Vol. 29 No. 2 June. 2016

doi:10.16018/j. cnki. cn32 - 1650/n. 201602009

# 热处理对富碳氢化非晶碳化硅薄膜阻氢性能的影响

姜辉1,任丁2

- /1. 盐城师范学院 新能源与电子工程学院,江苏 盐城 224002;
- 2. 辐射物理与技术教育部重点实验室,四川大学 原子核科学技术研究所,四川 成都 610064

摘要:针对热处理对 a-SiC:H 薄膜的氢扩散和热稳定性的影响,利用二次离子质谱(SIMS)和傅立叶红外谱(FTIR)来分析氢的深度分布和薄膜中 SiH<sub>n</sub>和 CH<sub>n</sub>的变化。结果表明,在 473 K 到 773 K 范围内,经过热处理的 a-SiC:H 薄膜能够有效地延缓氢扩散,从而提高阻氢性能,但是在热稳定方面有所退化。

关键词:热稳定;氢扩散;a-SiC:H 薄膜;氢

中图分类号:TL93;TL69 文献标识码:A

非晶碳化硅(a-SiC)作为一种低原子序数的 残余的氧化层,以提高沉积涂层与基体的附着力。 材料,有着优良的抗辐射性能和高的热传导性,氢 为了进一步提高涂层与基体的结合强度,采用离

非晶碳化硅(a-SiC)作为一种低原子序数的材料,有着优良的抗辐射性能和高的热传导性,氢化非晶碳化硅(a-SiC:H)材料还具有很好的阻氢效果,非常适合用作核废料容器内壁涂层材料<sup>[1]</sup>。此外,a-SiC:H也由于其独特的电学和光学性能,而被应用于太阳能电池、发光二极管、光探测器等<sup>[2-4]</sup>。由于 a-SiC:H 薄膜应用广泛,工作温度也不尽相同,氢及其同位素对其性能影响又比较大,因此研究氢在 a-SiC:H 中的扩散和热稳定性是很有必要的。

国内外对 a-SiC:H 薄膜热稳定性的研究大多是在高温 1 100 K 以上,以阻氢应用为主,未见有关低于 900 K 时,热处理对材料热稳定性影响的报道。本文介绍了在不锈钢基体和单晶硅上用离子束混合技术制备 a-SiC:H 薄膜,研究热处理对薄膜阻氢性能和热稳定性的影响,为 a-SiC:H 在不同范围的应用提供指导。

# 1 实验方法

#### 1.1 样品制备

基体采用抛光的奥氏体不锈钢和(111)面的 硅单晶片,靶材是用 C-90% SiC 烧结而成,利用射 频磁控溅射技术在基体上沉积 a-SiC 涂层。沉积 前经低能量氩离子溅射进行刻蚀,去除基体表面

为了进一步提高涂层与基体的结合强度,采用离 子束混合技术,在室温条件下,在基体表面预沉积 约40 nm 厚的 a-SiC,然后用能量为40 keV、剂量 为5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>的氫离子轰击。离子轰击引起的 碰撞及级联效应使基体和 a-SiC 的组元充分混合 以达到延展过渡层的目的,从而有效提高涂层与 基体结合力。在此基础上再沉积约 100 nm 厚的 a-SiC 涂层,用 40 keV、1 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup> 的氩离子轰 击。重复此过程,使沉积的 C-SiC 涂层在不锈钢 基体上的厚度达到 200 nm 左右,而在硅片上沉积 厚度达到 600 nm 以降低氢扩散进 Si 基体中的可 能性。制备的部分样品在真空度为 5 × 10<sup>-3</sup> Pa 的环境中,随炉温升到 400 ℃后进行恒温去氩热 处理 30 min,然后随炉温冷却至室温;接着,将所 有的样品用能量为 5 keV、束流密度低于 9 μA/ cm<sup>2</sup> 氢离子,使用辐照15 min、间断10 min 的方式 进行辐照直至氢离子束的剂量达到 1 × 10<sup>18</sup>/cm<sup>2</sup>。 辐照结束后,让样品分别在真空度为2×10<sup>-3</sup> Pa、 温度为 473 K、573 K、673 K、773 K 和 873 K 的环 境退火 20 min。

