

在硅衬底上用 HFCVD 法生长的纳米 SiC 薄膜及其室温光致发光*

余明斌¹ 马剑平² 罗家骏² 陈治明²

(1 西安理工大学应用物理系, 西安 710048)

(2 西安理工大学电子工程系, 西安 710048)

摘要: 用热丝化学汽相淀积(HFCVD)法在硅衬底上生长具有纳米晶粒结构的碳化硅薄膜. 用 X 射线光电子谱仪(XPS)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外吸收光谱(FTIR)、紫外光 Raman 散射谱和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对薄膜样品进行了结构和组分分析,并在室温条件下观察到了薄膜的高强度可见光发射.

关键词: 纳米材料; 碳化硅; 薄膜; 光致发光

EEACC: 5020; 2520F

中图分类号: TN304.055 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)07-0673-04

Nanocrystalline SiC Films Grown Si by HFCVD Method and Its Photoluminescence*

YU Ming-bin¹, MA Jian-ping², LUO Jia-jun² and CHEN Zhi-ming²

(1 Department of Applied Physics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2 Electronics Engineering Department, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Received 22 April 1999, revised manuscript received 8 August 1999

Abstract: The nano-crystalline silicon carbide films are grown on Si substrates by Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD). X-Ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectrum (XPS), Fourier Infrared Absorb Spectrum (FTIR), Ultraviolet Raman Scatter Spectrum, High definition Rate Transmission Electron Microscope (HRTEM) and many other methods are employed to analyze the composition and the structure of the films. The results reveal that the films should be provided with nanocrystalline characteristic in structure. Intensive visible-light emitting has been observed at room

* 国家自然科学基金资助项目(编号: 69876030) [Project Supported by National Science Foundation of China Under Grant No. 69876030].

余明斌 男, 1959 年出生, 教授, 主要研究方向: 纳米半导体材料及器件应用.

马剑平 男, 1963 年出生, 在职博士研究生, 主要研究方向: SiC 半导体材料及器件应用.

1999-04-22 收到, 1999-08-08 定稿

temperature in photoluminescence experiments.

Key words: nano-crystalline materials; SiC; thin film; photoluminescence

EEACC: 5020; 2520F

Article ID: 0253-4177(2000)07-0673-04

1 引言

碳化硅以其禁带宽、饱和电子漂移速度大、临界雪崩击穿电场高和热导高的特点,在大功率、高频、耐高温和抗辐射器件方面具有重要的应用价值.利用碳化硅的宽禁带特征,已有研究者将其用于制成蓝光发光二极管^[1].但由于碳化硅是间接带隙半导体,其发光强度很低.受多孔硅发光研究工作的启发,有研究者将单晶碳化硅多孔化后获得了高效的蓝光发射^[2],在国内也有用高剂量碳离子注入单晶硅中而后进行多孔化处理,获得了波长在 470nm 附近的蓝光发射^[3].但在制造器件方面,多孔化后的碳化硅仍具有与多孔硅相同的困难.另一方面,Canham^[4]发现了多孔硅室温发光现象的工作极大地激起了对硅基材料发光研究的热情.利用纳米尺度硅晶粒的量子限制效应可以实现室温条件下纳米硅薄膜可见光的光致发光.若能制备出在微观结构上与纳米硅薄膜相类似的具有纳米尺寸晶粒的纳米碳化硅薄膜,利用碳化硅的宽禁带特点和薄膜中碳化硅纳米晶粒的量子限制效应,实现稳定的高效率发光是可能的.本工作基于以上考虑,用热丝化学汽相淀积的方法制备出了晶粒尺寸为纳米量级的纳米碳化硅薄膜,并在室温条件下观察到了可见光发射现象.

2 实验

实验样品是用高真空热丝化学汽相淀积(HFCVD)装置制备的.系统的本底真空由涡轮分子泵和前级机械泵实现,反应气体的流量由气体质量流量计控制,生长过程中反应室的压力通过改变气体流量和调节旁路机械泵管路抽气阀门的大小来控制.反应室内有一组平行极板,衬底固定于上极板的下方,上极板内的一组碘钨灯用于加热衬底.固定于下极板上方的热丝用于分解反应气体,并且辅助碘钨灯加热衬底.实验用气体是 CH₄ 和 10% 氢稀释的 SiH₄.用经钨管过滤的超纯氢气作载气,将反应气体导入反应室.实验中发现热丝和衬底温度对生长膜的结构影响很大,适当降低温度可以使薄膜中形成较小尺寸的晶粒.通过一系列的实验,我们利用 HFCVD 方法在单晶硅衬底上制备出了具有纳米晶粒结构的碳化硅薄膜.生长条件为:热丝温度~ 1800℃,衬底温度~ 600℃,反应气体流量比为 CH₄:SiH₄:H₂= 2:1:40.反应气压~ 5.0 × 10⁻²Pa.

