

# 在 Si(111) 上脉冲 ArF 准分子激光淀积 晶态定向 $\alpha$ -SiC 薄膜<sup>\*</sup>

王玉霞 温 军 郭 震 汤洪高

(中国科学技术大学材料科学系, 合肥 230026)

黄继颇 王连卫 林成鲁

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

**摘要:** 报道用脉冲 ArF 激光烧蚀 SiC 陶瓷靶, 在 800°C Si(111) 衬底上淀积 SiC 薄膜, 再经 920°C 真空( $10^{-3}$ Pa)退火处理, 制备出晶态  $\alpha$ -SiC 薄膜。用 FTIR、XPS、SEM、XRD、TEM、PL 谱等分析方法, 研究了薄膜的表面形态、晶体结构、微结构、组成、化学态和光致发光等。结果表明, 在 920°C 较低温度下, SiC 薄膜经非晶核化—长大过程, 生成了晶态  $\alpha$ -SiC(0001) // Si(111) 高度定向外延膜, 薄膜内 C/Si 比约为 1.01。表面有污染 C 及少量氧化态 Si 和 C。室温下用 280nm 光激发薄膜, 在 341nm 处有较强发光峰, 半峰宽 45nm, 显示出较好的短波发光性质。

**关键词:** 激光淀积;  $\alpha$ -SiC 薄膜

**PACC:** 6855; 8115

**中图分类号:** TN 304. 2<sup>+</sup> 4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2000) 06-0570-06

## Preparation of Crystal Oriented $\alpha$ -SiC Films by Pulsed ArF Laser Deposition on Si(111)<sup>\*</sup>

WANG Yu-xia, WEN Jun, GUO Zhen and TANG Hong-gao

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

HUANG Ji-po, WANG Lian-wei and LIN Cheng-hu

\* 国家自然科学基金资助项目, 项目编号 59772016[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 59772016].

王玉霞 女, 1946 年出生, 中国科学技术大学材料与工程系教授, 博士生导师, 主要从事无机功能材料制备及结构性研究[WANG Yu-xia, female, born in 1946, Professor of Department of Materials Science and Engineering in USTC. She is devoted to the preparation and analysis of inorganic functional materials].

汤洪高 男, 1939 年出生, 中国科技大学前校长, 教授, 博士生导师, 从事激光、发光材料及器件研究[TANG Hong-gao, Male, born in 1939, former president of USTC, Professor of physics. He is devoted to the research on laser emitting materials and devices].

1999-04-06 收到, 1999-07-08 定稿

(Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

Received 6 April 1999, revised manuscript received 8 July 1999

**Abstract:** By ablating ceramic SiC target with pulsed ArF laser, SiC films are deposited on the Si (111) substrate at temperature 800°C. After the post deposition annealing at the temperature of 920°C in high vacuum ( $10^{-3}$ Pa), crystal  $\alpha$ -SiC films are obtained. The properties of the films before and after annealing such as the surface morphology, crystal structure, composition, chemical state of the element and photoluminescence, etc. are studied by Fourier Transform Infrared spectrum (FTIR), X-ray photoelectron spectrum (XPS), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron spectrum (TEM), photoluminescence (PL) methods. From analysis it is obtained that SiC film has grown up to a highly oriented crystal  $\alpha$ -SiC (0001) //Si (111) epitaxial film through an amorphous nucleation and growth process at the fairly low temperature of 920°C. Ratio of C and Si is about 1.01 inside the film. There are some contaminated carbon and a small quantity of oxidized Si and C on the surface. Excited by ultraviolet light with the wavelength of 280nm at room temperature, the films give out a fairly strong emission peak at 341nm, whose FWHM is 45nm, as shows rather good shortwave photoluminescence quality. The mechanism of the film lighting emission deserve further investigation.

