增至 110 W 时,样品 P₁₁₀ 的衍射峰强度反而减小,其锋形则变宽,表明硅纳米晶数量减少,其尺寸减小;此外,当溅射功率不低于 100 W 时,样品 P₁₀₀ 和 P₁₁₀ 的谱线上均出现中心位于 35.4°的弱峰,对应于 β -SiC(111)的衍射峰,这表明两个样品中均有 β -SiC 纳

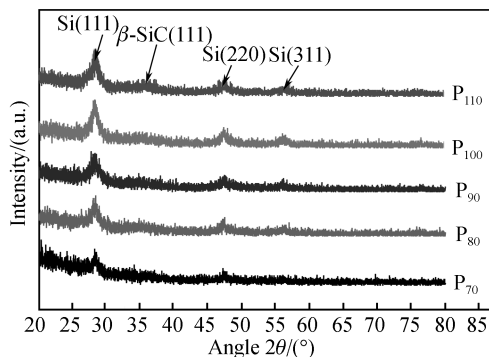


图 1 不同溅射功率下制备的样品经退火后的 GIXRD 谱
Fig.1 GIXRD spectra of the films annealed at different sputtering power

米晶析出^[10].

可以看出随着溅射功率的持续增加,硅原子的数量增多,更容易形成悬挂键,退火时形核加快,促使晶粒生长.但随着溅射功率的进一步升高,硅原子的数量持续增多,相互碰撞剧烈,从而降低了硅原子的迁移率,致使其悬挂键数量减少,退火时形核减慢,抑制了晶粒长大.

由式(1)可估算硅纳米晶粒的尺寸^[11]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中, K 为常数(~ 0.89), λ 为X射线波长, β 为半高宽, θ 为布拉格角度.图2为不同溅射功率下制备的样品经退火后的晶粒尺寸.由图2可知,样品P₇₀、P₈₀、P₉₀、P₁₀₀和P₁₁₀的Si(111)晶粒尺寸分别为3.96 nm、4.46 nm、4.93 nm、5.33 nm和5.12 nm,表明在各样品中均形成了硅量子点;当溅射功率从70 W上升至100 W时,硅量子点尺寸逐渐增大,但随着溅射功率从100 W继续升至110 W时,硅量子点尺寸反而减小.这与上述分析结果一致.

2.2 喇曼谱分析

不同溅射功率制备的样品经退火后的喇曼谱如图3,样品P₇₀、P₈₀、P₉₀、P₁₀₀和P₁₁₀中均存在中心位于324 cm⁻¹和511 cm⁻¹的峰;324 cm⁻¹的峰对应于非晶硅的类纵向声学模^[12],511 cm⁻¹的峰对应于晶硅量子点的Si—Si键横向光学模^[5].当溅射功率从70 W增至80 W时,中心位于511 cm⁻¹处的喇曼峰强度增大,表明硅量子点数量增多;随着溅射功率持续增至100 W时,其喇曼峰强度进一步增大,表明硅量子点的数量持续增多;但当溅射功率增至110 W时,其喇曼峰强度却减小,表明硅量子点数量减少;此外,当溅射功率分别为100 W和110 W时,均存在940 cm⁻¹的弱峰,对应于β-SiC量子点^[13];当溅射功率为100 W时,511 cm⁻¹的喇曼峰强度最大,表明硅量子点数量最多.这与GIXRD的分析结果一致.