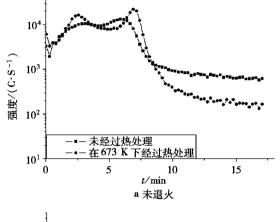
文章编号:1671-5322(2016)02-0040-05

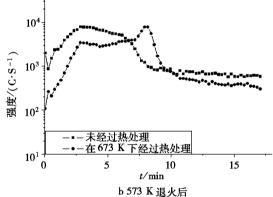
#### 1.2 实验仪器

分析所用的二次离子质谱仪(SIMS)是法国 CAMECA 公司的 IMS - 4F 型质谱仪,采用能量为 15 kV、束流为 200 nA 的  $O_2^+$  束作为一次束离子源,二次离子束加速电压是 4 500 V,扫描面积为 250  $\mu$ m×250  $\mu$ m;傅立叶红外分析(FTIR)是北京第二光学仪器厂的 WQF-310 型红外光谱仪,测量范围是(400~4 400)/cm。

### 2 结果与讨论

图 1 所示的是沉积在不锈钢基体上的 a-SiC: H 薄膜中氢的深度分布,其中图 1a 为样品未经过 退火处理的氢分布。从图1a可以看到在延展的





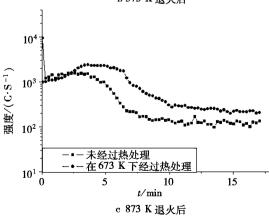


图 1 氢在 a – SiC:H 薄膜中的 SIMS 深度分布 Fig. 1 SIMS hydrogen depth profile for a – SiC:H films

过渡层和薄膜中部有着明显的氢峰存在,而且在经过热处理的样品中,氢峰更为明显。研究发现这些氢峰存在的区域正是在 a-SiC 薄膜制备过程中被 40 keV 的氩离子轰击过的区域。离子束轰击能够产生大量的结构性缺陷,如空位、晶格错位等,在这些缺陷周围由于晶格的不完整而存在大量的 Si-、C-悬挂键<sup>[5-6]</sup>。在延展的过渡层,不仅离子束的轰击使得 SiC 和基体 Fe 混合而延展了过渡层,晶格的失配也导致大量结构性缺陷的存在,因而不饱和的悬挂键相对更多。此外,氩离子轰击也能导致 Si-C 键的断裂,从而导致 Si-、C-悬挂键的增加<sup>[7-8]</sup>。在氢离子辐照过程中,这些不饱和的悬挂键能够束缚住氢,并以 SiH<sub>n</sub>和 CH<sub>n</sub>(n=1,2,3)形式存在,从而阻碍并延缓氢的扩散<sup>[9]</sup>,因此在氩离子轰击过的区域氢含量较高。

在热处理过程中,部分残留在薄膜里的氩(主要是在溅射沉积和离子轰击过程中被引入薄膜里)能够获得足够的动能,扩散出薄膜表面或者向基体的更深处扩散,从而留出大量的空位,氢离子在辐照时可以占据这些空位,并被周围的悬挂键紧紧地束缚在空位上。此外,热处理也能释放部分内应力,特别是在过渡层区域,这些应力的释放导致薄膜更加致密[10-11],进一步阻碍了氢的扩散,使得热处理过的样品氢峰更加尖锐,而基体中的氢浓度则将低了近80%。

