

文章编号: 0258-7025(2009)05-1209-05

AlN/Si(111)复合衬底上 4H-SiC 薄膜的异质外延

吴 军 王荣华 韩 平 葛瑞萍 梅 琴 俞 斐 赵 红 谢自力 张 荣 郑有料

(南京大学物理系光电信息功能材料重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要 利用化学气相淀积(CVD)的方法在 AlN/Si(111)复合衬底上成功实现了 4H-SiC 薄膜的异质外延生长,用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、阴极荧光(CL)等方法对所得样品的结构特征、表面形貌和光学性质进行了表征测量。XRD 测量结果显示得到的 SiC 薄膜的晶体取向单一;室温 CL 结果表明所得 SiC 薄膜为 4H-SiC,且随着生长温度的升高,SiC 薄膜的 CL 发光效率提高。生长温度、反应气源中 C/Si 比等工艺参数对 SiC 薄膜的外延生长及其性质影响的研究表明在 AlN/Si(111)复合衬底上外延 4H-SiC 的最佳衬底温度为 1230~1270 °C,比通常 4H-SiC 同质外延所需的温度低 200~300 °C;较为合适的 C/Si 比值为 1.3。

关键词 化学气相淀积; 4H-SiC 薄膜; AlN/Si(111)复合衬底; 异质外延; 阴极荧光

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL20093605.1209

Heteroepitaxial 4H-SiC Films Growth on AlN/Si(111) Composite Substrates

Wu Jun Wang Ronghua Han Ping Ge Ruiping Mei Qin Yu Fei Zhao Hong
Xie Zili Zhang Rong Zheng Youdou

(Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, Department of Physics,
Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

Abstract The 4H-SiC films heteroepitaxially deposited on AlN/Si(111) substrates by chemical vapor deposition (CVD) are investigated in this work. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and cathode illumination (CL) are used to analyze the structure characters, surface morphology and optics properties of the samples. The XRD spectrum shows that the SiC films have single (0006) orientation. The CL spectra indicates that the type of the prepared SiC films is 4H, and the CL efficiency of SiC films enhances with the increase of the growth temperature. It is found that lower substrate temperature is not beneficial for Si and C atoms to select the proper sites, leading to poor crystalline quality. While higher substrate temperature enhances the etching effect of H₂ and desorption of absorbed atoms, which goes against the film growth. In addition, the ratio of C/Si influences on the growth of SiC as well. Excess Si results droplets on the surface, while excess C causes Si vacancies in the material. From these experiments, we point out that the preferred substrate temperature for 4H-SiC heteroepitaxy is between 1230 °C and 1270 °C, the proper ratio of C/Si equals to 1.3.

Key words chemical vapor deposition; 4H-SiC film; AlN/Si(111) composite substrate; heteroepitaxy; cathod illumination

1 引 言

SiC 由于其独特的物理性质,被认为是制造高温、高频、大功率和抗辐射器件极具潜力的第三代宽

带隙半导体材料。3C-SiC, 6H-SiC 和 4H-SiC 是比较常见的 SiC 多型体^[1]。目前,主要针对 3C-SiC, 6H-SiC, 4H-SiC 材料各种生长方法的研究虽然已

收稿日期: 2008-09-20; 收到修改稿日期: 2008-11-21

基金项目: 国家 973 计划(2006CB604907)、高等学校博士学科点专项科研基金(20050284004)和国家自然科学基金(60721063)资助课题。

作者简介: 吴 军(1983-),男,硕士研究生,主要从事IV族半导体材料生长方面的研究。E-mail: wujun1983918@sina.com

导师简介: 韩 平(1962-),男,博士,教授,主要从事半导体异质结构材料生长方面的研究。

E-mail: hanping@nju.edu.cn (通信联系人)