**Key words:** laser deposition;  $\alpha$ -SiC film

**PACC:** 6855; 8115

**Article ID:** 0253-4177(2000)06-0570-06

## 1 引言

SiC 在热学、电子学诸多方面极为优良的特性<sup>[1]</sup>,使之成为一种具有很高应用价值的半导体材料.它可用于高温、高压、高速、高频及强辐射等极端条件.近年来,由于 SiC 单晶制备技术的突破性进展<sup>[2]</sup>,为 SiC 实际应用奠定了基础.随着 SiC 器件研究的深入,必将促进优质晶态 SiC 薄膜的制备研究.目前用化学气相淀积(CVD)法在 6H-SiC 单晶及 Si 单晶基片上制备晶态 SiC 薄膜的研究报道较多,但所需衬底温度较高,易混进氢杂质,影响膜质量的提高.新近发展的脉冲激光淀积(PLD)方法有其独特的优点<sup>[3]</sup>,如它可使高熔点物质在瞬间同组分气化,粒子流动量很大,这对制备优质晶态 SiC 薄膜也是有利的.这方面的研究报道较少<sup>[4,5]</sup>.另外由于 SiC/Si 器件集成的巨大潜力,故 SiC 在 Si 单晶表面异质外延生长薄膜,以获得低价大面积 SiC/Si 薄膜器件材料是非常有意义的.本文中我们报道用 PLD 法在 Si(111) 上淀积 SiC,并经 920°C 较低温度真空退火( $10^{-3}$ Pa),制备晶态  $\alpha$ -SiC 高度定向外延薄膜的研究结果.在 920°C, Si(111) 衬底上制备出晶态高度择优取向的  $\alpha$ -SiC 薄膜尚不多见,其意义深远.

## 2 实验方法

实验装置为 ArF 准分子激光器(Lambda, Physik lpx120icc),工作参数为:  $\lambda = 193\text{nm}$ ,  $E = 160\text{mJ}/\text{pulse}$ ,  $v = 3\text{Hz}$ ,  $\tau = 17\text{ns}$ , 激光束通过一焦距为 50cm 的透镜入射到烧结的 SiC 陶瓷靶面上, 束斑为  $1 \times 4\text{mm}^2$ , 能量密度约  $4\text{J/cm}^2$ , 靶为  $\varnothing 3 \times 4\text{mm}^3$  圆片, 淀积系统真空室内压力为  $10^{-2}\text{Pa}$ , 淀积时光扫描和靶扫描复合进行, 衬底为 P 型 Si(111), 经外延生长所需清洁工艺清洗后, 置于衬底盘上, 加热衬底至 800°C, 淀积 20—60min, 降至室温, 再取样品置于真空电炉内( $10^{-3}\text{Pa}$ )于 700—1050°C 退火 0.5h, 用 FTIR、SEM、TEM、XRD、XPS、PL 等分析方法, 研究了薄膜的形态、结构、组分及发光性质.本文仅报道在 800°C 衬底温

度,淀积 25min,经 920°C 真空退火 0.5h 样品的研究结果.

