

# 纳米 6H-SiC 薄膜的等离子体化学气相沉积及其紫外发光\*

于 威<sup>†</sup> 崔双魁 路万兵 王春生 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

**摘要:** 采用螺旋波等离子体化学气相沉积技术在 Si(100) 衬底上制备了具有纳米结构的碳化硅(SiC)薄膜. 通过 X 射线衍射、傅里叶红外吸收和扫描电子显微镜等技术对所制备薄膜的结构、形貌以及键合特性进行了分析, 利用光致发光技术研究了样品的发光特性. 分析表明, 在 500 °C 的衬底温度和高氢气稀释条件下, 所制备的纳米 SiC 薄膜红外吸收谱主要表现为 SiC TO 声子吸收, X 射线衍射显示所制备的纳米 SiC 薄膜为 6H 结构. 采用氙灯作为激发光源, 不同氢气流量下所制备的样品在室温下呈现出峰值波长可变的紫外发光.

**关键词:** 纳米碳化硅; 化学气相沉积; 紫外发光

**PACC:** 7865M; 3220J

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)10-1767-04

## 1 引言

碳化硅(SiC)作为一种宽禁带半导体材料, 由于其大的饱和电子漂移速度、高的临界雪崩击穿电场和高热导等优良物理化学特性, 在大功率、高频、耐高温和抗辐射器件等方面具有重要的应用价值, 而且其与目前大规模集成电路所采用的硅工艺相兼容, 因此, SiC 材料的制备及其光电特性研究一直倍受人们的关注<sup>[1,2]</sup>. 利用其宽禁带特征, SiC 可用来制作短波长发光器件, 但因其间接带隙特性, 采用掺杂技术所制备的二极管发光效率仅有  $10^{-4}$ <sup>[3]</sup>. 近年来, 纳米结构的 SiC 材料因量子限制效应而表现出了直接带隙特性, 实现了强的室温蓝光发射, 显示了其在光通信、光电子集成和全色显示等领域的潜在应用<sup>[4,5]</sup>.

近年来的实验结果显示, 纳米结构 SiC 材料制备遇到与纳米 Si 制备相类似的困难, 即材料的发光受到表面及内部缺陷等因素的制约. 采用阳极氧化等技术所制备的多孔 SiC 结构虽能表现出较强的室温发光, 但其发光峰位具有固定在某一波长的特征<sup>[6]</sup>. 另一方面, 在纳米 SiC 结构制备中还存在 Si、C 物相分离及多相共存等限制<sup>[7,8]</sup>, 因此, 实现纳米结构 SiC 的直接沉积是薄膜制备的关键. 等离子体增强化学气相沉积技术已经广泛应用于 SiC 薄膜的低温制备研究, 其所特有的非平衡热力环境为纳米

结构生长提供了有利条件. 在化学气相沉积实验中, 由于含碳和含硅化合物之间稳定性的差异, 如 C—H 键能(410kJ/mol)远大于 Si—H 键能(320kJ/mol), 为得到化学计量比的纳米 SiC 薄膜, 通常在采用等离子体对反应气体高效激发的同时, 需要引入合适的刻蚀气体以实现纳米或微晶 SiC 薄膜的制备<sup>[9]</sup>.

螺旋波等离子体具有在较低的工作气压条件下(0.1~10Pa)产生高密度等离子体( $>10^{12} \text{ cm}^{-3}$ )的特性<sup>[10~12]</sup>, 可以将化学气相沉积或辅助溅射等方式应用于半导体薄膜的沉积. 本工作采用螺旋波等离子体化学气相沉积技术尝试了纳米 SiC 薄膜制备, 通过 X 射线衍射、傅里叶红外吸收等技术对薄膜的结构及键合特性进行了表征, 所制备 SiC 薄膜晶粒表现为片型 6H-SiC 纳米晶结构, 薄膜具有强的紫外光致发光特征.

## 2 实验

薄膜制备装置是一套由螺旋波等离子体产生室和薄膜沉积反应室组成的高真空系统, 实验细节在文献[13,14]中已有报道. 实验中采用双面抛光的单晶 Si(100)为衬底. 反应前先将其在 40% 的 HF 中浸泡 5min, 再用去离子水漂洗和丙酮、乙醇清洗后置于反应室中. 在薄膜沉积过程中,  $\text{H}_2$  作为等离子体产生气体, 由等离子体产生室上部引入,  $\text{SiH}_4$  和  $\text{CH}_4$  混合气体作为反应前驱气体从等离子体产生

\* 河北省自然科学基金资助项目(批准号:503129)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: yuwei@mail.hbu.edu.cn

2006-04-12 收到, 2006-05-25 定稿

室下部馈入,流速分别为 0.6 和 1.2 sccm. 为实现具有不同粒度纳米 SiC 晶粒的薄膜制备,本实验以  $H_2$  的流速作为控制条件,分别为 60, 80 和 100 sccm,其他实验条件分别为衬底温度  $500^\circ C$ ,射频耦合功率 800 W,外加静态磁场 0.02 T.