经取得了很大进展,但是为了能够开发出实用化的 SiC 器件,仍有一些问题尚待解决:衬底和 SiC 薄膜间的晶格失配造成缺陷密度较大,薄膜的黏附力差;过高生长温度易引入杂质,并且造成衬底掺杂重新分布;SiC 薄膜的生长和成核机制尚不清楚,难以对其薄膜质量进行有效控制等。上述问题的存在都促使人们对 SiC 薄膜的生长和结构特征进行深入的研究,以提高 SiC 薄膜的晶体质量。

SiC 单晶有着广泛的用途,发可在 6H-SiC 晶体表面制备纳米微结构^[2]。用 SiC 单晶做衬底进行同质外延,可望得到较高质量的 SiC 薄膜;在 6H-SiC 衬底上外延的 SiC 薄膜的缺陷密度小于 $10^5/\text{cm}^2$,远低于 Si 衬底上异质外延的 SiC 薄膜。然而 SiC 单晶价格十分昂贵,大量采用其作衬底来进行同质外延在成本上存在着一定的困难。

采用 Si 衬底进行 SiC 薄膜异质外延有大尺寸和低成本等优点,因而长期以来是研究的热点。由于 Si 与 SiC 之间存在晶格常数和热膨胀系数的大失配(分别大于 20%和 8%),很难直接在 Si 衬底上外延生长出高质量的 SiC 薄膜,且受到 Si 衬底熔点的限制,一般只能在低于 1300 °C 的生长温度下获得 3C-SiC^[3,4]。但若在外延 SiC 薄膜前对 Si 衬底进行碳化预处理,或先在 Si 衬底上生长缓冲层继而进行 SiC 薄膜的外延,都可获得较高晶体质量的外延薄膜。SiC/Si 材料组成的多层膜是一种重要的反射元件^[5]。

由于 AlN 与 SiC 的晶格常数和热膨胀系数相近,且 AlN 具有与 4H-SiC 和 6H-SiC 类似的六角对称结构,因而以 AlN 作缓冲层在其上进行异质外延有望获得高质量六角对称的 SiC 单晶薄膜。另外,

AlN 与 SiC 之间的黏附性很好,外延生长出的 SiC 薄膜不易脱落;AlN 的带隙很宽(6.2 eV),它对紫外光是透明的,因此其作为缓冲层不会妨碍 SiC 在短波光电器件方面的应用^[6]。在本工作中,以 AlN/Si(111)作为衬底,对 SiC 薄膜的外延生长和发光特性进行了研究。

2 实 验

采用化学气相沉积(CVD)方法在 AlN/Si(111)复合衬底上异质外延 SiC 薄膜,生长过程中以 SiH_4 为 Si 源,体积分数为 10%的 C_2H_4 为 C 源(其余 90%为 H_2 平衡气), H_2 作载气,反应腔内气体总压强控制在 20~30 Pa。保持生长过程中的 C/Si 比不变,改变生长温度,然后保持生长温度不变,改变生长过程中的 C/Si 比,得到一系列的样品。

分别用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和阴极荧光(CL)对所得样品的结构特征、表面形貌和光学性质进行表征测量。

3 结果与讨论

3.1 生长温度对 SiC 外延的影响

图 1(a)为 SiC/AlN/Si(111)样品的典型 XRD 衍射谱,从图中可以观测到 Si(111),AlN(0002)和 SiC 闪锌矿(111)或纤锌矿(0006)的衍射峰。XRD 的结果表明得到的 SiC 薄膜晶体取向单一,但无法判断其多型体类型。因为 3C-SiC,4H-SiC 和 6H-SiC 只是原子堆垛周期不同,它们的 XRD 衍射峰都在 $2\theta=35.7^\circ$ 附近,故仅从对称衍射结果无法做出判断,但由下文阴极荧光(CL)的结果可知其是 4H-SiC。

