

# 硅基纳米 SiC 的制备及其微结构分析\*

李宁生 鲍希茂 廖良生 吴晓华

(南京大学物理系 南京 210093)

高义华 张 泽

(中国科学院北京电子显微镜室 北京 100080)

**摘要** 在室温下将  $C^+$  注入硅衬底,注入能量和剂量分别为  $50\text{keV}$ ,  $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ . 经高温退火形成  $\beta$ -SiC 颗粒沉淀. 用傅里叶变换红外吸收谱, 光电子能谱以及高分辨率透射电镜对注入样品中的纳米  $\beta$ -SiC 及其微结构作了分析.

PACC: 6155D, 6180J, 6116D, 7855

碳化硅是一种宽禁带半导体材料, 它具有耐高温, 抗辐射等优点, 同时它又是一种蓝光发射材料, 所以在电子学和光电子学中都有广泛的运用前景. 传统的 SiC 晶体生长温度很高, 为了与硅平面工艺兼容, 人们用 CVD 方法在硅衬底上外延生长 SiC 晶体, 但是所需要的生长温度也较高( $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ )<sup>[1,2]</sup>. 利用离子注入技术, 向硅衬底注入高剂量  $C^+$ , 经  $1000\sim 1050^\circ\text{C}$  退火即可形成  $\beta$ -SiC<sup>[3,4]</sup>. 利用这一技术不仅可以获得硅基 SiC 材料, 而且工艺上与硅平面技术完全相容.

已有报道, 在硅中注入高剂量的  $C^+(\geq 10^{17}\text{cm}^{-2})$ , 经高温退火后, 可形成  $\beta$ -SiC 准连续层<sup>[4,5]</sup>. 完整的  $\beta$ -SiC 晶体禁带宽度约为  $2.2\text{eV}$ , 由于它是非直接带隙半导体材料, 所以它的发光效率很低, 只有在低温下, 才能发射微弱的绿光. 受多孔硅研究的启发, 当晶粒的尺寸减小至纳米尺寸范围时, 根据量子限制效应, 能带展宽, 且发光效率增加. 曾有报道, 在单晶 SiC 上用电化学方法制作成多孔 SiC, 并且得到了蓝光发射<sup>[6]</sup>. 本文的目的是利用离子注入技术, 控制注入条件, 在硅中直接生成纳米尺寸的  $\beta$ -SiC 颗粒, 形成硅基纳米 SiC 材料.

实验采用电阻率为  $5\Omega \cdot \text{cm}$  的 P 型单晶硅作为衬底材料, 样品注入前用稀释的 HF 浸泡, 去掉样品表层的自然氧化层. 在室温下, 向衬底注入  $C^+$ , 注入能量为  $50\text{keV}$ , 剂量为  $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ . 注入后的样品在  $1000^\circ\text{C}$  氮气中退火 2 小时. 用傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR), X 射线光电子能谱(XPS), 横断面透射电子显微镜(XTEM)及高分辨率透射电镜(HREM)观察注入层中纳米  $\beta$ -SiC 的形成.

\* 国家自然科学基金资助项目

李宁生 女, 1961 年生, 讲师, 从事专业 半导体

鲍希茂 男, 1934 年生, 教授, 从事专业 半导体

廖良生 男, 1956 年生, 博士生, 从事专业 凝聚态物理

1996 年 9 月 6 日收到初稿, 1997 年 3 月 17 日收到修改稿

图 1 给出样品刚注入(曲线 a)以及退火后(曲线 b)的 FTIR 谱(见图版 I). 刚注入后的样品在波数为  $700\text{cm}^{-1}$  附近出现一个很宽的吸收峰, 这是对应着 Si—C 键的吸收峰, 表明注入后的样品在注入层中存在着大量非晶成份的 SiC<sup>[7,8]</sup>. 经  $1000^\circ\text{C}$  氮气中退火 2 小时后, 吸收峰变窄, 并且向短波长方向移动, 中心位置移到  $820\text{cm}^{-1}$  左右, 这个峰对应  $\beta$ -SiC 的 TO 声子吸收峰<sup>[9,10]</sup>, 这表明退火后样品中形成了  $\beta$ -SiC 沉淀.