### 3 实验结果及讨论

#### 3.1 FTIR 分析

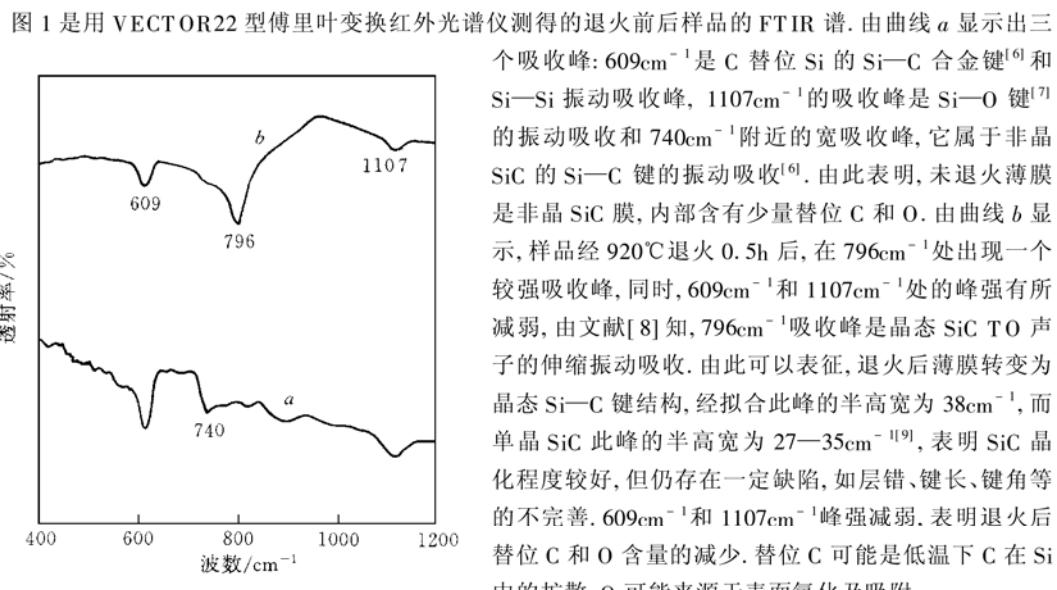


图 1 920°C 退火前后样品的 FTIR 谱

曲线 a 为 800°C 淀积未退火样品,

曲线 b 为曲线 a 经 920°C 退火 0.5h 后的样品.

FIG. 1 FTIR Spectra of Sample Before and After Annealing

0.251nm 的摇摆曲线,由(a)显示,2θ 在 20°—70° 范围除了衬底 Si(111) 面的 0.312nm 和 0.156nm 的一级和二级强衍射峰外,在  $d = 0.251\text{nm}$  处还有一个强衍射峰.由(b)显示摇摆曲线的半峰宽为 0.158nm,由文献[10]知,晶态 SiC 所有多型体密排面的面间距均为 0.251nm,故仅凭此  $d$  值无法确定晶型.又由文献[11]知,单晶 SiC 此峰摇摆曲线的半高宽在 0.22°—2.77° 之间,故由 XRD 分析,可以确定退火后样品生成了晶态 SiC 密排面 //Si(111) 面的高度择优取向的外延膜,但无法确定晶型.

另外在  $d = 0.347\text{nm}$  和  $d = 0.208—0.191\text{nm}$  有很弱的衍射峰及峰包.由文献[12]知,  $d = 0.347\text{nm}$  的衍射可能是石墨产生的.由文献[10]知,  $d = 0.208—0.191\text{nm}$  可能是多型  $\alpha$ -SiC 微晶衍射或 C 产生,这表明退火后样品层中也含有少量的石墨 C 及少量无择优取向的  $\alpha$ -SiC 微晶.

#### 3.3 TEM 分析

为了进一步确定退火后晶态 SiC 薄膜的晶型,将退火后样品放入  $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$  的溶液中,蚀去 Si 基底,取出剩下的 SiC 薄膜置于 Cu 网上,用 H-800 型透射电镜进行 TED 分析(电子束垂直膜平面).结果如图 3(a)、(b) 所示.(a)、(b) 为两个不同选区的衍射结果.图 3 中均出现六次对称衍射斑点,(a) 中除六次对称斑点外,还有微弱的衍射环存在,说明此区域的膜中含有少量多晶态.几套六次衍射斑点对应的  $d$  值为 0.249nm, 0.155nm, 0.1429nm, 0.125nm, 0.1nm, 0.0968nm.(b) 中几套六次衍射斑点对应的  $d$  值为 0.249nm, 0.155nm, 0.132nm, 0.0979nm, 由 XRD 分析知,退火后 SiC 薄膜是以  $d$  为 0.251nm 的密排面 //Si(111) 面取向生长,在 TED 分析中,因电子束垂直膜面入射,不可能出现 0.251nm 的衍射,这样,由(a)、(b) 中的  $d$  值查文献[10]知,它们属于  $\alpha$ -SiC 晶型,但难以唯一确认  $\alpha$  的晶型.至此我们可以确