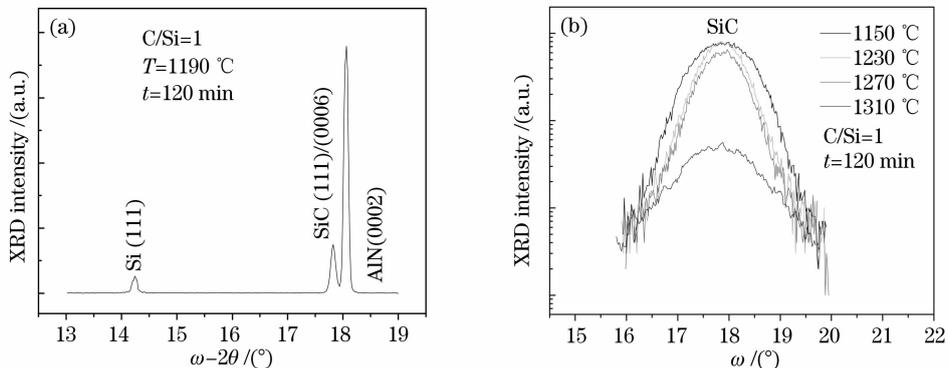


图 1 样品 XRD 测试结果。(a)典型 XRD 谱;(b)不同生长温度下样品摇摆曲线

Fig. 1 XRD results of the samples. (a) typical XRD spectrum of sample; (b) rocking curve of samples deposited at different growth temperature

图 1(b)为固定 C/Si 比(C/Si=1.0)时不同生长温度下所得样品的摇摆曲线,由图可知样品衍射峰半

峰宽(FWHM)与生长温度的关系,当生长温度从 1150 °C 升至 1270 °C 时,衍射峰的半峰宽减小, SiC 薄

膜晶体质量提高。这是由于温度升高时 Si 原子和 C 原子的热动能增加,表面迁移率增大,从而有利于 Si 原子和 C 原子选择合适的格点位置成键。但当生长温度继续升高至 1310 °C 时,样品衍射峰展宽,且峰强大大减弱。这与高温下载气 H₂ 的刻蚀作用及沉积原子的解吸附增强有关。虽然较高生长温度有利于提高吸附的 Si 原子和 C 原子的结合率,但过高的生长温度却导致 H₂ 的刻蚀作用及原子解吸附的指数增强^[6,7],从而导致外延 SiC 薄膜晶体质量下降。

通过对不同生长温度下所得样品进行剖面 SEM 测试,得到外延 SiC 薄膜的厚度,可知不同生长温度下 SiC 薄膜的生长速率。图 2(a),图 2(b)分别为 1270 °C,1310 °C 下所得样品的剖面 SEM 图。图 2(a)清晰显示出 SiC/AlN/Si 三层结构,SiC 薄膜厚度约为 225 nm,相应的生长速率约为 1.9 nm/min;图 2(b)显示在较高的生长温度下,SiC 薄膜的表面不平整,而呈明显的岛状分布,这与图 1(a)XRD 结果显示其晶体质量较差相一致。

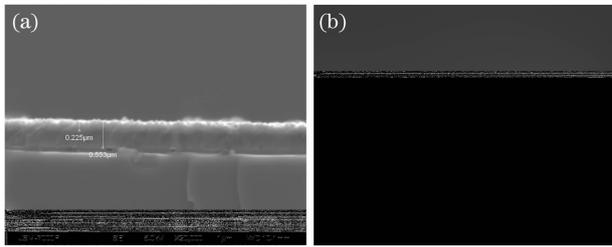


图 2 样品剖面 SEM 图。(a)生长温度为 1270 °C;
(b)生长温度为 1310 °C

Fig. 2 Sectional SEM images of the samples.

