

射频溅射法制备 3C-SiC 和 4H-SiC 薄膜^{*}

林洪峰 谢二庆[†] 马紫微 张 军 彭爱华 贺德衍

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2003 年 7 月 18 日收到, 2004 年 4 月 13 日收到修改稿)

利用射频溅射法在 Si 衬底上制备了 SiC 薄膜, 并利用 x 射线衍射(XRD)和红外(IR)吸收谱对薄膜的结构、成分及化学键合状态进行了分析. XRD 结果表明, 低温制备的 SiC 薄膜为非晶相, 而在高温下($> 800^{\circ}\text{C}$), 薄膜呈现 4H-SiC 和 3C-SiC 结晶相. IR 谱显示, 溅射制备薄膜的吸收特性主要为 Si—C 键的吸收. 此外, 还利用原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行了研究, 并研究了样品的场发射特性.

关键词: 射频溅射, SiC 薄膜, 结构, 表面形貌, 场发射

PACC: 8115, 8160C, 0785

1. 引言

作为一种新型宽带隙半导体材料, SiC 以其高的禁带宽度, 高的击穿临界场强、饱和速度和热导率, 小的介电常数和较高的电子迁移率, 以及抗辐射能力强、结实耐磨等特性而成为制作高频、大功率、耐高温和抗辐射器件的理想材料^[1]. 另外, SiC 与 GaN 和 AlN 的晶格失配分别为 3%^[2]和 1%^[3], 晶格常数很接近, 而且晶体结构和对称类型相同, 因此也是 GaN, AlN 最理想的衬底材料. 目前, 人们已经成功地, 在 6H-SiC 衬底上制作了 GaN 发光二极管(LED). 作为宽带隙半导体材料, SiC 也是一种优异的场致电子发射冷阴极材料, 在未来平板显示器件领域有广阔的应用前景. 与 Si, GaAs 等常规半导体材料相比, SiC 材料的优越性是显而易见的, 因此, 许多国家相继投入大量的资金对 SiC 材料进行了广泛而深入的研究.

目前, 国外的研究者们对 SiC 材料的各种生长方法及其物理特性进行了大量的研究, 国内也相继开展了此领域的研究工作. 由于 SiC 晶体材料的生长必须在高温($> 2200^{\circ}\text{C}$)下进行^[4], 并且 SiC 晶体材料非常昂贵, 因此, 近年来国际上开展了 SiC 单晶薄膜材料的外延生长技术研究. 王燕等^[5]用等离子体增强化学汽相沉积(PECVD)方法制备了 a-SiC:

H 薄膜, 在两种不同的激发波长工作条件下对样品进行了 Raman 测量, 研究了低碳含量(约低于 20at%) a-SiC:H 薄膜的结构特征. 王引书等^[6]研究了预注入对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金薄膜形成的影响, 认为预注入对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金形成的影响与注入 C 离子的剂量密切相关. 张洪涛等^[7]报道了采用大功率密度的电极结构和低温 PECVD 技术制备出 4H-SiC 纳米晶薄膜. Simao 等^[8]用射频磁控溅射法制备了 SiC 薄膜, 并利用原子力显微镜(AFM)研究了薄膜的表面形貌. 结果表明在低压下制备的薄膜表面结构紧密、粗糙度较小, 在高溅射气压条件(高于 1 Pa)下得到的薄膜表面呈颗粒状形貌. Lei 等^[9]研究了反应直流磁控溅射 SiC 薄膜的红外反射谱, 实验结果与有效介质理论的模拟结果相符.

SiC 薄膜的外延生长方法有很多, 包括化学汽相沉积(CVD), 液相外延生长(LPE), 分子束外延(MBE)等方法, 其中 CVD 法是目前广泛应用的 SiC 外延生长技术. CVD 法沉积 SiC 薄膜时需要较高的衬底温度(1300°C), 薄膜中不容易形成理想的 Si:C 的化学比例, 并且薄膜中通常含有一定数量的 H 元素, 由于 H 的存在, 影响了薄膜的物理化学性能, 也增加了材料分析的难度. 溅射法与其他方法相比, 具有成膜温度低、质量较好、与衬底结合牢固、薄膜厚度均匀等特点, 并且可以形成不含 H 的理想化学配比的非晶、多晶和单晶外延 SiC 薄膜. 因此, 近年来

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60176002)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

