

脉冲 ArF 准分子激光淀积 SiC/Si(100) 薄膜的最佳晶化温度及光致发光*

王玉霞¹ 曹颖¹ 何海平¹ 汤洪高¹ 王连卫² 黄继颇² 林成鲁²

(1 中国科技大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

(2 中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘要: 用脉冲 ArF 准分子激光熔蚀 SiC 陶瓷靶, 在 800℃ Si(100) 衬底上淀积 SiC 薄膜, 经不同温度真空 (10^{-3} Pa) 退火后, 用 FTIR、XRD、TEM、XPS、PL 谱等分析方法, 研究了薄膜最佳晶化温度及表面形态、结构、组成, 并对在最佳退火温度处理后的样品进行了化学态、微结构及光致发光的研究. 结果表明, 在 Si(100) 上 800℃ 淀积的样品为非晶 SiC 薄膜. 经 850—1050℃ 不同温度真空退火后, SiC 薄膜经非晶核化-长大过程, 在 980℃ 完成最佳晶化. 随退火温度的变化, 薄膜中可能存在 3C-SiC 与 6H-SiC 的竞争生长或/和 3C-SiC 相的长、消(最佳温度退火样品中 6H-SiC 和 3C-SiC 两种晶相共存). 以 370nm 波长光激发样品薄膜表面, 显示较强的 447nm 蓝光发射, 其发光机制可能是空位缺陷及其它晶格缺陷形成的浅施主能级向价带的电子辐射复合跃迁.

关键词: 激光淀积; SiC 薄膜; 晶化

PACC: 6855; 8115

中图分类号: TN 304. 2⁴

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)10-1277-07

生长温度及发光特性进行了讨论.

1 引言

对于工作温度在 300—700℃ 或更高温度的光电子器件及电路, SiC 是最重要的半导体材料之一. 由于 SiC 在热学、电子学诸多方面具有极为优良的特性^[1], 所以 SiC 在大功率、高频和强辐射应用中尤其引人注目^[2]. 另外, 由于 SiC/Si 器件集成的巨大潜力, 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. 在 Si 衬底上异质外延生长 SiC 薄膜多采用 CVD 和 MBE 方法, 这两种方法所需衬底温度高, 周期长. 本文报道用简便快捷的 PLD 法^[3] 在 800℃ Si(100) 衬底上淀积 SiC 薄膜, 并经真空 (10^{-3} Pa) 退火处理的方法制备晶态 SiC 薄膜的研究结果, 对其最佳结晶

2 实验方法

实验装置为 ArF 准分子激光器 (Lambda, Physik Ipx120icc), 工作参数为: $\lambda = 193\text{nm}$, $E = 160\text{mJ/pulse}$, $\nu = 3\text{Hz}$, $\tau = 17\text{ns}$, 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 $1 \times 4\text{mm}^2$, 能量密度为 4J/cm^2 , 靶为 $\phi 53 \times 4\text{mm}^3$ 圆片, 淀积系统真空室内压力为 10^{-2}Pa , 淀积时光扫描和靶扫描复合进行, 衬底为 P 型 Si(100), 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℃, 淀积 20—60min. 断电后样品自然降至室温, 再取出置于真空电炉内 (10^{-3}Pa) 于 850—1050℃ 退火 0.5h.

* 国家自然科学基金资助项目(项目编号: 59772016).

王玉霞 女, 1946 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事无机功能材料制备及结构物性研究.