图 1b 显示经 573 K、20 min 退火后氢的深度 分布。与图 1a 对比可见,退火后氢的强度明显降 低,特别是经过热处理的样品更为显著。Suzaki 等[12] 认为氢在 SiC 薄膜中有 3 种键合方式:以氢 原子或分子形式存在薄膜缺陷位置,对应的释放 温度为350 K;与Si-结合并以SiH,形式存在,对 应的释放温度为600 K;与C-结合并以CH"形式 存在,对应的释放温度为850 K。在氢离子辐照 时,即便是采用间歇辐照的方法,基体的温度仍然 接近 400 K。对比 Suzaki 等[12]的试验结果,氢以 第一种方式存在薄膜中的可能性较小。因此,在 573 K 下退火 20 min 后, 氢强度的降低主要是由 于 Si-H 断裂导致氢的释放<sup>[13]</sup>。此外,还注意到 两个样品释放的氢含量有着明显的差异,经过热 处理的样品在退火时释放出更多的氢。离子轰击 不仅能够造成结构性缺陷,而且还造成化学无序, 也就是Si-C 键断裂后,部分重新键合成 C-C 和 Si-Si 键。Si-Si 和 C-C 键对应的键能分别为 184 KJ·mol<sup>-1</sup>和342 KJ·mol<sup>-1</sup>,因此在重新键合时,

C-C 键会优先结合,特别是热处理过程中,C-C 键 更容易形成,使得 Si-与 C-悬挂键的比率更高,最 终导致热处理过的样品中 SiH<sub>n</sub> 的含量更高,在退 火过程中释放出更多的氢,其热稳定性相对衰退。

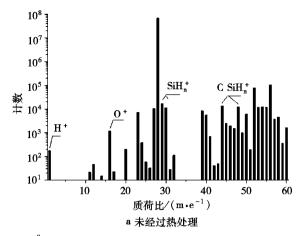
从图 1b 中,还可看出在未经过热处理的样品中,氢主要是从薄膜内部向两侧扩散,过渡层的氢峰基本消失,氢分布趋向于馒头型;但另一个样品中,氢主要向薄膜外扩散,过渡层的氢峰依旧很明显,氢分布呈现明显的台阶状。可能有两个因素造成这个差异:过渡层的致密化和"氢势垒"。热处理后的样品,过渡层更加致密,阻碍了氢向基体里的扩散;同时过渡层内很高的氢浓度也产生一个"氢势垒",阻碍了氢的进一步扩散。这两个因素使得热处理过的样品在过渡层依然存在较高的氢峰,而基体中的氢浓度依旧保持较低的水平。

图 1c 所示为 873 K、20 min 退火后氢的深度 分布。依据 Suzaki 等<sup>[12]</sup>的试验结果,与碳原子键 合的氢开始被释放,氢的强度进一步降低。同时 经热处理的样品中,氢分布也呈现馒头型,过渡层 的氢峰基本消失,被释放的氢主要向基体扩散,即 过渡层基本失去阻碍作用。另外比对图 1b 发现, 未经过热处理的样品释放出更多的氢,这与未经 过热处理的样品中 C-与 Si-悬挂键的比率相对较 高有关。

图 2 所示是 15 kV 的氧离子刻蚀 4 min 后的 a-SiC: H 薄膜正离子质荷谱,图中不仅有 H<sup>+</sup>、O<sup>+</sup> 正离子,还有 SiH<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1,2)、CSiH<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $3 \le n \le 8$ )官能团<sup>[14]</sup>。此外在相同能量和束流密度的  $O_2^+$  轰击下,热处理过的样品(图 2b 所示)的正离子产额远小于未经过热处理的样品(图 2a 所示),特别是质荷比低于 44 的产额更为明显。这个结果验证了热处理能够使薄膜更致密,从而在氧离子轰击时产生的离子碎片更少。

图 3 为沉积在单晶硅表面并被热处理的富碳 a-SiC: H 薄膜的红外全谱图,未经过热处理的薄膜的变化与之类似。在图中标记的峰依次对应于 Si-H 摆动模式 (680/cm)、Si-C 伸缩振动 (810/cm)、Si-H 弯曲模式 (890/cm)、CH<sub>n</sub> 摆动模式 (1010/cm)、SiH<sub>n</sub> 伸缩振动 (2 100/cm)和 CH<sub>n</sub> 伸缩振动 (2 780/cm、2 950/cm) [3,8,16]。