采用 Bio-Rad 60V 型傅里叶变换红外 (FTIR) 吸收光谱仪对样品的 FTIR 吸收光谱进行了测试,波数范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ;采用 XL30 S-FEG 型扫描电子显微镜对样品的结构特征进行了检测;X 射线衍射分析是在 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (18 kW,  $CuK\alpha$  靶) 上进行的,为了得到纳米 SiC 的晶化特性,采用小角掠射模式对样品进行分析;采用 Zolix SBP300 光谱仪 (包括两个单光栅单色仪和一个光电倍增管) 组成的荧光光谱仪系统对样品的光致发光进行了分析.

### 3 结果与讨论

红外光谱技术是鉴别物质成分和分析物质结构及组分的有效手段,已广泛用于各种物质的定性鉴定和定量分析中. 图 1(a) 为硅 (100) 衬底上沉积的纳米 SiC 的傅里叶红外透射 (FTIR) 谱. 可以看出,三个样品的红外光吸收在波数  $800 \text{ cm}^{-1}$  左右均呈现

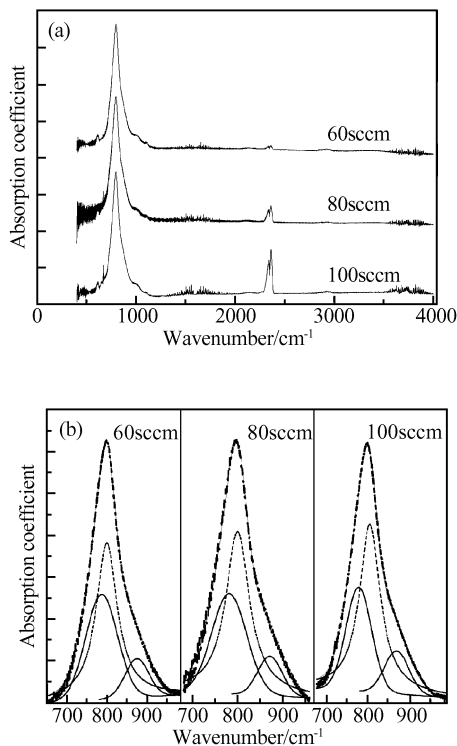


图 1 不同氢气流量的纳米 SiC 薄膜的傅里叶红外吸收光谱 (a) 傅里叶红外透射谱; (b) 高斯和洛仑兹复合线性拟合  
Fig. 1 FTIR spectra of nc-SiC films deposited at different  $H_2$  flow rates

出强的 SiC 的 TO 声子特征伸缩振动所对应的吸收峰.  $1100 \text{ cm}^{-1}$  处的较小吸收对应于  $CH_n$  键的摇摆吸收模式,另外对应 SiH 和 CH 伸展振动模式的  $2100$  和  $2900 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰的存在也说明了薄膜中具有少量的键合氢.  $2350 \text{ cm}^{-1}$  左右处较强的吸收峰是由于样品测试时仪器不能很好地扣除空气吸收背景所致. 以上结果表明,所制备的薄膜中碳和硅成分主要以 Si—C 键合形式存在,同时,因采用高氢稀释等离子体生长环境,薄膜中有少量以 Si—H 和 C—H 形式存在的键合氢成分. 为分析薄膜中晶态 SiC 成分,对三个样品的吸收峰进行了高斯和洛仑兹复合线性拟合,如图 1(b) 图所示. 可以看出,薄膜的  $800 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰主要由一洛仑兹线型构成,另外有一宽的高斯线型背景和  $900 \text{ cm}^{-1}$  处的肩峰存在. 一般来说,较窄的洛仑兹红外吸收反映了薄膜中较小的键长和键角分布,对应晶态粒子的吸收,而较宽的高斯线型对应于非晶态成分的较大键长和键角畸变<sup>[15]</sup>. 三个薄膜的 Si-C 峰拟合结果显示的洛仑兹峰面积 AL 和高斯峰面积 AG 比分别为 1.5 : 1, 1.8 : 1 和 2 : 1,说明所沉积薄膜晶态 SiC 成分都在 60% 以上,具有和纳米晶硅相似的高晶化度特征.