2000-12-14 收到, 2001-02-15 定稿

3 实验结果与讨论

3.1 FTIR 分析

对不同温度真空退火前后的样品进行了傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析, 结果如图 1(a) 中所示. 退火前样品 FTIR 谱中有 3 个吸收峰: 609cm^{-1} 处为 C 替位 Si 的 Si—C 合金键^[4]和单晶 Si 的 LO+ TA 振动吸收峰, 1070cm^{-1} 处是 Si—O—Si 键的振动吸收峰^[5], 还有 745cm^{-1} 附近的非晶 SiC 的宽吸收峰^[4], 这表明未退火薄膜是内部含有少量替位 C 和 O 的非晶 SiC 膜. 样品经真空退火处理后在 800cm^{-1} 附近出现晶态 SiC TO 声子特征伸缩振动吸

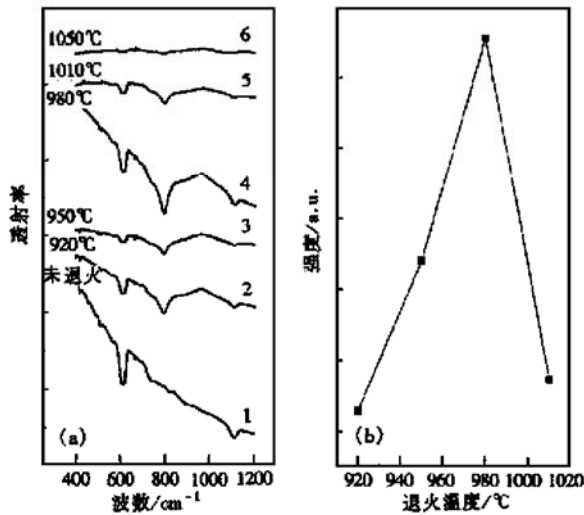


图 1 退火前和经不同温度退火后样品的 FTIR 谱 (a) 及退火后样品在 800cm^{-1} 附近吸收峰强度随退火温度的变化 (b)

FIG. 1 (a) FTIR Spectra of Samples Before and After Annealing at Different Temperatures; (b) Temperature Dependence of Intensity of Absorption Peak Around 800cm^{-1}

收峰^[6]. 图 1(b) 是 800cm^{-1} 附近吸收峰强度 (吸光度 A) 随退火温度的变化曲线. 随退火温度的升高, 800cm^{-1} 附近的吸收峰强增强, 980°C 时达到最大, 980°C 以上随温度升高吸收峰强减弱, 峰型也宽化. 曲线的极大值出现在 980°C . 这表明在 980°C 以下随退火温度升高, 薄膜中晶态 Si—C 键数量增多, 而在 980°C 以上晶态 Si—C 键数量逐渐减少. 这可能是由于随着退火温度升高, Si、C 的气化、挥发加剧^[7], 破坏薄膜中已晶化的 Si—C 键所致. 我们在 3.2 中将具体讨论.

3.2 SEM 分析

不同温度退火后样品的 SEM 照片如图 2 所示. 未退火样品表面均匀致密, 900°C 退火后样品中出现四方形蚀坑. 随退火温度升高, 蚀坑面积增大. 至 1050°C 时蚀坑面积已约占原膜面积 48%, 剩下田

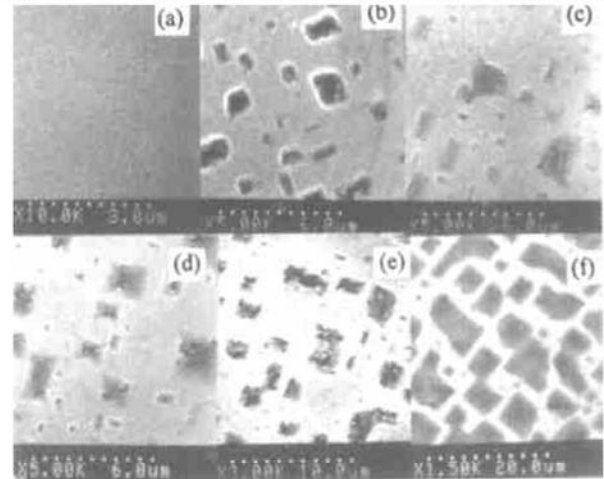


图 2 退火前与经不同温度退火后样品的 SEM 照片 (a) 未退火; (b) 900°C 退火; (c) 950°C 退火; (d) 980°C 退火; (e) 1010°C 退火; (f) 1050°C 退火