为了更深入地研究薄膜样品的结晶情况,对不同溅射功率下制备的薄膜样品的Raman谱做高斯分峰拟合处理.由式(2)可算出样品的晶化率^[11].

$$X_c = \frac{I_c + I_i}{I_c + I_i + I_a} \quad (2)$$

式中, I_c 为晶硅高斯峰积分面积, I_i 为硅纳米晶高斯峰积分面积, I_a 为非晶硅高斯峰积分面积.图4(a)为样品P₁₀₀的高斯分峰拟合图,从图4(a)中可知,样品P₁₀₀的Raman峰被分成中心位于466 cm⁻¹、498 cm⁻¹和511 cm⁻¹处的三个特征峰,466 cm⁻¹处的峰对应于非晶硅类横向光学模^[14],498 cm⁻¹处的峰对应于极小型(~ 1 nm)硅量子点^[10],511 cm⁻¹处的峰对应于硅量子点的形成^[5];图4(b)为不同溅射功率下制备的样品经退火后的硅量子点晶化率;从图4(b)中可知,样品P₇₀、P₈₀、P₉₀、P₁₀₀和P₁₁₀中的硅量子点的晶化率分别为45.71%、54.76%、60.24%、68.67%和55.13%;结果表明,当溅射功率从70 W增至100 W时,样品中的硅量子点晶化率显著升高;但随着溅射功率进一步增至110 W时,其晶化率却降低.综上分析可知,在100 W的溅射功率下,制备出的样品中的硅量子点的晶化率最高.

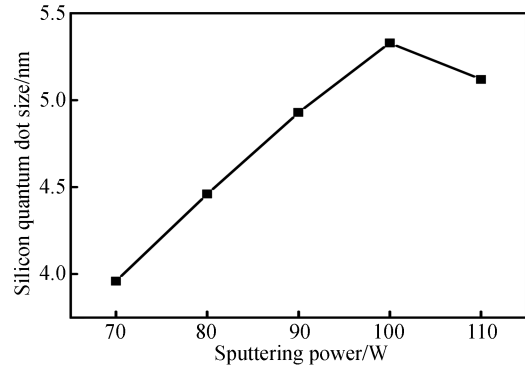


图2 不同溅射功率下制备的样品经退火后的硅量子点尺寸
Fig.2 Sizes of silicon quantum dots of the films annealed at different sputtering power

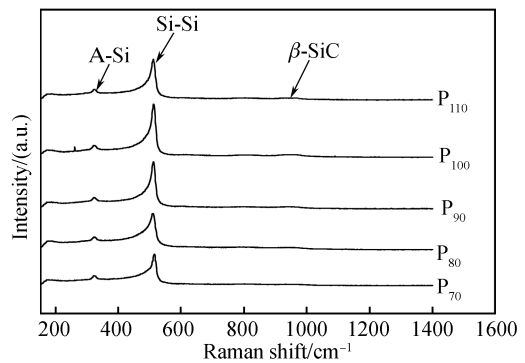


图3 不同溅射功率下制备的样品经退火后的Raman谱
Fig.3 Raman spectra of the films annealed at different sputtering power

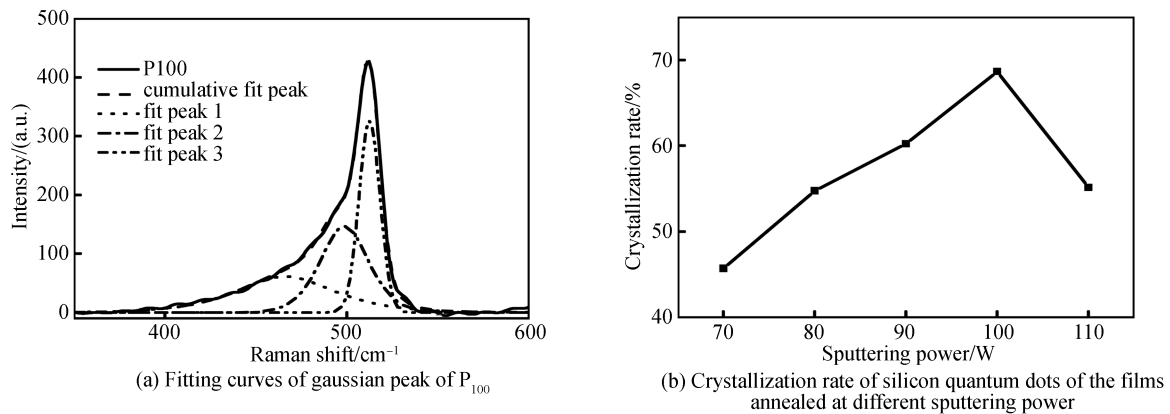


图4 溅射功率对硅量子点晶化率的影响

Fig.4 Effect of sputtering power on the crystallization rate of silicon quantum dots