国内外的许多研究者们开始探索溅射法生长 SiC 外延薄膜^[8,9]。由于 SiC 薄膜具有良好的化学稳定性、高硬度、高抗离子侵蚀能力、高热导率等优良性质，因而是一种非常理想的电子发射材料。近年来，人们对 SiC 材料的场发射性能进行了大量的研究^[10]。本工作利用射频溅射法在 Si 衬底上成功地生长了 4H-SiC 和 3C-SiC 薄膜。用 x 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)、原子力显微镜(AFM)等测试手段对样品进行了特性表征。研究表明，射频溅射制备的 SiC 薄膜定向生长性较好，有可能实现外延 SiC 薄膜的大面积生长。同时，研究了 SiC 薄膜的场发射特性，在较低施加场强作用下样品呈现出较大的场发射电流。

2. 实 验

采用 JS-450A 射频溅射仪制备 SiC 薄膜，溅射靶是直径为 15 cm 的高纯 SiC 烧结盘。实验中采用高纯氩气(纯度 99.99%)作为溅射气体。射频电源的频率为 13.56 MHz，溅射功率为 320 W。

衬底为 10—15 Ω·cm 的 p 型(111)单晶 Si 片。利用常规化学清洗的方法对衬底进行清洗以去除表面杂质，然后在超声波中先后用丙酮和酒精分别清洗 15 min，并用氢氟酸漂洗除去表面氧化层。衬底与靶之间的距离为 40 mm。用一自制的碘钨灯加热盒对衬底进行加热，衬底温度用铂铑热电偶测量。实验过程中，先将溅射室预抽至 2×10^{-4} Pa，然后通入高纯溅射气体 Ar，其流量为 20 cm³/min，溅射气压为 1.2×10^{-1} Pa。溅射时间为 1.5—4 h。

在不同的衬底温度下制备了 SiC 薄膜样品，并利用 XRD (Rigaku D/Max-IIIc (Cu K α)), FTIR (Nicolet 360)和 AFM(SPM-9500J)对薄膜结构、成分及表面形貌进行了表征，同时研究了 SiC 薄膜的场发射特性。样品场发射性能测试前，在其背面蒸镀铝电极作为阴极，经 500℃退火 20 min 以形成欧姆接触。在阳极和样品之间用绝缘云母片隔离(间隔为 30 μm)，场致电子发射区域面积为 4 mm²。测试时的本底真空压强为 2×10^{-4} Pa。

3. 结果与讨论

沉积薄膜的结构与特性在很大程度上取决于衬底温度，一般而言，衬底温度越高，薄膜的结晶质量

越好。为研究衬底温度对 SiC 薄膜结晶状况的影响，我们在不同的衬底温度条件下制备了 SiC 薄膜。

图 1(a)是衬底温度为 800℃时制备的 SiC 样品的 XRD 图。在这个谱图中出现的谱峰较多，具体的各衍射峰位归属列于表 1 中。分析表明，在 800℃条件下制备的薄膜是结晶状态良好的 4H-SiC 多晶薄膜。而对于低温下沉积的样品，即衬底温度为室温、400 和 600℃时，其 XRD 谱没有明显的衍射峰，说明在较低的衬底温度下薄膜的主要成分为非晶形态。

表 1 SiC 样品衍射数据与标准数据对比

d (实验)/nm	Si		4H-SiC	
	d /nm	hkl	d /nm	hkl
0.31336	0.31355	111		
0.26437			0.2661	100
0.25064			0.2513	004
0.23387			0.2352	102
0.20395			0.2084	103
0.15258			0.1537	110
0.14364			0.1418	106
0.13020			0.1311	114
0.12245			0.1286	202

图 1(b)中给出了衬底温度为 1000℃时制备的 SiC 样品的 XRD 图。分析表明， $d = 0.31314$ nm 处的衍射峰是属于 Si 衬底(111)晶向的衍射峰； $d = 0.25239$ nm 的尖锐衍射峰为 3C-SiC(111)晶向的衍射峰。这说明在 1000℃的高温下，沉积的薄膜主要成分为 3C-SiC，而且此时样品的结晶取向性很好。为了研究衬底温度对 SiC 薄膜生长的影响，实验中严格控制其他的参数不变，只改变衬底温度沉积生长 SiC 薄膜。上述 XRD 结果表明，衬底温度的不同对 SiC 薄膜的结晶状况产生很大的影响。在较低温度下(低于 800℃)沉积得到非晶薄膜。随着衬底温度的升高，沉积在衬底上的粒子有一定的生长弛豫时间，并逐渐形成晶核。随衬底温度和生长速率的不同可以得到不同结构类型的 SiC 结晶相。由于 3C-SiC 的键能较小，比较容易成核，但极容易产生固相转移，因此衬底温度为 800℃时形成的多晶 4H-SiC 是由 3C-SiC 发生相转移而生长的。在 1000℃高温下，原子在薄膜表面的弛豫时间增加，有利于 3C-SiC 晶核的进一步生长。另外，Si 衬底表面的部分挥发原子容易与被溅射下来 Si 和 C 粒子结合成键，对稳定 3C-SiC 晶核的生长也有一定的作用。