FIG. 2 SEM Images of Samples Before and After Annealing at Different Temperatures (a) Before Annealing; (b) After 900°C Annealing; (c) After 950°C Annealing; (d) After 980°C Annealing; (e) After 1010°C Annealing; (f) After 1050°C Annealing

埂状的 SiC 薄膜. 此现象在不同取向的 Si 衬底上制备的晶态 SiC 薄膜中都出现, 并据此表征晶态 SiC 薄膜的外延生长^[6]. 蚀坑的出现可能是由于 Si 衬底中界面 Si 原子首先气化形成空位缺陷, 当 SiC 在其上外延生长时, 由于 SiC 也具有较低的层错形成能, 从而使 SiC 沿 Si 取向生长, 也出现层错空洞. 因此, 蚀坑形状受衬底取向控制, 在 Si(100) 衬底上形成四边以 (111) 面为边界的金字塔形蚀坑, 而同样工艺的 Si(111) 衬底上则形成三角形蚀坑. 延伸至表面的蚀坑周边应力较高, 使蚀坑附近原子易气化逃逸^[7,8]. 随退火温度升高, 蚀坑逐渐增大. 至 1050°C 退火膜面呈田埂状形态. 这表明 980°C 以上退火, Si、C 气化逃逸加剧, 使膜中已经结晶的 SiC 遭破坏, SiC 含量减少, 与 FTIR 分析结果一致.

根据 SEM 断面测量, 并结合淀积速率, 得出薄膜厚度约为 540nm .

3.3 XPS 分析

图 3 为 980°C 退火后样品的 Si2p、C1s 的光电子能谱。由 Si 与 SiC XPS 数据库知, 单晶 Si 与 SiC 的 Si2p 分别位于 99—99.5 eV 与 99.7—101.2 eV; 而石墨 C 以及污染 C 的 C1s 位于 284.3—285 eV; 单晶 SiC 中 C1s 为 282.5—283.3 eV; SiO_x 中 Si2p 为 101.3—103.5 eV。据此分别拟合 Si、C 的能位曲线, 及由 XPS 自带程序计算各化学态的含量列于表 1。

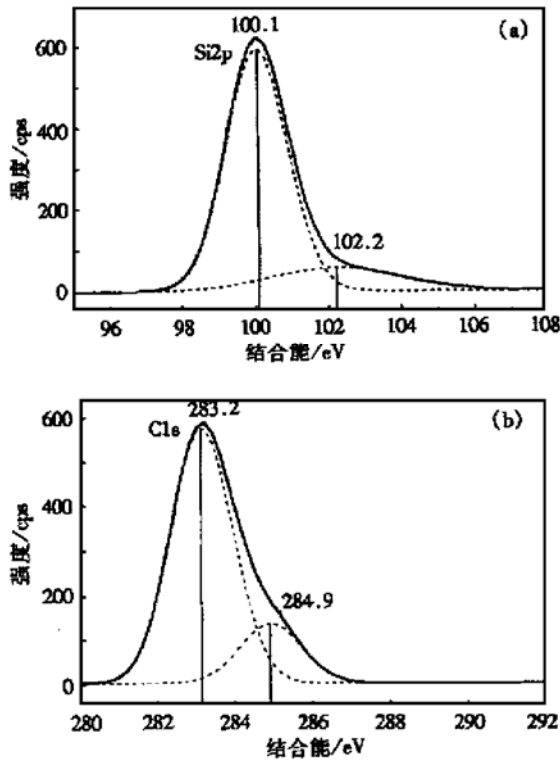


图 3 980°C 退火后样品的光电子能谱 (a) 样品中 Si 元素的 XPS 谱; (b) 样品中 C 元素的 XPS 谱

FIG. 3 XPS Narrow Scans of the Si2p and C1s Peaks of SiC Film Annealed at 980°C (a) XPS for Si; (b) XPS for C