为了对薄膜结构特征进行表征,图 2 给出了薄膜硅的 (100) 衬底上所沉积 SiC 薄膜的 SEM 形貌图. 可以看出,薄膜主要由纳米尺度的颗粒组成,颗粒形貌呈现片状结构. 在较小的  $H_2$  比例条件下, SiC 纳米片的尺寸呈现出从几纳米到几十纳米大小的不均匀分布;随着氢气流量的增加,样品中 SiC 片的尺寸增加,小粒径的片状颗粒相对减少;而在更高的氢气比例条件下,样品表面主要为几十纳米的片状分布. 该实验结果表明,氢气含量对纳米 SiC 薄膜中的纳米晶粒大小及其分布均有显著的影响.

为进一步分析薄膜的物相结构,图 3 给出了样品的 SiC 薄膜小角 X 射线衍射图. 由于采用普通的  $\theta/2\theta$  测量时, X 射线能够穿透 SiC 薄膜进入衬底单晶硅,参与有效衍射的薄膜体积远小于衬底的体积,来自 SiC 薄膜的衍射信息因较小的强度而容易被谱线背景掩盖. 因而实验中采用小角掠入射 X 射线衍射方式测量,图 3 中 X 射线的掠射角  $\alpha$  为  $1^\circ$ ,由结果可以看出,薄膜的衍射强度得到增强,衬底 Si (211) 的衍射  $32.9^\circ$  的影响已经很小. 图 3 底部为 3C 和 6H 型的晶态 SiC 粉末衍射标准图谱. 可以看出,薄膜的 X 射线主要表现为峰位在  $33.8^\circ$  和  $35.7^\circ$  的两个衍射峰,与不同晶型 SiC 衍射标准图谱进行比较,  $33.8^\circ$  和  $35.7^\circ$  衍射峰可分别归为 6H-SiC (101) 和 (102) 晶面的衍射,相对较弱的  $37.9^\circ$  肩峰对应于 6H-SiC 的 (103) 面衍射. 该结果表明,所沉积薄膜主要为 6H 型的晶态 SiC 纳米结构,考虑到 6H-SiC 的对称结构,该结论和图 2 SEM 图中三角结构颗粒形

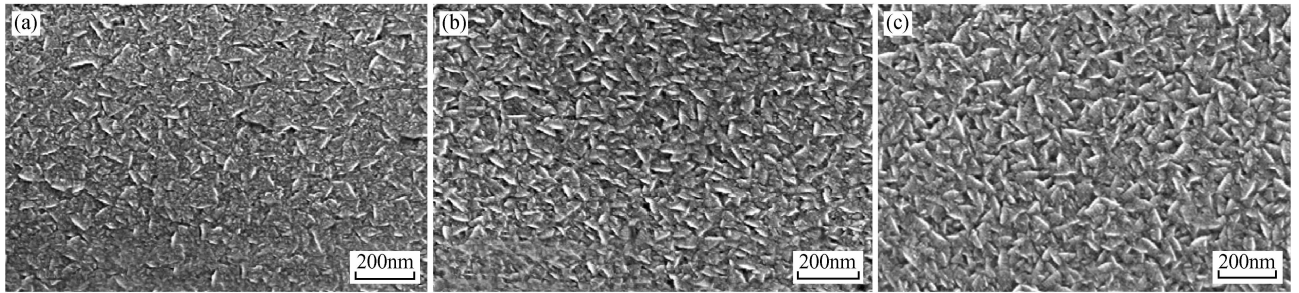


图 2 不同氢气流量下纳米 SiC 薄膜的 SEM 形貌图 (a) H<sub>2</sub> 60sccm; (b) H<sub>2</sub> 80sccm; (c) H<sub>2</sub> 100sccm

Fig. 2 SEM photograph of nc-SiC films deposited at different H<sub>2</sub> flow rates (a) H<sub>2</sub> 60sccm; (b) H<sub>2</sub> 80sccm; (c) H<sub>2</sub> 100sccm

状合理一致. 薄膜中纳米 SiC 晶态结构的尺寸可利用 Scherrer 方程<sup>[16]</sup>进行估算:

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

式中  $k$  为近似等于 1 的常数;  $\lambda$  为入射 X 射线波长 ( $\lambda = 0.15406\text{nm}$ );  $\beta$  为峰宽 (实验值减去仪器展宽);  $\theta$  为 Bragg 散射角, 从普通  $\theta/2\theta$  的衍射结果可以估算出, 样品中纳米结构的尺寸在 5~7nm 之间, 对应的大小可能与较小片状纳米结构的厚度以及样品中所具有的较小粒度晶态颗粒的尺寸相关. 由图 3 可以看出, 随着 H<sub>2</sub> 流量的增加, 对应 6H-SiC 衍射谱峰强度有所增加, 表明薄膜中晶态成分有增加趋势, 该结果和红外光谱分析结果合理一致.