为了进一步量化分析,使用下面的公式分别求得 $SiH_n$ 、 $CH_n$  伸缩振动峰的积分面积随退火温度的变化,如图 4 所示。



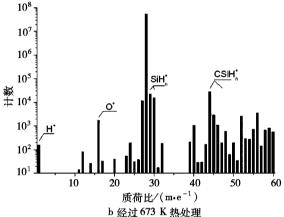


图 2 刻蚀 4 min 后, a-SiC: H 薄膜的正离子谱图 Fig. 2 After etching for 4 min, mass spectra of positive species of a-SiC: H films which had

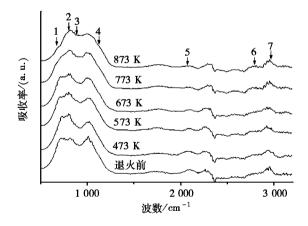


图 3 沉积在单晶硅表面并被热处理的富碳 a-SiC:H 薄膜的红外吸收谱随退火温度(473 K~873 K)的变化 Fig. 3 Change in FTIR absorption spectrum of C-rich a-SiC:H films, which were prepared on Si wafers and followed by thermal treatment at 673 K, with the annealing temperatures from 473 K to 873 K

$$I(\omega_b) = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

式中: $\omega_b$  为伸缩振动的中心频率, $\alpha(\omega)$  为吸收系数。

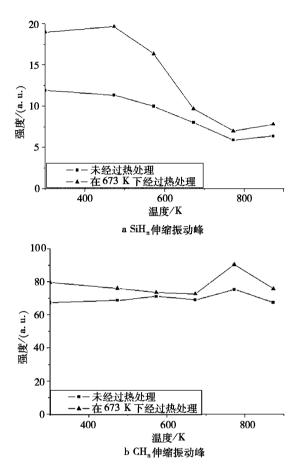


图 4 吸收峰的积分面积与退火温度的函数变化 Fig. 4 Integrated absorption area as a function of annealing temperature

从图 4a 可见, SiH, 键的振动强度在 600 K 左 右开始明显衰减,表明 Si-H 键在此温度下开始断裂分解,释放出氢;800 K 左右趋向稳定,表明此温度下,Si-H 键基本分解完毕。而图 4b 中 CH, 键的振动强度在 850 K 左右才有衰减的趋势,表明此温度下 C-H 键才开始分解。这也提供了一个启示:适当增加 SiC 薄膜中的 C 含量可能会提高材料的热稳定性。此外通过对比图 4a、图 4b 还注意到,SiH, 与 CH, 比率在 300 K 到 700 K 间有着显著的差异:经过热处理的样品 C-与 Si-悬挂键的比率更高。这验证了热处理能够改变薄膜中Si-和 C-悬挂键的比率,进而影响 Si-H 与 C-H 含量的比率,从而降低了薄膜在低于 700 K 温度下的热稳定性。

## 3 结论

在 473 K 至 873 K 温度范围里, 热处理对氢在 a-SiC: H 薄膜中的行为主要有以下两方面影响:

- (1)热处理能够使薄膜更致密,延缓了氢的 扩散,特别是过渡层的致密化,形成较高的"氢势 垒",阻碍了氢向基体里的扩散,从而提高了 a-SiC 薄膜的阻氢性能。
- (2)热处理能够改变薄膜中 Si-和 C-悬挂键的比率,进而导致 SiH<sub>n</sub> 含量的相对增加,使得 a-SiC:H 薄膜的热稳定性在 300 K ~ 700 K 范围内有所退化。