表 1 SiC 薄膜中 Si2p, C1s 的化学态能位及含量

Table 1 Energy Level Position of Si2p, C1s Chemical State and Their Contents in SiC

Peak ID	Center/eV	at%	FWHM/eV
C1s	283.17	37.3	1.6
C1s	284.92	8.7	1.6
Si2p	100.07	37.5	1.7
Si2p	102.23	7.5	3.5

由能位曲线及表 1 知, 薄膜中晶态 SiC 的 Si2p 和 C1s 含量分别为 37.5% 和 37.3%。它们之比约为 1, 它们之和约占元素总含量的 75%, 因此我们认为 980°C 退火后生成了近化学计量的 SiC 膜。而表面还

存在石墨 C 及污染 C, 另外还有氧化态 Si 及 C, 这可能是与较低真空退火以及在空气中与氧反应和污染而造成的。

3.4 XRD 分析

图 4 为不同温度下退火后样品的 XRD 分析结果(未退火样品仅有 Si 的衍射峰, 故未给出)。41.4° 处有随温度变化的衍射峰, 33° 附近有一个峰包。41.4° 峰对应面间距 d 为 0.218 nm, 可能为 3C-SiC {200} 面族或 6H-SiC {104} 面族的特征衍射^[9]。图 5

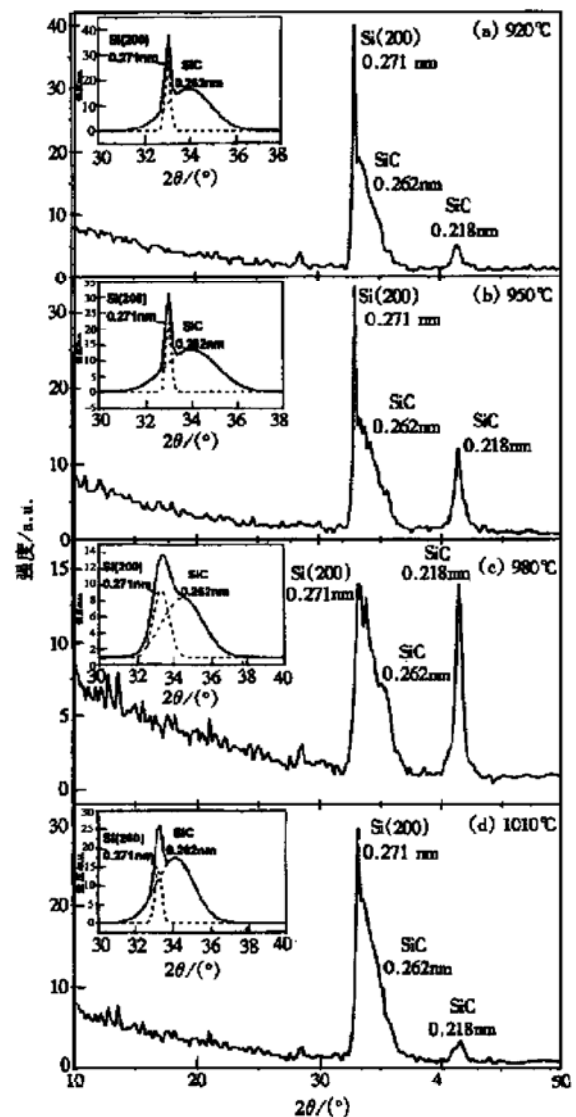


图 4 不同温度退火后样品的 XRD 谱图 其中插图是对 33° 附近峰包进行的分峰拟合。

FIG. 4 XRD Spectra of Samples Annealed at Different Temperature The insets are fitting curves of the broad peak around 33°.

为 41.4° 衍射峰强 (a) 与半高宽 (b) 随退火温度不同而呈现的有规律变化. 退火温度在 980°C 以下, 峰强随退火温度升高而增强, 半高宽则减小. 而在 980°C 以上, 峰强随退火温度升高而减弱, 半高宽则增大. 退火温度为 980°C 时, 41.4° 峰强最强, 半高宽最小, 表明此时薄膜晶化程度最高. 因此, 980°C 是最佳退火温度, 与 FTIR 分析结果一致.