图 2 给出了衬底温度为 1000℃时制备的 SiC 薄膜的 IR 吸收谱。2924.08 cm⁻¹附近的吸收带为 C—H 伸缩振动键的吸收峰，此吸收带可能源于样品暴露

在大气时吸附水蒸气所致. 2370.37 cm^{-1} 处的吸收带为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动键的吸收, 1567.67 和 1456.81 cm^{-1} 则源于 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动的吸收. 这些吸收带的绝对吸收强度都很小, 说明高温下 $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ 含量较少. 1102.08 cm^{-1} 处的吸收带属于伸缩振动 $\text{Si}-\text{O}$ 键, 可能源于沉积后的样品暴露在空气中被氧化所致. 832.62 cm^{-1} 附近有一强烈的吸收带, 它归属于 $\text{Si}-\text{C}$ 的伸缩振动模式. 612.79 cm^{-1} 附近的吸收带属于 $\text{Si}-\text{C}$ 键变形振动; 位于 457.20 cm^{-1} 的吸收峰则属于 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的吸收. 从 IR 吸收谱分析可以看出, 高温下沉积的 SiC 样品中, 主要的化学键合态为 $\text{Si}-\text{C}$ 键.

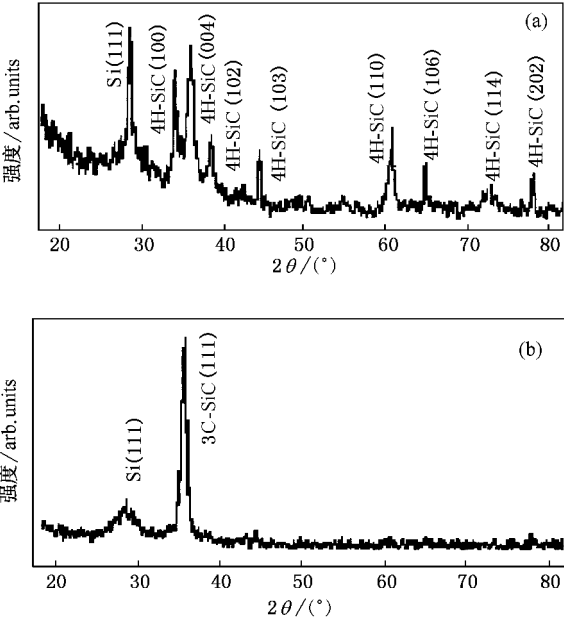


图 1 衬底温度为 800°C (a) 和 1000°C (b) 时制备的 SiC 样品的 XRD 图

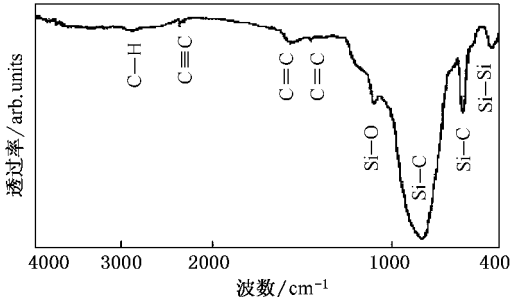


图 2 衬底温度为 1000°C 时制备的 SiC 薄膜的 IR 吸收谱

图 3 给出了不同衬底温度下制备的 SiC 薄膜的 AFM 照片. 由图 3 可见, 不同衬底温度下沉积的薄

膜表面形貌有很大的差别. 这和根据 XRD 的分析结果一致, 不同的衬底温度下沉积得到的是不同结晶类型的 SiC 结构. 室温下和 400°C 时制备的 SiC 样品 (图 3(a)(b)), 表面形貌呈现典型的非晶结构, 表面起伏不平、形状不一, 薄膜表面结构不致密. 在衬底温度 800°C 条件下制备的样品 (图 3(c)), 其表面呈现明显的结晶相, 样品表面由 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的块状结晶物组成. 这些结晶相结构紧密, 晶粒之间的空隙较少, 样品表面的平整度也较好, 表面最大起伏约 200 nm 左右. 1000°C 条件下制备的样品 (图 3(d)), 其表面由大小约 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的饼状结晶物构成. 对比这些不同温度下生长的样品表面形貌, 可以看出, 随着衬底温度的增加, 薄膜沉积逐渐由非晶相、多晶相向定向良好的单晶相过渡. 这些结果和 XRD 谱图提供的信息相符. 可见, 要外延生长出较好的 SiC 单晶薄膜, 较高的衬底温度是个必不可少的条件.