(a) at $T=1270\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) at $T=1310\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.2 C/Si 比对 SiC 外延的影响

实验选择了在 1150 °C 和 1190 °C 下,采用不同的

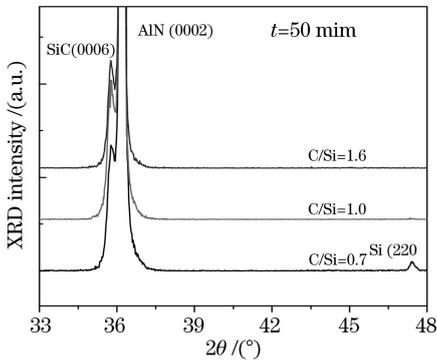


图 3 $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$,C/Si=0.7,1.0 和 1.6 时
样品 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectrum of samples (C/Si=0.7,1.0,1.6)
at $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$

C/Si 比(分别为 0.7,1.0,1.6)进行 SiC 薄膜的外延,并对所得样品进行 XRD 分析。图 3 为 1150 °C 下所得样品的 XRD 谱,从图中同样可以观测到 AlN (0002)和 SiC(0006)的衍射峰。当 C/Si 比由 1.6 减小至 1.0 时,SiC(0006)衍射峰的强度变化不大;C/Si 比继续减小至 0.7 时,SiC(0006)衍射峰强度略有减弱,并且出现了 Si(220)衍射峰。这是因为在 C/Si 比较小的条件下出现 Si 过剩,在 SiC 表面形成 Si 液滴。

图 4 给出了在生长温度为 1190 °C 时薄膜生长速率随 C/Si 比的变化关系。C/Si>1.3 时,生长速率几乎不随 C/Si 比变化,达到饱和;当 C/Si=1.6 时,样品表面呈现波浪形或彩色条纹状结构,反应处于 C 过剩状态,这与文献[9,10]报道的结果(C/Si=1.5 和 1.7)基本相符;C/Si<1.3 时,生长速率随 C/Si 比减小而显著下降,其原因是 C 供应不足,反应处于 Si 过剩状态。

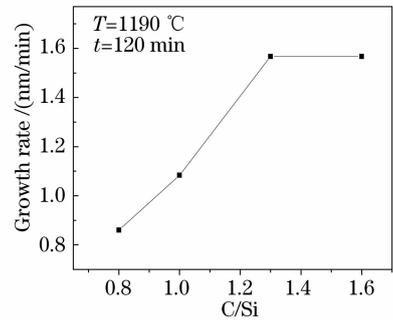


图 4 生长速率随 C/Si 比变化关系

Fig. 4 Relation curve between growth rates and
the ratio of C/Si

3.3 SiC 的阴极荧光研究

由于 SiC 是间接带隙半导体,纯的 SiC 材料在室温下很难观察到发光现象;只有在低温的情况下,才能观察到 SiC 依靠激子复合产生的发光^[11]。但如果在其中引入杂质,就可以实现能带与杂质能级之间的辐射复合发光。实验中采用 AlN 作为缓冲层,在较高的生长温度下,Al,N 原子扩散到外延 SiC 薄膜中,分别形成浅受主能级和浅施主能级。Al 受主能级位于其价带顶上方约 0.20 eV ($\Delta\epsilon_i \approx 0.20\text{ eV}$)处,而 N 施主能级位于其导带下方 0.06 eV ($\Delta\epsilon_s = 0.06\text{ eV}$)处^[12]。常见 SiC 多型体中,带隙超过 3.00 eV 的只有 4H-SiC 和 2H-SiC,而 2H-SiC 在常温下不稳定,会迅速转化为其他多型体,因此由样品的 CL 光谱可以判断本工作中所得到的 SiC 薄膜是 4H-SiC。因此,外延 SiC 薄膜 CL 谱中位于

3.07 eV处的发光峰(见图5)对应于电子从4H-SiC(禁带宽度为3.30 eV)导带底到Al受主能级之间的复合过程。另外,在4H-SiC禁带中还存在距价带顶0.27 eV,0.50 eV,0.54 eV处的陷阱能级,可能引起导带电子至该能级的辐射复合跃迁。CL谱中位于2.80 eV处的发光峰就应源于导带底至陷阱能级($\Delta\epsilon_t=0.50$ eV)的复合跃迁。