随着溅射功率的逐渐增大,薄膜内的硅原子数量逐渐增多,更易形成悬挂键,加速形核,从而致使硅量子点更易晶化;但过高的溅射功率将使得薄膜中的硅原子更加密集,致使彼此之间发生剧烈碰撞,降低了硅原子的迁移率,导致悬挂键数量降低,抑制了硅量子点形成.

2.3 光学带隙分析

通过 Tauc 式(3)可计算样品的光学带隙(E_g)^[15-16]

$$(ah\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中, $h\nu$ 为入射光子能量, B 为斜率, α 为吸收系数, E_g 为光学带隙.将 $(ah\nu)^{1/2}$ 随着光子能量改变的曲线的线性区域伸展到与横坐标交点处,该交点所对应的数值就代表样品的光学带隙.图 5(a) 为 P_{100} 的 $(ah\nu)^{1/2}$ 随光子能量变化的曲线图.由该曲线可得出 P_{100} 的带隙为 1.62 eV.同理,还能获得其余薄膜样品 P_{70} 、 P_{80} 、 P_{90} 和 P_{110} 的带隙,分别为 2.42 eV、2.31 eV、2.12 eV 和 2.23 eV.用这些数据,绘制图 5(b) 发现:当溅射功率从 70 W 逐渐增至 100 W 时,带隙逐渐减小;但当溅射功率增至 110 W 时,样品的带隙反而增大.

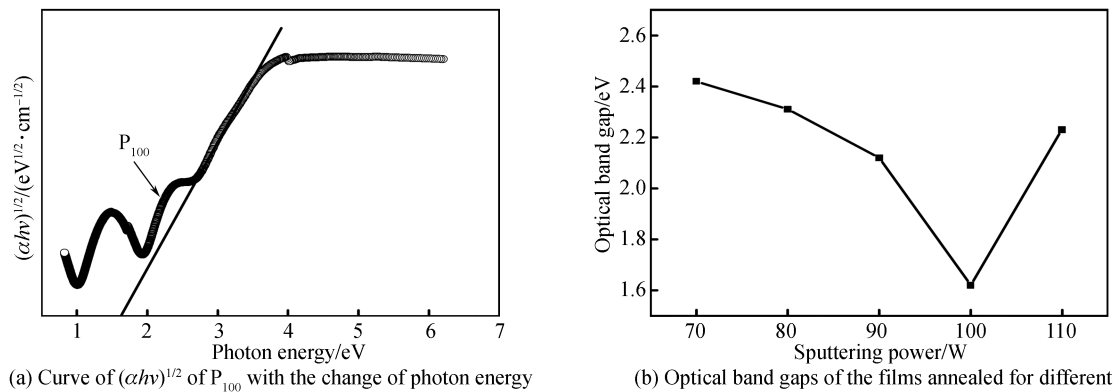


图5 溅射功率对样品光学带隙的影响

Fig.5 Effect of sputtering power on the optical band gaps of sample

当溅射功率从 70 W 增至 100 W 时,薄膜中硅量子点尺寸不断增大,量子限域效应减弱,这就使得电子的能级减小,从而导致能级间变窄,因此薄膜的带隙减小;随着溅射功率增至 110 W 时,硅量子点尺寸减小,量子限域效应增强,使得电子的能级增大,导致能级间变宽,薄膜的带隙增大.