SiC 薄膜具有良好的化学稳定性、高硬度、高抗离子侵蚀能力、高热导率等优良性质, 因而是一种非常理想的场致电子发射材料. 我们对制备的 SiC 薄膜进行了场发射特性研究, 结果表明 SiC 薄膜的场发射性能在很大程度上取决于薄膜的表面形貌、厚度及内部结构.

图 4 是不同衬底温度制备的 SiC 薄膜样品的发射电流和电压的变化关系曲线. 由图 4 可以看出, 400°C 条件下制备的样品表现出较好的场发射特性, 其开启场强为 $68\text{ V}/\mu\text{m}$, 此时的发射电流密度为 $100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在 $78\text{ V}/\mu\text{m}$ 时最大发射电流密度为 $700\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 图 4 中的内插图为相应的 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线. F-N 曲线是样品发射电流 I 和施加电场 V 之间, 即 $\log(I/V^2)$ 与 $1/V$ 的关系曲线, 其斜率与功函数、场增强因子及电极间距有关^[11]. 图 4 内插图中的 F-N 曲线具有很好的线性关系, 说明 SiC 薄膜的场致电子发射特性符合 F-N 理论模型.

对于碳基材料的场致电子发射现象, 一般认为至少有两种发射机理. 一种理论认为, 薄膜的场发射特性与其表面的负电子亲和势有关 (典型的是金刚石材料); 另一种理论提出, 场发射特性与薄膜的结构有密切联系, 由于薄膜表面存在尖端 (突起), 提高了场发射的几何因子, 从而产生较大的发射电流^[12]. 我们同时测量了不同温度下制备的样品, 只有 400°C 制备的样品表现出较好的场发射特性, 而其他温度条件下的样品均未表现出明显的场发射现象. 我们认为在 400°C 条件下沉积的 SiC 样品中, 由