个吸收峰:  $609\text{cm}^{-1}$  是 C 替位 Si 的 Si—C 合金键<sup>[6]</sup> 和 Si—Si 振动吸收峰,  $1107\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是 Si—O 键<sup>[7]</sup> 的振动吸收和  $740\text{cm}^{-1}$  附近的宽吸收峰,它属于非晶 SiC 的 Si—C 键的振动吸收<sup>[6]</sup>.由此表明,未退火薄膜是非晶 SiC 膜,内部含有少量替位 C 和 O.由曲线 b 显示,样品经 920°C 退火 0.5h 后,在  $796\text{cm}^{-1}$  处出现一个较强吸收峰,同时,  $609\text{cm}^{-1}$  和  $1107\text{cm}^{-1}$  处的峰强有所减弱,由文献[8]知,  $796\text{cm}^{-1}$  吸收峰是晶态 SiC TO 声子的伸缩振动吸收.由此可以表征,退火后薄膜转变为晶态 Si—C 键结构,经拟合此峰的半高宽为  $38\text{cm}^{-1}$ ,而单晶 SiC 此峰的半高宽为  $27—35\text{cm}^{-1}$ <sup>[9]</sup>,表明 SiC 晶化程度较好,但仍存在一定缺陷,如层错、键长、键角等的不完善. $609\text{cm}^{-1}$  和  $1107\text{cm}^{-1}$  峰强减弱,表明退火后替位 C 和 O 含量的减少.替位 C 可能是低温下 C 在 Si 中的扩散,O 可能来源于表面氧化及吸附.

#### 3.2 XRD 分析

图 2 是 920°C 退火后样品的 XRD 分析结果(P/Max-RA 转靶 X 射线衍射仪,Cu, K $\alpha$ ,因未退火样品仅有衬底 Si 的衍射,无膜的信息,故未给出.)图 2(a) 是样品的 XRD 谱图( $\theta—2\theta$  扫描),(b) 是 (a) 中  $d =$

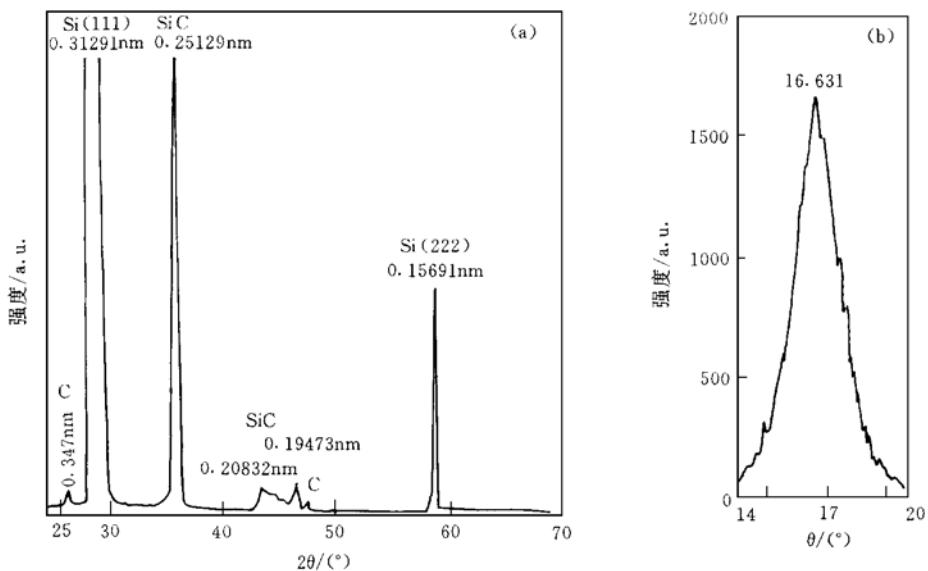


图 2 920℃退火 0.5h 后样品的 XRD 谱图

(a) 样品的  $\theta$ ~ $2\theta$  的扫描谱图. (b) 是(a)中  $d = 0.251\text{nm}$  峰的摇摆曲线

FIG. 2 XRD Spectra of Sample After 0.5h Annealing at 920°C

(a) Scanning Spectra of Sample in  $\theta$ ~ $2\theta$ , (b) Rocking Curve of Peak at  $d = 0.251\text{nm}$  in Fig. 2(a)

认, 920℃退火后 SiC 薄膜生成了晶态  $\alpha$ -SiC, 其  $\alpha$ -SiC (0001) // Si(111) 面外延生长, 膜中结晶区域不均一, 有些区域为单晶态, 有些区域含微量多晶.