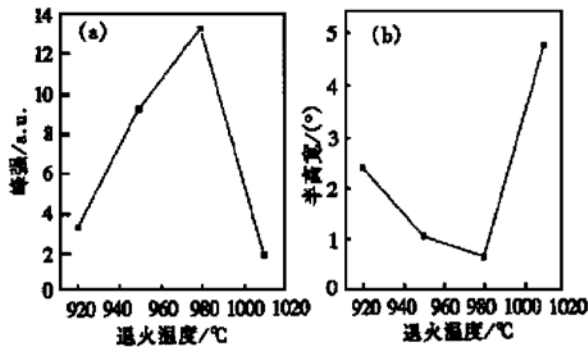


图5 不同温度退火后各样品的 41.4° 衍射峰强度及半高宽随退火温度变化 (a) 衍射峰强与温度关系; (b) 半高宽与温度关系

FIG. 5 Temperature Dependence of the Intensity and the Full Width at Half Maximum (FWHM) of 41.4° Diffraction Peak (a) Temperature Dependence of Intensity of Diffraction Peak; (b) Temperature Dependence of FWHM

非晶 SiC 薄膜经退火处理一般会出现 3C-SiC 晶相^[10, 11]. 因此, 在 41.4° 处可能包含 3C-SiC{200} 面族的衍射的贡献. 在 980°C 以下, 随退火温度升高, 薄膜晶化程度增加, 3C-SiC{200} 面族的衍射峰强也会增强, 而 980°C 以上, 由于 Si、C 气化挥发加剧, 破坏已结晶的 Si—C 键, 3C-SiC 也可能被破坏, 故其{200} 面族的衍射会减弱.

图4中在 2θ 为 33° 附近有一较强的峰包, 而单晶 Si{200} 面族的衍射峰位在 2θ 为 33° ($d = 0.271\text{nm}$) 附近, 且半高宽很窄. 因而此峰包应当不仅是 Si(200) 的衍射. 如插图中所示, 对不同温度下退火后样品 XRD 图中 33° 附近峰包分别分峰拟合处理, 得到 33° 的 Si(200) 衍射峰与 34° 的衍射峰. 34° 的衍射峰对应 d 值是 0.262nm , 可能是 6H-SiC{101} 面族的衍射^[9]. 34° 的衍射峰强与半高宽随退火温度变化如图6所示, 在 980°C 以下, 随退火温度的升高, 峰强减弱, 半高宽增大, 而在 980°C 以上退火, 则峰强逐渐增强, 半高宽减小. 将 34° 和 41.4° 的衍射峰强和半高宽随温度变化情况相比较, 发现两

者变化情况正好相反. 综合分析图4、图5、图6的结果, 我们认为退火后, 薄膜可能生成了晶态 6H-和 3C-SiC 结构, 980°C 是 3C-SiC 的最佳晶化温度. 在 980°C 前后, 可能存在两种竞争生长机制. 980°C 以前, 随退火温度升高, 3C-SiC(200) 择优取向生长逐渐增强, 980°C 以后, 随温度升高, 3C-SiC 逐渐消亡. 对 3C-相的消亡, 可能是由于 Si、C 气化挥发加剧, 破坏已结晶的 Si—C 键, 3C-SiC 被破坏, 或和 3C-SiC(200) 面向 6H-SiC(101) 面转化, 因此 3C-SiC(200) 的衍射减弱.