块体  $\beta$ -SiC 晶体的 TO 声子吸收峰位于  $798.65\text{cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>, 当  $\beta$ -SiC 沉淀以小颗粒形式镶嵌于高介电常数的基体中时, 这些小颗粒将以表面振动模式进行吸收, 这一表面模的频率要高于布里渊区  $\Gamma$  点的 TO 声子模的正常频率  $\omega_T$ <sup>[12]</sup>. TO 声子吸收峰的蓝移表明单晶硅中形成了小晶粒的  $\beta$ -SiC.

利用 XPS 观测了注入样品经  $1000^\circ\text{C}$  2 小时退火后, C 离子与 Si 的反应及  $\beta$ -SiC 的形成, 俄歇测量表明注入层中 C 的最高含量约为  $4 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ . 图 2 给出注入最高浓度处的 XPS 谱(见图版 I). 显然它是一个多峰谱, 图中虚线是计算机拟合的结果, 它可以分解成 4 个高斯分布的曲线, 各曲线都对应着 C 的不同价态. 峰值为  $282.21\text{eV}$  的谱对应注入层中 SiC 的 Si—C 键<sup>[13]</sup>,  $284.04\text{eV}$  和  $285.57\text{eV}$  两个峰对应石墨相的 C—C 键<sup>[13]</sup>, 而峰值为  $288.54\text{eV}$  的谱对应于 C—O 键成份<sup>[13]</sup>. 从 XPS 谱结果分析可以看出, 注入样品经高温退火后, 注入层中形成了 SiC, 但是 SiC 的成份较少, 只占注入 C 含量的 20% 左右, 相当大的一部分 C 在注入和退火过程中形成了石墨相的 C—C 结构, 另有一部分 C 在退火过程中形成了 C—O 结构, 这主要是所用的硅衬底为直拉单晶, 含氧量为  $2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ , 另外退火时, 氮气不纯都会导致 C—O 键的出现. 提高注入时衬底的温度, 使刚注入的活性 C 离子尽可能与 Si 反应, 可以增加注入层中 SiC 的含量.

为了观察 SiC 的形成与分布, 对退火后的样品进行电镜分析, 图 3 给出样品的 XTEM 照片(见图版 I). 注入在样品的表面造成了一个约  $250\text{nm}$  的注入损伤层, 高浓度的 C 注入, 使样品表面层非晶化, 退火时非晶层通过固相外延完成再结晶, 如果  $\text{C}^+$  注入剂量高于  $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ , 可以获得连续 SiC 层, 为了获得纳米 SiC 沉淀层, 我们将注入剂量选为  $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ , 退火时注入的 C 形成沉淀. 从图 3 可以看出, 整个注入损伤层有 5 个区, 损伤层的中央附近是注入 C 浓度分布的最大值所在, 退火后形成了富 C 的沉淀区, 可以看到密集的沉淀颗粒. 富 C 区上下两侧有两个对称的固相外延层, 这两个区含 C 量稍低, 固相外延过程中形成了许多细小的沉淀, 样品表面和损伤层前沿是两个离子射程端缺陷区, 这两个区含 C 量很低, 退火后形成了扩展缺陷, 需经高温长时间退火方可消除. 图 4 是富 C 区下面的固相外延区的横断面高分辨率电镜照片(见图版 I), 可以看到该区内形成了大小不同的结晶晶粒. 这些结晶晶粒有一定的择优取向, 并与硅单晶衬底的取向一致, 这表明固相结晶是沿着衬底的固相外延过程, 从电镜照片上可以看到, 存在两类晶粒, 一类晶面间距约为  $0.31\text{nm}$ , 它与 Si $\{111\}$  面间距( $d = 0.3134\text{nm}$ )接近, 另一类晶面间距约为  $0.26\text{nm}$ , 它与 SiC $\{111\}$  面间距( $d = 0.2517\text{nm}$ )接近. SiC 晶粒尺寸分布在  $1\sim8\text{nm}$  范围内. 此外在 HREM 中, 还观察到有些区保持无序状, 由于 C 注入剂量较高, 而 Si 与  $\beta$ -SiC 失配率在 20%, 在固相结晶过程中, 会形成一些无序的 Si 与 C 的混合区<sup>[12]</sup>. 图 4 中还给出了样品的电子衍射图, 图中除了有  $\{200\}$ Si 背景的衍射斑点外, 还有三个衍射环, 内环为  $\{111\}$ Si, 中间环为  $\{111\}\beta$ -SiC, 最外环起因尚未确定. 这些结果与 HREM 衍射象相符与 XPS 分析一致.