2.4 TEM 分析

图 6(a) 为 P_{100} 的 TEM 图,图 6(b) 为 P_{110} 的 TEM 图;图中白色圆圈标记的区域为硅量子点,其形状为椭圆形;从图 6 中可清晰看到硅量子点的晶格条纹,其间距为 0.31 nm,这与 Si(111) 晶面一致,证实了硅量子点的晶体结构^[17].通过 Nano Measurer 1.2 软件可算出硅量子点的尺寸,样品 P_{100} 和 P_{110} 中的硅量子点尺寸分别为 5.33 nm 和 5.12 nm,这与 GIXRD 得到的结果一致.从图 6 中还可得知, P_{100} 中的硅量子点数量较多,且分布较均匀;而 P_{110} 中的硅量子点数量较少,且分布不均匀;上述现象表明当溅射功率为 100W 时,样品中

的硅量子点质量最好.这与 GIXRD 谱、Raman 谱的结果一致.

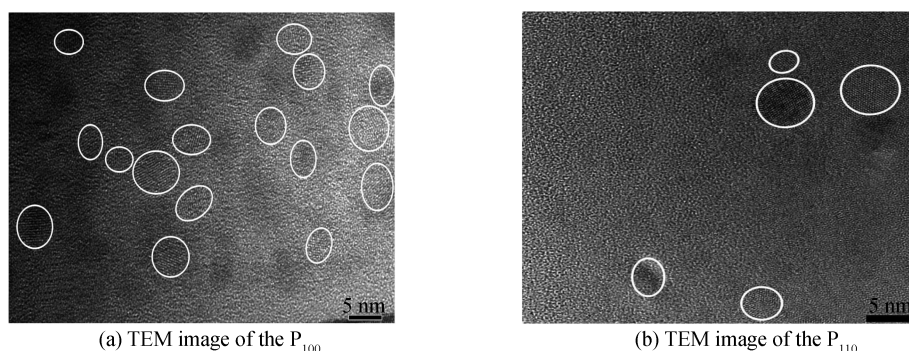


图 6 P_{100} 和 P_{110} 的 TEM 图
Fig.6 TEM image of the P_{100} and P_{110}

3 结论

采用射频和脉冲磁控共溅射法,在不同脉冲溅射功率下制备了富硅 SiC_x 薄膜,并在氮气中,1 100 °C 下对薄膜样品进行退火处理.采用 GIXRD 谱和 TEM 对薄膜进行物相结构表征;采用 Raman 谱和紫外-可见-近红外分光光度计对薄膜进行光学性能表征.结果表明:在溅射功率为 70~110 W 范围内,所制备的样品经 1 100 °C 退火后均有硅量子点形成;当溅射功率从 70 W 增加到 100 W 时,薄膜中硅量子点数量逐渐增多,尺寸从 3.96 nm 增至 5.33 nm,晶化率从 45.71% 增至 68.67%,而薄膜的光学带隙却从 2.42 eV 减至 1.62 eV;但随着溅射功率的持续增加到 110 W,硅量子点数量减少,尺寸减至 5.12 nm,晶化率降至 55.13%,而其光学带隙却增至 2.23 eV.因此,通过调节溅射功率,可改善薄膜中硅量子点数量、尺寸、晶化率及光学带隙.当溅射功率为 100 W 时,硅量子点数量最多、尺寸最大、晶化率最高及光学带隙最小.因此,本实验条件下,理想的溅射功率为 100 W.