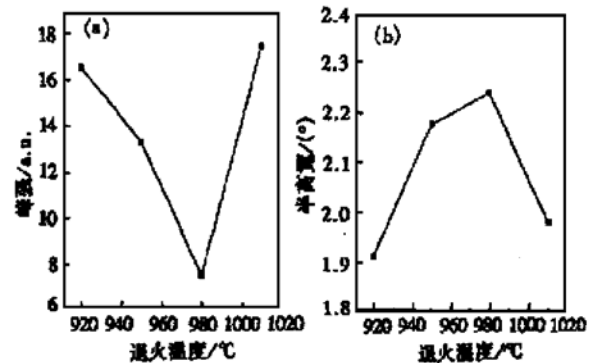


图6 不同温度退火后各样品的 34° 衍射峰强及半高宽随退火温度变化 (a) 衍射峰强与温度关系; (b) 半高宽与温度关系

FIG. 6 Temperature Dependence of the Intensity and the Full Width at Half Maximum (FWHM) of 34° Diffraction Peak (a) Temperature Dependence of Intensity of Diffraction Peak; (b) Temperature Dependence of FWHM

在退火过程中薄膜生长的机制可能比上述推测还要复杂.

3.5 TEM 分析

将 980°C 退火样品放入 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$ 的溶液中蚀去 Si 衬底, 取出剩下的 SiC 薄膜置于 Cu 网上用 H-800 型透射电镜进行 TEM 分析. 两个不同区域的 TEM 分析分别如图 7(a) 和 7(b) 所示.

图 7(a) 中 TED 分析(电子束沿 $[001]$ 方向入射) 出现四次对称衍射斑点. 几套衍射斑点对应 d 值分别 0.2179 、 0.1545 、 0.1097 、 0.0979 和 0.0778nm . 根据衍射斑点对称性及 d 值^[9] 知, 它们属于 β -SiC 晶型. 这表明薄膜有些区域为 3C-SiC.

图 7(b) 中 TED 分析(电子束沿 $[2\bar{4}23]$ 方向入射) 出现六次对称衍射斑点. 由于电子束入射方向为

[24 23], 因此六次对称斑点略有变形. 几套衍射斑点对应 d 值分别为 0.2355、0.1936、0.1263、0.0968 和 0.0927nm, 由 d 值查文献[9]并结合 XRD 分析, 可以确定该区域为 6H-SiC.

由图 7(a)、(b) 中的 TEM 形貌图可以看出, 3C-SiC 单晶态薄膜透明, 结晶面积较大, 表明结晶质量较高(但也有明显位错), 而 6H-SiC 单晶态薄膜可能较厚, 不透明, 有微管缺陷. 两张形貌图均显示, SiC 薄膜为均匀致密的单晶态薄膜.