### 3.4 SEM 分析

图 4 是退火前后样品的 SEM 相. (a) 为未退火样品, (b) 为 920℃退火 0.5h 样品. 从(a)看出, 未退火样品表面平整、均匀、致密、附着良好. 由(b)显示退火后膜层出现大量三角形图案, 这种现象在 Si(111) 衬底上用其它方法制备的晶态 SiC 膜中也出现<sup>[13]</sup>, 并据此表征晶态 SiC 薄膜的外延生长<sup>[14]</sup>(在 Si(100) 衬底上为四方形图案)由此也可以佐证本文中的退火后薄膜也发生了晶化外延生长. 至于三角形图案形成的机理, 它们是由于 SiC 具有较低的层错形成能而产生大量层错缺陷的结果<sup>[13]</sup>.

### 3.5 XPS 分析

图 5 为退火后样品的 XPS 分析结果. 分析前先用 1.5keV, 20 $\mu\text{A}$ ,  $\text{Ar}^+$  离子束溅射清洁试样表面 5min. 图 5(a) 为样品的光电子能量全扫描谱, (b) 为 Si2p 和 C1s 光电子能谱. (a) 显示薄膜中主要元素是 Si 和 C, 另含少量 O 及 N(但红外谱中无 Si-N 信息). (b) 中 Si2p 峰位在 100.2eV, C1s 峰位在 283.3eV, 由 Si 及 SiC 等 XPS 数据库知, 单晶 Si 和 SiC 的 Si2p 分别位于 99—99.5eV 和 99.7—101.2eV. 而石墨和污染 C 的 C1s

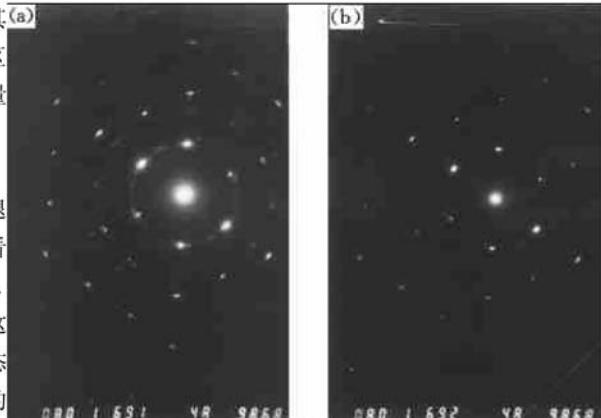


图 3 920℃退火样品的 TED 分析

(a), (b) 是不同选区的 TED 分析.

FIG. 3 TED Analysis of Sample After Annealing at 920°C

(a), (b) is TED Analysis in different selection area

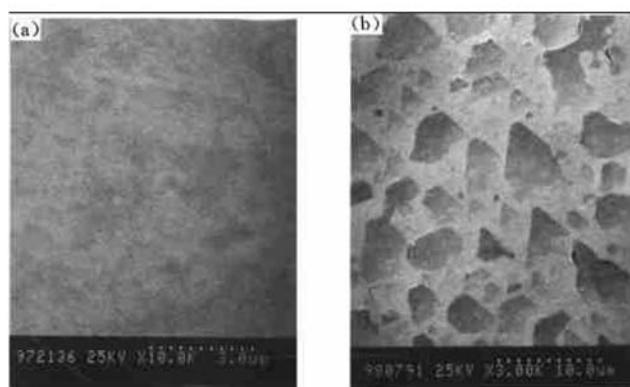


图 4 样品 920℃退火前后的 SEM 分析 (a) 退火前样品, (b) 退火后样品

FIG. 4 SEM Analysis of Sample Before and After Annealing at 920°C

(a) Sample Before Annealing, (b) Sample After Annealing

为 284.3—285eV. 单晶 SiC 中 C1s 为 282.5—283.3eV,  $\text{SiO}_2$  中的 Si2p 为 103.5eV. 依此, 我们以 100.2eV 和 103.5eV 拟合样品的 Si2p 曲线, 以 283.2eV 和 285eV 拟合 C1s 曲线, 并由 XPS 自带程序计算 Si2p 和 C1s 各化学态的含量列于表 1.