图5中位于3.42 eV,3.74 eV处的发光峰,其光子能量大于4H-SiC的禁带宽度,应从4H-SiC的能带结构(如图6)^[13]来探讨其发光机制。4H-SiC的导带底出现在布里渊区M点,它与价带顶之间的能隙为3.30 eV;同在M点,导带底的上方存在着第二导带谷,它与导带底之间的能隙仅为0.12 eV。由于布里渊区M点第一、二导带谷间0.12 eV的能隙与光学声子能量(0.104~0.121 eV)十分接近,高温下位于M点的第二导带谷对材料的载流子输运性质和光学性质影响很大^[14]。因此,CL谱中位于3.42 eV处强烈的发光峰对应于布里渊区M点处第二导带谷至价带顶的辐射复合跃迁。而位于3.74 eV处的发光峰可能源于布里渊区L点处导带谷($E_L=4.00$ eV)至陷阱能级($\Delta\epsilon_t=0.27$ eV)的复合跃迁。

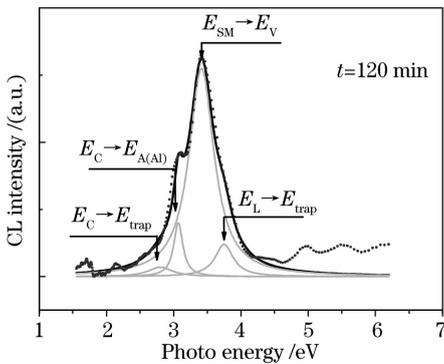


图5 C/Si=1, 1230 °C下所得样品的CL谱

Fig. 5 CL spectrum of sample (C/Si=1) at $T=1230$ °C

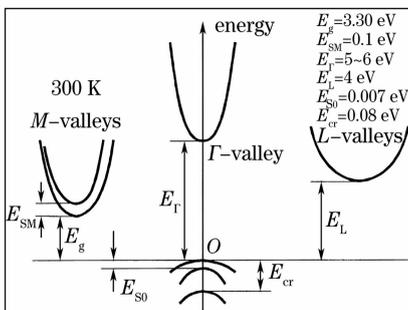


图6 4H-SiC的能带结构示意图

Fig. 6 Sketch map of 4H-SiC energy band

不同生长温度对所得SiC薄膜CL发光性质的影响如图7所示。生长温度为1150 °C时, SiC薄膜CL谱中可以观察到位于3.07 eV, 3.42 eV和3.74 eV处的发光峰;当生长温度高于1190 °C时, CL谱中还出现了位于2.80 eV处的发光峰;且随着生长温度的升高,发光峰的强度均增强,半峰宽减小。这是由于原子的扩散作用与生长温度成指数关系,生长温度越高,Al原子的扩散效应越强,结果在外延薄膜中形成更高浓度的掺杂;在电子束的激发下杂质吸收就越强烈,相应地,由导带至Al受主能级和陷阱能级的辐射发光效率也就越高。CL光谱中发光峰的半峰宽与材料的晶体质量有关,材料中缺陷越多,半峰宽则越宽。CL结果显示,在1150 °C至1270 °C的生长温度范围内,温度越高, SiC薄膜的晶体质量越好,这与XRD的分析结果一致。

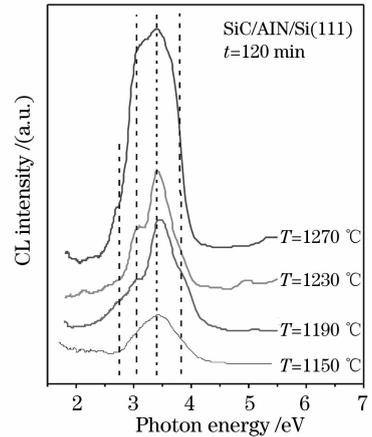


图7 C/Si=1,不同生长温度下所得样品的CL谱
Fig. 7 CL spectrum of samples (C/Si=1) at different growth temperatures