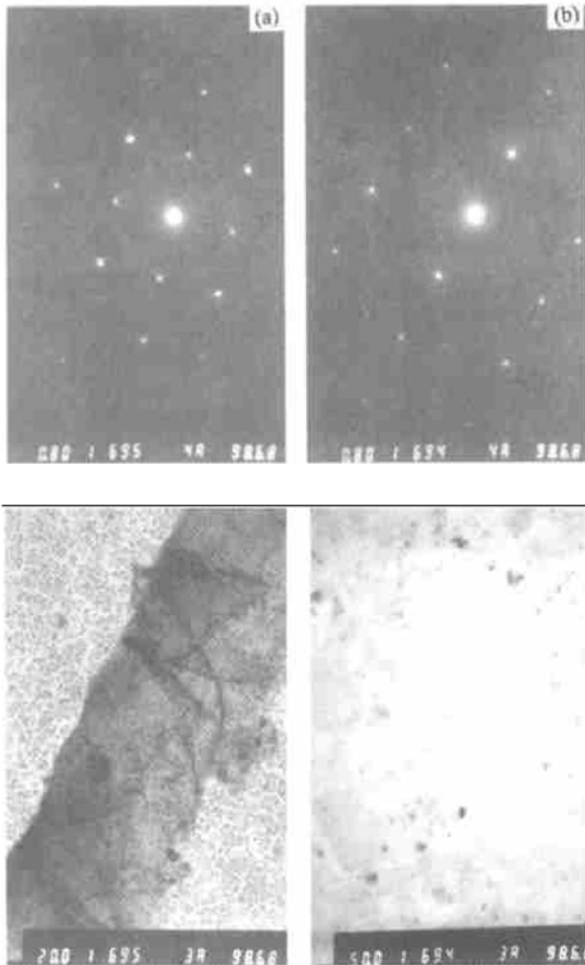


图 7 980°C 退火后样品不同区域的 TEM 分析 (a) 选区 TED 分析(电子束沿[001]方向入射)与 TEM 形貌图; (b) 选区 TED 分析(电子束沿[24 23]方向入射)与 TEM 形貌图
FIG. 7 TEM Analysis of Samples Annealed at 980°C (a) Selected Area TED Analysis(the incidence direction of electron beam is along [001]) and TEM Morphological Pattern; (b) Selected Area TED Analysis (the incidence direction of electron beam is along [24 23]) and TEM Morphological Pattern

综上所述, 薄膜经 980°C 真空退火后, 生成了择优取向的单晶态 SiC 薄膜, 其中有些区域为 3C-SiC, 有些区域为 6H-SiC.

3.6 光致发光(PL)谱分析

图 8 中曲线 1, 2 分别为 980°C 退火后样品与 1010°C 退火后样品在室温下用 370nm 波长光激发时产生的发射谱. 图中在 447nm (2.76eV) 处有较强发光峰(谱峰的展宽可能归因于膜中有较多缺陷的缘故), 表明薄膜具有较好的蓝光发光性质. 6H-SiC 带隙值为 2.86eV^[12]. 447nm 发射可能为 6H-SiC 的近带边发射, 如果是近带边发射, 表明样品中存在空位缺陷及其它晶格缺陷. 这从 XRD(半高宽为 1°)及 SEM 中可以得到佐证. 这个近带边的蓝光发射可能是从空位缺陷及其它晶格缺陷形成的浅施主能级向价带的电子辐射复合跃迁产生的. 由于缺陷较多, 形成浅施主能级的态密度较多, 所以蓝光发射强度较大. 而曲线 2 中 PL 峰比曲线 1 中的强度更大, 结合 SEM 分析, 可能是由于 1010°C 退火后样品中缺陷较 980°C 样品中增多所致. 而 3C-SiC 带隙值为 2.2eV^[13], 用 370nm 波长激发时不出现 3C-SiC 的近带边发光峰, 由此推测薄膜中可能是 6C-SiC 为主, 但详细的发光机制有待进一步研究.

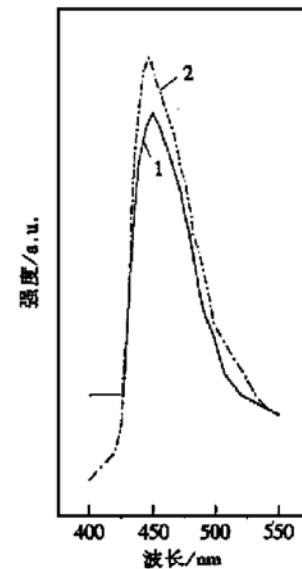


图 8 980°C 退火后样品的室温 PL 谱(曲线 1)与 1010°C 退火后样品的室温 PL 谱(曲线 2)
FIG. 8 Room Temperature PL Spectra of the Samples After Annealing at 980°C (Curve 1) and After Annealing at 1010°C (Curve 2)

4 结论

(1) 用脉冲 ArF 准分子激光淀积的 SiC/Si(100) 薄膜, 在衬底温度为 800°C 时仍为非晶态, 经 850—1050°C 真空 (10^{-3} Pa) 退火后, 逐渐核化—长大成择优取向晶态 SiC 薄膜. 最佳晶化温度为 980°C, 膜厚约 540nm.

(2) 最佳晶化温度下生成的晶态 SiC 薄膜中 3C-SiC 与 6H-SiC 两种晶型共存. 3C 相在共晶体系中 980°C 退火后晶化最好, 而 980°C 以上退火后可能逐渐消亡.