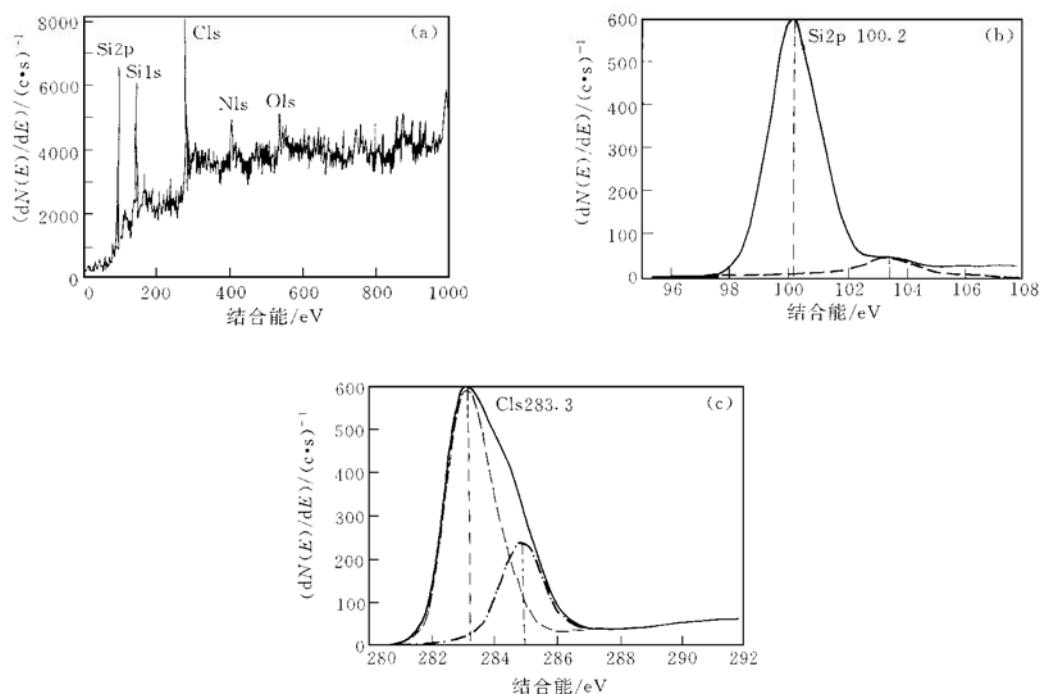


图 5 920℃退火后样品的 XPS 分析结果

(a) 样品的 XPS 全谱, (b) 样品的 Si 元素的 XPS 谱, (c) 样品的 C 元素的 XPS 谱

FIG. 5 XPS of Sample After 920°C Annealing

XPS for All Elements, (b) XPS for Si Element, (c) XPS for C Element

由表 1 所示, 薄膜表面晶态 SiC 中 Si2p 和 C1s 含量分别为 39.16% 和 39.8%, 它们之比约为 1:1.01,

它们之和约占元素总含量的 79%。表面污染 C 或  $\text{Ar}^+$  选择溅射效应引起的偏析 C 约占 12.85%，另外还含有 6.43% 的 O1s 态。由 Si2p 的氧化态含量 1.76% 及 O1s 半峰宽分析知，膜中氧化态 Si 中 O1s 含量约占 3.5%，其余为表面吸附态 O 或 C—O 键的 O。

表 1 SiC 薄膜中 Si2p, C1s 和 O1s 的化学态能位及 at%

Table 1 Chemical State Energy Level of Si2p, C1s and O1s in SiC Film and Atom Per Cent

Peak ID	at %	Center/nm	FWHM/nm
C1s	39.8	283.2	1.5
C1s	12.85	285.0	1.6
O1s	6.43	532.0	2.8
Si2p	39.16	100.2	1.85
Si2p	1.76	103.5	1.85