3 实验结果

我们用 X 射线光电子谱仪(XPS)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外吸收光谱(FTIR)、紫外光 Raman 散射谱和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对薄膜进行了结构分析,并在室温条件下,用 He-Cd 激光器作激发光测量了薄膜的光致发光谱.

薄膜样品的 XPS 测试谱中,在键能为 101.5eV 和 283.7eV 处有两个峰,前者为 SiC 的 Si2p 峰,后者为 SiC 的 C1s 峰.由 Si2p 和 C1s 峰的面积比并取调整因子 $S_{Si} = 0.27$ 和 $S_C = 0.25$ 可以得到薄膜的 SiC 原子比.薄膜组分的 XPS 深度剖析证明,在 Si 衬底与生长膜的界面附近 Si、C 原子百分比逐渐变化;在生长膜中 Si、C 原子百分比接近 50%.相应的 X 射线衍射谱,在 2θ 为 10°—50°的范围内有两个衍射峰.28.5°处的峰是单晶硅(111)面的衍射峰.这是由于薄膜样品的厚度较薄,X 射线透过 SiC 层由单晶硅衬底而形成的

衍射. 由于在 SiC 和衬底之间存在着过渡层, 该峰比单晶硅的(111)面衍射峰略有展宽. 在 35.6° 处的是 3C-SiC 的(111)面的衍射峰. 该峰的半高宽为 1.5° , 由 Debye-Scherrer 公式计算得出薄膜的平均晶粒尺寸约为 7.2nm .

图 1 为在双抛高阻单晶硅衬底上生长的 SiC 薄膜样品的傅里叶红外吸收谱. 从中可以看出在 800cm^{-1} 处有一明显的吸收峰, 该峰是 SiC 的 TO 声子吸收峰, 表明薄膜中已有 Si—C 键形成.

图 2 为样品的紫外光 Raman 散射谱, 测量所用激光波长 244nm 为二倍频 Ar 离子激光器的 488nm 线得到的. 在 Raman 频移为 250cm^{-1} 到 2500cm^{-1} 波数的范围内, 在 790cm^{-1} 、 970cm^{-1} 、 1560cm^{-1} 处存在三个峰. 前两峰分别对应于 SiC 的纵向和横向光学声子散射峰^[5], 而在 1560cm^{-1} 波数处的是碳的 G 波段散射峰^[6]. 表明薄膜由 SiC 结晶和无序的网络组成.

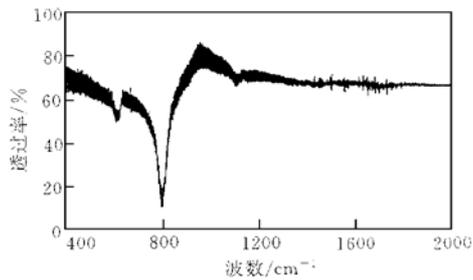


图 1 样品的红外吸收谱

FIG. 1 FTIR Spectrum of Sample

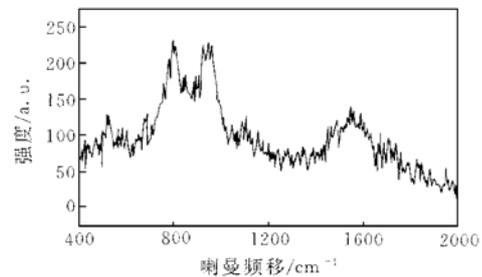


图 2 紫外 Raman 散射谱

FIG. 2 Ultraviolet Raman Spectrum

将生长膜从硅衬底上剥离, 经离子减薄制成透射电镜测试样品, 用高分辨透射电子显微镜得到了样品的 HRTEM 照片如图 3(a) 所示. 图中可以明显地看出有许多原子有规则排列的小晶粒, 与图中所示标尺 20nm 相比可以确定这些晶粒的尺寸为几个纳米. 这些小晶粒的取向是无序的, 在纳米尺度晶粒之间是原子无序排列的晶粒界面区域, 这些界面的厚度为 $2\text{—}3\text{nm}$. 图 3(b) 是同一样品的电子衍射图. 图中有五个明暗不均的断断续续的衍射斑环, 同一衍射环中, 衍射斑点的无规则分布表明了薄膜中纳米晶粒的取向没有明显的择优取向性. 第一个圆环是一个弥散的圆斑, 说明了此区域有大量的无序网络成份存在.