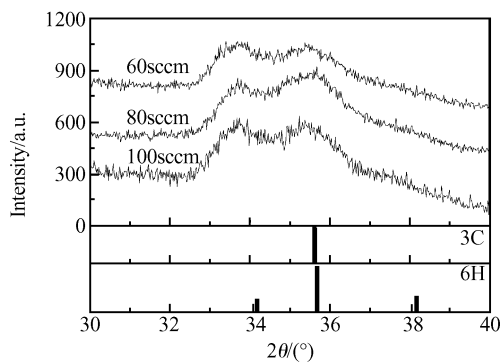


图 3 不同氢气流量下样品的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of the samples at different H<sub>2</sub> flow rates

图 4 为采用 Xe 灯 280nm 波长激发条件下三个样品的光致发光谱. 可以看出, 所沉积的样品在室温条件下均呈现出强的室温紫外发光特性, 样品发光谱的谱峰分别位于 363, 366 和 368nm. 可以看出, 三个样品的发光均具有较宽的谱峰宽度, 峰值波长对应能量均大于 6H-SiC 的体带隙能量. 因此, 考虑到晶态 SiC 在室温下不具有可见发光的特性, 样品所呈现的强发光应和纳米晶粒的量子限域效应紧密相关. SEM 测试结果所呈现的纳米粒子尺寸的增加与样品 PL 谱峰位置向长波长方向的移动结果合理

一致, 同时较小纳米粒子的减少及纳米粒子的平均尺寸增加与 PL 谱的强度逐渐减弱的结果对应. 对其发光机制, 纳米 SiC 结构的高强度发光一般归因于纳米 SiC 晶粒表面态发光, 如阳极氧化技术所制备的多孔 SiC, 其发光来源与 Si—H, C—H 等表面态<sup>[6]</sup>以及激光热解化学气相沉积纳米 SiC 粉的发光和其表面的 SiO<sub>x</sub> 有关<sup>[17]</sup>. 因此, 考虑到以上薄膜中含有近 30% 的非晶 SiC 成分和少量键合氢, 样品发光表现出的较大 PL 展宽可能不仅与 6H-SiC 纳米片的尺寸不均匀有关, 且纳米晶粒表面的非晶成分以及 Si—H, C—H 等表面态也可能对样品的发光产生影响. 详细的发光机制需要进一步深入研究.

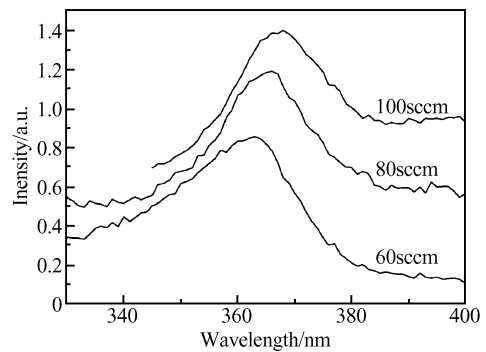


图 4 不同氢气流量下样品的光致发光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of the samples deposited at different H<sub>2</sub> flow rates

## 4 结论

利用螺旋波等离子体化学气相沉积 (HW-PECVD) 技术在 Si(100) 衬底上沉积了纳米 SiC 薄膜. 由薄膜的 FTIR 分析结果可知所沉积膜中碳、硅成分主要以 Si—C 键合形式存在; 由 SEM 图观察到样品表面存在片状纳米结构; XRD 分析结果表明, 薄膜中 SiC 晶粒在纳米尺度; 样品在室温下呈现峰位在 365nm 左右的紫外光发射. 以上结果表明, 采用 HW-PECVD 技术在低气压条件下能够获得高

晶化度的纳米 6H-SiC 薄膜,该技术为纳米 SiC 薄膜及相关器件的制备提供了新途径.