参考文献

- [1] LUO J W, STRDINS P, ZUNGER A. Matrix-embedded silicon quantum dots for photovoltaic applications: a theoretical study of critical factors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(7): 2546-2557.
- [2] YU Wei, ZHAN Xiao-zhou, LI Bin, *et al.* Effect of hydrogen dilution on the crystallization behavior of nanocrystalline silicon films and their growth mechanism[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(8): 927-931.
于威,詹小舟,李彬,等.氢稀释对纳米晶硅薄膜晶化特性的影响及薄膜生长机理[J]. *光子学报*, 2012, **41**(8): 927-931.
- [3] WAN Z Y, HUANG S J, GREEN M A, *et al.* Rapid thermal annealing and crystallization mechanisms study of silicon nanocrystal in silicon carbide matrix[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, **6**(1): 1-7.
- [4] WEISS C, SCHNABEL M, REICHERT A, *et al.* Structural and optical properties of silicon nanocrystals embedded in silicon carbide: Comparison of single layers and multilayer structures[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **351**: 550-557.
- [5] ZI Xing-fa, YANG Wen, YANG Peng-zhi, *et al.* Fabrication and optical properties of N-doped Cu_2O thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Journal of Optoelectronics & Laser*, 2014: 1727-1731.
自兴发,杨雯,杨培志,等. RF 磁控溅射制备 N 掺杂 Cu_2O 薄膜及光学特性研究[J]. *光电子·激光*, 2014: 1727-1731.
- [6] HARTEL A M, KÜNLE M, LÖPER P, *et al.* Amorphous $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$: H single layers before and after thermal annealing: correlating optical and structural properties[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**(11): 1942-1946.
- [7] SONG D Y, CHO E C, CONIBEER G, *et al.* Fabrication and characterization of Si nanocrystals in SiC matrix produced by magnetron cosputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2007, **25**(4): 1327-1335.
- [8] CHEN Xiao-bo, SONG Zhao-ning, YANG Wen, *et al.* Properties of silicon quantum dots embedded in silicon nitride deposited by magnetron co-sputtering[J]. *Journal of Nanoelectronics & Optoelectronics*, 2014, **9**(4): 534-537.
- [9] LI P L, GAU C, LIU C W. Correlation between photo response and nanostructures of silicon quantum dots in annealed Si-rich nitride films[J]. *Thin Solid Films*, 2013, **529**(529): 185-189.
- [10] CHANG G R, MAL F, MA D Y, *et al.* Multi-band silicon quantum dots embedded in an amorphous matrix of silicon carbide[J]. *Nanotechnology*, 2010, **21**(46): 2612-2617.
- [11] ZHAO Fei, YANG Wen, CHEN Xiao-bo, *et al.* Influence of annealing technology on the spectral properties of SiC_x thin films containing silicon quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, **37**(1): 01310021.
赵飞,杨雯,陈小波,等.退火工艺对含硅量子点的 SiC_x 薄膜光谱特性的影响[J]. *光学学报*, 2017, **37**(01): 01310021.
- [12] LIAO Wu-gang, ZENG Xiang-bin, WENG Guo-zhi, *et al.* Photoluminescences and structure performances of Si-rich

- silicon nitride thin films containing Si quantum dots[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(12): 126801-126801.
- 廖武刚,曾祥斌,文国知,等. 包含硅量子点的富硅 SiN_x 薄膜结构与发光特性[J]. 物理学报,2013,**62**(12):126801.
- [13] SONG D, CHO E C, CHO Y H, *et al.* Evolution of Si (and SiC) nanocrystal precipitation in SiC matrix[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(12): 3824-3830.
- [14] LEE Y J, CHO T C, CHUANG S S, *et al.* Low-temperature microwave annealing processes for future IC fabrication—a review[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2014, **61**(3): 651-665.
- [15] ZHAO Fei, YANG Wen, CHEN Xiao-bo, *et al.* Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of SiC_x Thin films containing silicon quantum dots[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, **45**(8): 2044-2049.
- 赵飞,杨雯,陈小波,等. 衬底温度对含硅量子点的 SiC_x 薄膜结构及其光学特性的影响[J]. 人工晶体学报,2016,**45**(8): 2044-2049.
- [16] XU Ling, WU Qi, DONG Cheng-yuan. Effect of annealing temperature on performance of amorphous InWO thin film transistors[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, **37**(4): 457-462.
- 许玲,吴崎,董承远. 退火温度对非晶钨钨氧薄膜晶体管特性的影响[J]. 发光学报,2016,**37**(4):457-462.
- [17] SONG D, CHO E C, CONIBEER G, *et al.* Structural, electrical and photovoltaic characterization of Si nanocrystals embedded SiC matrix and Si nanocrystals/c-Si heterojunction devices[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, **92**(4): 474-481.