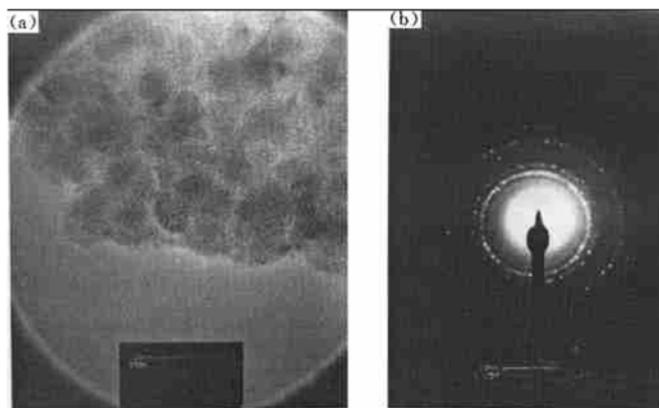


图 3 样品的 HRTEM 照片(a)和电子衍射图(b)

FIG. 3 HRTEM Photo (a) and Electron Diffraction Picture (b)

图 4 为样品在室温条件下, 用 He-Cd 激光器作激发光测量得到的光致发光谱. 测量所用波长为 325nm , 入射光功率为 10mW . 实验中, 入射光照在样品上可以清楚地看到样品发光. 测量得出样品发光的

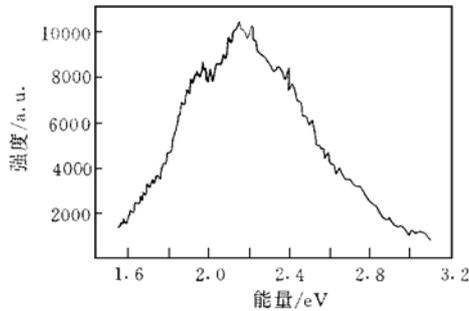


图 4 样品在室温条件下的 PL 谱

FIG. 4 PL Spectrum of Sample at Room Temperature

峰位于光子能量为 2.2eV 处.

4 讨论

图 3(b) 中第一个环(弥散的圆斑)的半径测得为 11.0mm, 由相机常数为 $K = L\lambda = 36.54\text{mm} \cdot \text{nm}$, 推算出的晶面间距 $d = L\lambda/R$ 为 0.332nm, 查找 ASTM 卡片, 发现在 No. 23—64 处列出的石墨碳(002)晶面间距为 0.336nm, 我们推断图 3(b) 中弥散的圆斑可能是来自于薄膜中的非晶碳. 第二个环的半径为 14.5mm, 对应的晶面间距为 0.252nm, 这与 ASTM 卡片中列出的 3C-SiC 的(111)晶面的面间距 $d = 0.252\text{nm}$ 相同. 结合我们的工艺条件, 我们认为第二个环来自于 3C-SiC 的(111)晶粒较为合理. 此外, 第三个环和第五个环对应的晶面间距分别为 0.215nm 和 0.159nm, 分别对应于 3C-SiC 的(200)晶面($d = 0.218\text{nm}$)和(220)晶面($d = 0.154\text{nm}$). 薄膜组分的 XPS 分析表明薄膜是有接近化学配比的 Si 和 C 所组成, 在 Si 衬底与生长膜的界面是碳原子百分比逐渐增加的过渡层. 过渡层的出现是由于我们在淀积薄膜的初始阶段采用了与在 Si 衬底上外延 SiC 薄膜相同的碳化工艺条件. 傅里叶红外吸收谱分析表明样品中已明显的有 Si-C 键形成. 而 Raman 散射和 XRD 的结果都表明薄膜中有 SiC 结晶形成. 高分辨透射电子显微镜照片显示出薄膜由纳米量级的晶粒和无序网络所构成. 无序网络可能是无序碳化硅与非晶碳的混合结构.

综上所述, 我们所淀积的薄膜主要是由无序网络和大量微小的碳化硅晶粒组成. 我们用 HFCVD 方法在高温条件下制备的 3C-SiC 薄膜在室温条件下没有观察到可见光发光现象. 而适当改变薄膜生长条件得到的纳米碳化硅薄膜, 在室温条件下实现了可见光发射. 这可能是由于在薄膜中形成了具有纳米尺度的晶粒, 使得量子限制效应起了作用.

5 结论

用 HFCVD 方法以 SiH_4 和 CH_4 作为反应气体, 在较低于生长 3C-SiC 的温度条件下, 制备出了在无序 SiC 与非晶碳网络的混合结构中镶嵌着具有纳米尺度 SiC 晶粒的纳米碳化硅薄膜. 对薄膜的微结构分析表明: 纳米晶粒在薄膜中的取向呈现出一定的无规律性, 平均晶粒尺寸约为 7nm. 对薄膜光致发光的初步研究发现薄膜在室温条件下能够发出能量在 2.2eV 的可见光.

参 考 文 献

- [1] M. Ikeda, T. Hayakawa, S. Yamagiwa *et al.*, J. Appl. Phys., 1979, **50**(12): 8215.
- [2] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(2): 226.
- [3] Liang-Sheng Liao, Xi-Mao Bao, Zhi-Feng Yang and Nai-Ben Min, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**(18): 2382.
- [4] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**(10): 1046.
- [5] J. C. Burton, L. Sun, M. Pophristic *et al.*, J. Appl. Phys., 1998, **84**(11): 6268.
- [6] B. Marcus, L. Fayette, M. Mermoux *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **76**(6): 3463.