综上所述, C 离子注入硅衬底, 经高温退火将形成纳米尺寸  $\beta$ -SiC 晶粒沉淀, 这些晶粒

有择优取向,与衬底的硅单晶晶向相同,其形成过程是沿衬底的固相外延生长,在注入层中还存在较多的石墨相结构。为了提高 $\beta$ -SiC的比例,应尽量抑制石墨相形成,促进C离子与Si离子的反应,有效的方法之一是提高注入时的衬底温度。本文讨论的用C离子注入形成SiC材料,不但在工艺上与硅平面工艺完全兼容,而且直接形成硅基SiC。纳米 $\beta$ -SiC除带隙展宽外,辐射复合的效率大幅度提高,是有效的蓝光发射材料<sup>[4]</sup>,本文讨论的硅基纳米 $\beta$ -SiC材料是一种有重要应用前景的硅基发光材料。

**致谢** 该工作得到了南京大学分析中心洪建明老师和江苏化工研究院陈文峰先生的大力支持和帮助特此表示感谢,同时也感谢李联珠老师在样品制备中的协助。

### 参 考 文 献

- [1] Masahiro DEGUCHI, Makoto KITABATAKE, Takashi HIRAO *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, **131**: 343.
- [2] 党冀萍,半导体情报, 1995, **32**: 1.
- [3] C. Serre, A. Perez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez *et al.*, J. Appl. Phys., 1995, **77**: 2978.
- [4] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 2382.
- [5] A. Nejim and P. L. F. Hemment, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 2646.
- [6] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 226.
- [7] Y. Katagama, K. Usami and T. Shimada, Philos. Mag., 1981, **B43**: 283.
- [8] J. Ishikawa and H. Tsji, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., 1993, **B74**: 118.
- [9] J. A. Borders, S. T. Picraux and W. Beezhold, Appl. Phys. Lett., 1971, **18**: 509.
- [10] X. Jiang and C. P. Klages, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 1629.
- [11] W. G. Spitzer, D. A. Kleinman and C. Frosch, Phys. Rev., 1959, **113**: 133.
- [12] A. R. Bean and R. C. Newmann, J. Phys. Chem. Solids, 1971, **32**: 1211.
- [13] B. Hornetz, J. Mater. Res., 1994, **9**: 3088.

## Preparation of Si-Based Nanocrystalline SiC and its Microstructure Analyses

Li Ningsheng, Bao Ximao, Liao Liangsheng and Wu Xiaohua

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Gao Yihua and Zhang Ze

(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Received 6 September 1996, revised manuscript received 14 March 1997

**Abstract** Carbon ions were implanted into Si substrates at an energy of 50keV with a dose of  $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  at room temperature. After high temperature annealing, the precipitates of  $\beta$ -SiC were formed. The formation and microstructure of nanocrystalline  $\beta$ -SiC is studied by using Fourier transform infrared spectroscope, X-ray photo-emission spectroscopy and high resolution transmission electron microscope.

**PACC:** 6155D, 6180J, 6116D, 7855