对应于热处理产生的不同效果和薄膜材料使用的不同目的,可以考虑在应用过程中是否采用 热处理工艺以改变阳氢性能或热稳定性。

### 参考文献:

- [1] SEAND L L, SCHOWZ O J. Advanced SiC composites for fusion applications [J]. Journal of Nuclear Materials, 1995,219: 3-14.
- [2] PARK J H, CHOI J B, KIMHY, et al. A study on the structural characterization of a-SiC: H films by the gas evolution method [J]. Thin Solid Films, 1995,266:129-132.
- [3] WANG L W, YANG B, WANG D Z, et al. IR and SIMS studies in 70% SiC-C films of hydrogen introduced with different methods [J]. Physica B; Condensed Matter, 2007, 389; 207-212.
- [4] 蒋敏,问明亮,席珍强. 太阳电池用 α-SiCx: H 薄膜热处理性能研究[J]. 浙江理工大学学报,2012,29(2):274-276.
- [5] Park J W, CHUN Y J, CHANG J, et al. Effects of ion beam mixing of silicon carbide film deposited onto metallic materials for application to nuclear hydrogen production [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007,362(2):268-273.
- [6] YAMAUCHI Y, HINO T, KOYAMA K, et al. Hydrogen retention properties of low Z and high Z plasma facing materials [J]. Journal of Nuclear Materials, 1997,241:1 016-1 021.

- [7] MUSUMECI P, CALCAGNO L, MAKHTARI A, et al. Ion beam effect on the hydrogenated bonds of amorphous silicon carbide[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction, with Materials and Atoms, 2000,166:404-409.
- [8] GAO F, DEVANATHAN R, ZHANG Y, et al. Annealing simulations of nano-sized amorphous structures in SiC[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B; Beam Interaction, with Materials and Atoms, 2005, 228(1): 282-287.
- [9] WANG P X, LIU J, WANG Y, et al. Investigation of SiC films deposited onto stainless steel and their retarding effects on tritium permeation [J]. Surface and Coatings Technology, 2000;128:99-104.
- [10] NIELSENA H K, MARTINA, D M, LEVEQUE P, et al. Annealing study of a bistable defect in proton implanted n type 4H-SiC[J]. Physica B: Condensed Matter, 2003, 340:743-747.
- [11] CALCAGNO L, MUSUMECI P, ROCCAFORTE F, et al. Crystallization mechanism of amorphous silicon carbide [J]. Applied Surface Science, 2001,184(1):123-127.
- [12] SUZAKI Y, SHIKAMA T, YOSHIOKA S, et al. Concentration and thermal release of hydrogen in amorphous silicon carbide films prepared by rf sputtering [J]. Thin Solid Films, 1997,311(1):207-211.
- [13] MURRI R, PINTO N, AMBROSONE, et al. Reversible effects in IR absorption peaks of SiC: H measured as a function of the temperature [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002,299:902-906.
- [14] HUANG N K, WANG D Z, LIN Y G, et al. Microanalyses on the hydrogen permeated 70% SiC-C films[J]. Materials Research Bulletin, 2004,39(1):109-117.
- [15] MUSUMECI P, CALCAGNO L, MAKHTARI A, et al. Relaxation phenomena in keV ion implanted hydrogenated amorphous silicon carbide [J]. Materials Science and Engineering A, 1998,253(1):296-300.

# On the Behavior of Hydrogen in C-rich a-SiC: H Films with Thermal Treatment

JIANG Hui<sup>1</sup>, REN Ding<sup>2</sup>

- (1. Institute of new energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng Jiangsu 224002, China; 2. Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Education Ministry of China, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu Sichuan 610064, China
- **Abstract**: Aim at the effect of annealing on the diffusion and thermal stability of hydrogen in a-SiC: H films, SIMS and FTIR were used to obtain the hydrogen depth profile and compositional change of  $SiH_n$  and  $CH_n$ . The results showed that the annealed samples can retard hydrogen diffusion and improve their hydrogen resistance at 300 K ~ 773 K with the thermal stability of hydrogen degraded.

Keywords: thermal stability; hydrogen diffusion; a-SiC: H films; hydrogen

(责任编辑:孙新华)