### 参考文献

- [1] Kim H S, Pack Y J.  $\beta$ -SiC thin film growth using microwave plasma activated CH<sub>4</sub>-SiH<sub>4</sub> sources. *Thin Solid Films*, 1999, 341(1/2):42
- [2] Caetano E W S, Bezerra E F, Freire V N, et al. Ultrafast electron drift velocity overshoot in 3C-SiC. *Solid State Commun*, 2000, 113(9):539
- [3] Fenjiswa H, Fagananwki G. *Microelectronics Devices*. Science Press, 1992
- [4] Hwang J D, Fang Y K, Song Y J, et al. Epitaxial growth and electrical characteristics of  $\beta$ -SiC on Si by low pressure rapid thermal chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34(3):1447
- [5] Davis R F, Kelner G, Shur M, et al. Thin film deposition and microelectronic and optoelectronic device fabrication and characterization in monocrystalline alpha and beta silicon carbide. *Proceeding of the IEEE*, 1991, 79(5):677
- [6] Tilghman L R, Paul B W, Tim K H, et al. Surface-state origin for the blueshifted emission in anodically etched porous silicon carbide. *J Appl Phys*, 2004, 95(2):490
- [7] Inshimaru M, Bae I, Hirotsu Y, et al. Structural relaxation of amorphous silicon carbide. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(5):055502
- [8] Fabio F, Giulia G, Michele P, et al. Microscopic structure of amorphous covalent alloys probed by abinitio molecular dynamics; SiC. *Phys Rev Lett*, 1992, 68(20):3044
- [9] Chew K, Rusli, Yoon S F, et al. Hydrogenated amorphous silicon carbide deposition using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition under high microwave power and strong hydrogen dilution. *J Appl Phys*, 2002, 92(5):2937
- [10] McKenzie D R, Mcfall D H, Smith B, et al. High pressure phases produced by low energy ion implantation with reference to cubic nitride. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 1995, 106(1~4):90
- [11] Kim K B, Kim S H. Characterization of boron nitride films synthesized by helicon wave plasma-assisted chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(1):67
- [12] Antoine D, Rod B, David M, et al. New plasma-assisted deposition technique using helicon activated reactive evaporation. *Rev Sci Instrum*, 1995, 66(4):2908
- [13] Yu W, Wang B Z, Lu W B, et al. Growth of nanocrystalline silicon films by helicon wave plasma chemical vapour deposition. *Chin Phys Lett*, 2004, 21(7):1320
- [14] Yu Wei, Wang Baozhu, Yang Yanbin, et al. Optical emission diagnosis of helicon-wave-plasma-enhanced chemical vapor deposition of nanocrystalline silicon. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(5):2394 (in Chinese) [于威, 王保柱, 杨彦斌, 等. 螺旋波等离子体化学气相沉积纳米硅薄膜的光学发射谱研究. *物理学报*, 2005, 54(5):2394]
- [15] Kerdiles S, Berthelot A, Gourbilleau F, et al. Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide thin films. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(17):2373
- [16] Cullity B D. *Elements of X-ray diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, MA, 1978:284
- [17] Kassiba A, Janusik M M, Boucle J, et al. Photoluminescence features on the Raman spectra of quasistoichiometric SiC nanoparticles; experimental and numerical simulations. *Phys Rev B*, 2002, 66(15):155317

## Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Ultraviolet Luminescence of Nanocrystalline 6H-SiC Thin Films\*

Yu Wei<sup>†</sup>, Cui Shuangkui, Lu Wanbing, Wang Chunsheng, and Fu Guangsheng

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

**Abstract:** Nanocrystalline silicon carbide (nc-SiC) thin films are fabricated on silicon (100) substrates by helicon wave plasma enhanced chemical vapor deposition (HW-PECVD) in a high hydrogen dilution scheme. The structure and morphology of the deposited films are studied using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. The fluorescence of the samples is characterized by photoluminescence (PL). The nc-SiC films deposited at the substrate temperature of 500°C show a strong infrared absorption peak, which is related to the TO vibration mode of SiC. X-ray diffraction analysis shows that the structure of the films is of the hexagonal 6H-SiC poly type. Intense ultraviolet emission is observed at room temperature under the excitation of a Xe lamp, and a PL peak shift is detected for the films deposited at different H<sub>2</sub> flow rates.

**Key words:** nc-SiC; HW-PECVD; ultraviolet

**PACC:** 7865M; 3220J

**Article ID:** 0253-4177(2006)10-1767-04

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. 503129)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: yuwei@mail.hbu.edu.cn

Received 12 April 2006, revised manuscript received 25 May 2006