由 XPS 分析得出，退火后薄膜中主要成分是 Si 和 C，另含少量 O。Si/C 比约为 1，生成了近化学计量比的化合态 SiC 膜。薄膜表面有富余 C 及少量氧化态 O 和吸附 O、N 可能由能谱仪真空室内溅射引入。

### 3.6 光致发光(PL) 谱分析

图 6 是室温下用 280nm 波长的光激发退火样品表面产生的光致发光谱。图中在 341nm(3.63eV) 处有一较强的发光峰，其半高宽为 45nm，表明薄膜具有较理想的短波发光性质。对其发光机制，估计与膜中少量 O 或 N 的进入有关有待进一步研究。

## 4 结论

我们用 ArF 脉冲激光(160mJ/pulse)烧蚀 SiC 陶瓷靶，在 800°C Si(111) 衬底上淀积 SiC 薄膜，淀积速率为 0.01nm/pulse，经 920°C 0.5h 较低温度的真空( $10^{-3}$ Pa)退火处理，制备出了晶态  $\alpha$ -SiC 薄膜，晶态  $\alpha$ -SiC(0001) // Si(111) 面高度定向外延生长，薄膜内 C/Si 约为 1.01，表面有富余 C 及少量 O，富余 C 可能来源于表面污染。薄膜具有较理想的短波发光性质；室温下用 280nm 波长光激发薄膜表面，在 341nm 处有较强的发光峰，半高宽为 45nm，其发光机制尚不清楚，有待研究。

本文制备出晶态  $\alpha$ -SiC/Si 异质外延膜，对发展 SiC/Si 半导体集成器件是有意义的。

致谢 本文的分析测试工作是在中国科技大学结构分析中心开放实验室完成的，在此对各位有关同志表示感谢。

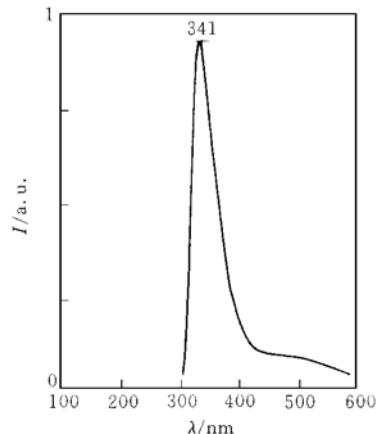


图 6 920°C 退火样品的 PL 谱

FIG. 6 PL Spectra of Sample After  
920°C Annealing

## 参 考 文 献

- [1] G. B. Casdy and R. W. Johnson, Solid State Electronics, 1996, **39**(10): 1409.
- [2] Philip G. Neudeck, Journal of Electronic Materials, 1995, **24**(4): 283.
- [3] D. Dijkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu et al., Appl. Phys. Lett., 1957, **51**: 619.
- [4] L. Rimai, R. Ager, E. M. Logothetis et al., Appl. Phys. Lett., 1991, **59**(18): 2266.
- [5] T. Zehnder, A. Blatter and A. Bachli, Thin Solid Films, 1994, **241**: 138.
- [6] M. W. Dashiell, L. V. Kulik, D. Hits et al., Appl. Phys. Lett., 1998, **72**(7): 833.
- [7] N. Laidani, R. Capeletti, M. Elena et al., Thin Solid Films, 1993, **223**: 114.
- [8] J. P. Li and A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**(24): 3135.
- [9] K. Kim, Thin Solid films, 1993, **225**: 235.
- [10] JCPDS Card: 2- 1441, 29- 1127, 29- 1126, 29- 1130, 2- 1464, 1- 1119, 2- 1050, 4- 0756, 4- 0757.
- [11] R. N. Kyutt, Amorphous & Crystalline Silicon Carbide IV, Springer, 1992.
- [12] 陈伟, 王玉霞, 等, 半导体学报, 1996, **17**(5): 377—379 [CHEN Wei, WANG Yuxia et al., Chinese Journal of Semiconductors, 1996, **17**(5): 377—379(in Chinese)].
- [13] C. J. Mogab and H. J. Leamy, J. Appl. Phys., 1994, **45**(3): 1075.
- [14] H. J. Kim and R. F. Davis, J. Electronchem. Soc., 1987, **134**(9): 2269.