(3) 层错缺陷随退火温度升高而加剧, 至 1050°C, SiC 薄膜已损失约 48%.

(4) 室温下以 370nm 波长分别激发 980°C 退火与 1010°C 退火的样品, 在 447nm 处均有较强的蓝光发射, 可能是 6H-SiC 的近带边发射. 其机制可能是空位缺陷及其它晶格缺陷形成的浅施主能级向价带的电子辐射复合跃迁.

参考文献

- [1] G. B. Casdy and R. W. Johnson, *Solid State Electronics*, 1996, **39**(10): 1409.
- [2] Philip G. Neudeck, *J. Electron. Mater.*, 1995, **24**(4): 283.
- [3] WANG Yu-xia, WEN Jun, GUO Zhen *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, **21**(6): 570—575(in Chinese)[王玉霞, 温军, 郭震, 等, *半导体学报*, 2000, **21**(6): 570—575].
- [4] M. W. Dashiell, L. V. Kulik, D. Hits *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(7): 833.
- [5] N. Laidani, R. Capeletti, M. Elena *et al.*, *Thin Solid Films*, 1993, **223**: 114.
- [6] H. J. Kim and R. F. Davis, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**(9): 2269.
- [7] Yong Sun, Nobuo Sonada and Tatsuro Miyasato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: 3319—3325.
- [8] S. R. Keleman, H. Freund and C. A. Mims, *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1984, **A2**: 987.
- [9] JCPDS Card: 29-1130, 29-1131, 29-1126, 29-1127.
- [10] H. N. Jr. Baumann, *J. Electrochem. Soc.*, 1952, **99**: 109—114.
- [11] N. W. Jepps and T. F. Page, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 1983, **7**: 259—307.
- [12] V. I. Gavrilenko, A. V. Postniko, N. I. Klyui and V. G. Litovchenko, *Phys. Status Solidi B*, 1990, **162**: 477.
- [13] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(3): 1363.
- [1] G. B. Casdy and R. W. Johnson, *Solid State Electronics*, 1996,

Optimal Temperature of Crystallization and Photoluminescence of SiC/Si(100) Film Prepared by Pulsed ArF Excimer Laser Deposition*

WANG Yu-xia¹, CAO Ying¹, HE Hai-ping¹, TANG Hong-gao¹,
WANG Lian-wei², HUANG Ji-po² and LIN Cheng-lu²

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

(2 *Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

Abstract: By ablating a ceramic SiC target with pulsed ArF excimer laser, SiC films are prepared on Si(100) substrate at 800°C. After annealing in vacuum (10^{-3} Pa) at different temperatures, the films are examined with Fourier Transform Infrared Reflectance (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and photoluminescence spectroscopy (PL) to investigate the optimal temperature of crystallization, surface morphology, crystal structure and composition. The chemical state of the elements, microstructure and photoluminescence of the film annealed at the optimal temperature are also studied. The films deposited on Si(100) substrates at 800°C are all composed of amorphous SiC. The nucleation-growth transformation occurs in SiC films annealed in vacuum at a temperature between 850°C and 1050°C. The films will be crystallized optimally at 980°C. The transformation from 3C-SiC to 6H-SiC or/and the growth and annihilation of 3C-SiC may occur in the films with the increase of the annealing temperature (6H-SiC and 3C-SiC exist in the film annealed at the optimal temperature). Excited by 370nm light at room temperature, the film is found a strong emission peak at 447nm. The emission may be assigned to the recombined radiative transition between the valence band and the shallow donor levels induced by the vacancies and other crystal defects.

Key words: laser deposition; SiC film; crystallization

PACC: 6855; 8155

Article ID: 0253-4177(2001)10-1277-07

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 59772016.

WANG Yu-xia female, was born in 1946, professor of Department of Materials Science and Engineering in USTC. She is devoted to the preparation and analysis of inorganic nonmetal function materials.

Received 14 December 2000, revised manuscript received 15 February 2001

©2001 The Chinese Institute of Electronics