4 结 论

用CVD方法在AlN/Si(111)复合衬底上外延生长了SiC薄膜,用X射线衍射、扫描电子显微镜、阴极荧光对所得样品进行了表征测量。室温CL结果表明,AlN/Si(111)复合衬底上所得SiC薄膜为4H-SiC,且随着生长温度的升高, SiC薄膜的CL发光效率提高。生长温度、反应气源中C/Si比等工艺参数对SiC薄膜的外延生长及其性质影响的研究结果表明在AlN/Si(111)复合衬底上异质外延4H-SiC的最佳生长温度为1230~1270 °C,比通常4H-SiC同质外延所需的温度低200~300 °C;生长温度过高或过低,都不利于SiC薄膜的外延;生长过程中较为合适的C/Si比为1.3, C/Si比过小,薄膜表面会形成Si的液滴; C/Si比过大,薄膜中会产生Si空

位形式的微缺陷。

参 考 文 献

- 1 Hao Yue, Peng Jun, Yang Yintang. The Growth Methods of Wide Band-Gap Semiconductor SiC[M]. Beijing: Science Press, 2000
郝 跃, 彭 军, 杨银堂. 碳化硅宽带隙半导体技术[M]. 北京: 科学出版社, 2000
- 2 Wu Xiaojun, Jia Tianqing, Zhao Fuli *et al.*. Fabrication of Nanostructures on 6H SiC crystal induced by femtosecond laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 105~110
吴晓君, 贾天卿, 赵福利 等. 飞秒激光在 6H SiC 晶体表面制备纳米微结构[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 105~110
- 3 G. Wagner, J. Doerschel, A. Gerlitzke *et al.*. Surface preparation of 4H-SiC substrates for hot-wall CVD of SiC layers [J]. *Appl Surface Science*, 2001, **184**: 55~59
- 4 G. Dufour, F. Rochet, G. Fischer *et al.*. SiC formation by reaction of Si(001) with acetylene; electronic structured and growth mode[J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**: 4266~4270
- 5 Zhu Jingtao, Zhang Shumin, Wang Pei *et al.*. SiC/Mg multilayer film reflective mirror at 30.4 nm[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 735~738
朱京涛, 张淑敏, 王 蓓 等. 30.4 nm 波长 SiC/Mg 多层膜反射镜[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4): 735~738
- 6 Yu Melnik, D. Tsvetkov, A. Pechnikov *et al.*. Characterization of AlN/SiC epitaxial wafers fabricated by hydride vapor phase epitaxy[J]. *Phys. Stat. Sol. A*, 2001, **188**: 463~466
- 7 T. L. Chu, R. B. Campbell. Chemical etching of silicon carbide with hydrogen[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**: 955~958
- 8 Wu Ziqin, Wang Bing. The Growth of Film [M]. Beijing: Science Press, 2001
吴自勤, 王 兵. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001
- 9 H. J. Kim, R. F. Davis. Theoretically predicted and experimentally determined effects of the Si/(Si+C) gas phase ratio on the growth and character of monocrystalline beta silicon carbide films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**: 2897~2902
- 10 Mark D. Allendorf, Robert J. Kee. A model of silicon carbide chemical vapor deposition[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**: 841~848
- 11 P. Lu, J. H. Edgar, O. J. Clembocki *et al.*. High-speed homoepitaxy of SiC from methyltrichlorosilane by chemical vapor deposition[J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **285**: 506~511
- 12 A. B. Chen, P. Srichaikul. Self-assembled visible-bandgap I-VI quantum dots[J]. *Phys. Stat. Sol. B*, 1997, **202**: 817~821
- 13 C. Persson, U. Lindefelt. Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 5496~5501
- 14 G. L. Harris. Properties of Silicon Carbide[M]. INSPEC, 1995