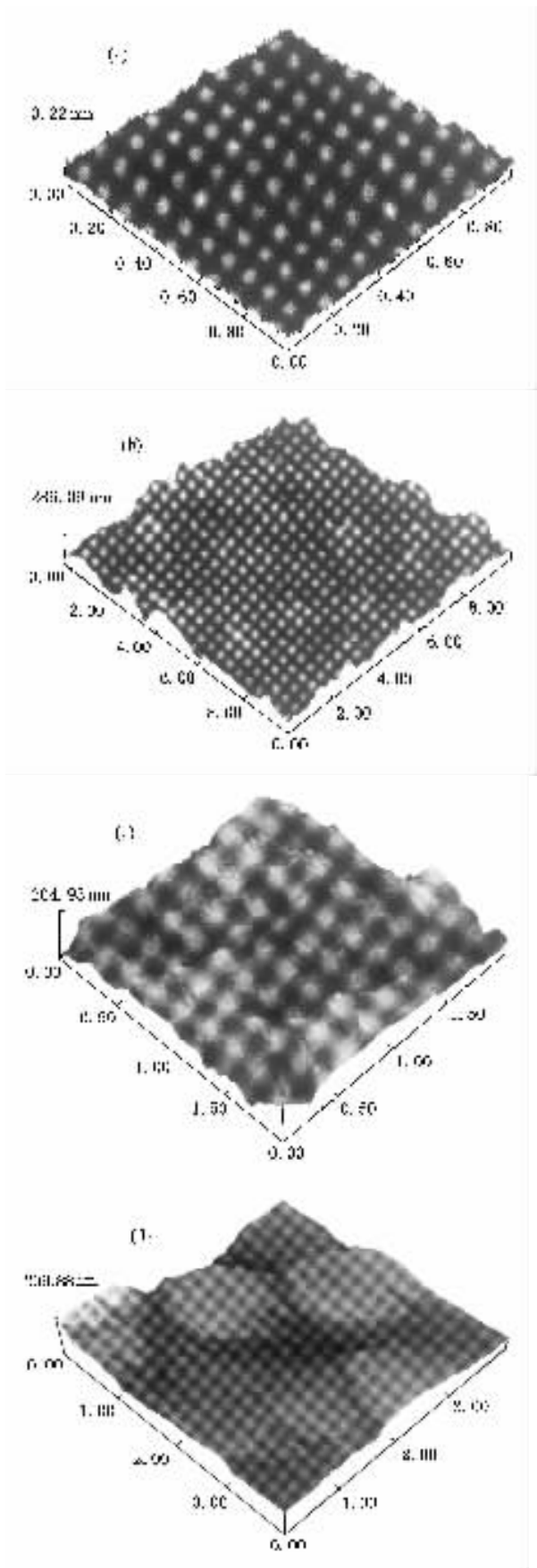


图3 不同温度下沉积的 SiC 薄膜的 AFM 照片 (a)室温 (b)400℃ (c)800℃ (d)1000℃

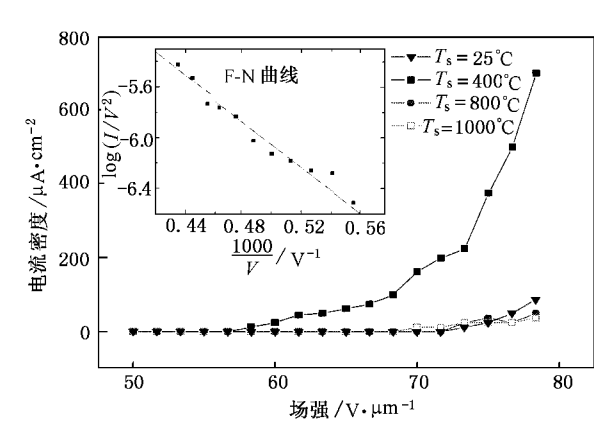


图4 不同温度下制备的 SiC 薄膜场发射的电压电流曲线 内插图为 400℃样品场发射相应的 F-N 曲线

于其表面存在的一些尖端颗粒(图 3(b))导致了样品场发射几何因子的增加,使其表现出了较好的场致电子发射特性.这些尖端颗粒的尺寸分布并不均匀,大的颗粒尺寸可达 500 nm,而小的尖端颗粒只有 20 nm 左右.根据不同温度下制备的 SiC 薄膜的 AFM 分析,室温样品(图 3(a))呈现典型的非晶结构,由于结构疏松以及内部存在的各种缺陷导致样品的导电性能较差,这样的薄膜不利于电子的发射.高温样品(图 3(c)(d))的结晶相结构紧密,晶界空隙少,表面较为规则平整,这样的薄膜结构不利于电子发射几何因子的增强,因而很难获得较大的发射电流.

为了进一步研究薄膜结构对场发射特性的影响,我们在 400℃衬底温度下制备了不同厚度的 SiC 薄膜,并测量了它们的场发射特性.图 5 给出的是在 400℃条件下不同沉积时间制备的 SiC 薄膜的场发射特性曲线.对于生长时间为 1.5 h 的样品,发射的开启场强(发射电流为 $100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$)为 $51\text{ V}/\mu\text{m}$,在 $57\text{ V}/\mu\text{m}$ 的场强作用下,最大发射电流密度为 $750\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$.而生长时间较长的薄膜,开启场强分别为 $63\text{ V}/\mu\text{m}$ (3 h)和 $68\text{ V}/\mu\text{m}$ (4 h).在相同的沉积条件下,薄膜生长时间的长短直接决定薄膜的厚度,可见薄膜的厚度与薄膜的场发射特性有明显的关系. Forrest 等^[13]的研究结果发现,非晶碳薄膜的场发射与薄膜的厚度有密切的联系,认为对于合适厚度的薄膜才能获得较低的场发射开启场强.最近, Poa 等^[14]又提出关于非晶碳薄膜场发射的应力诱导模型,认为薄膜中存在的内应力使薄膜的能带结构和局域态密度发生变化,导致了内场的增强,从而降低了薄膜电子发射的开启场强.我们测量的样品为非晶 SiC 薄膜(在 400℃条件下制备),AFM 分析表明,

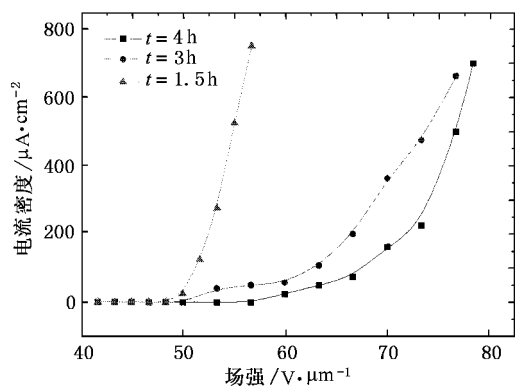


图5 衬底温度为400℃时,不同沉积时间的SiC薄膜的场发射电压电流曲线

其表面分布着尺寸不一的纳米颗粒.对于生长时间较短(1.5 h)的薄膜,由于薄膜较薄,内部存在较大的应力,改变了薄膜内部的能带结构和电子特性,导带中的电子容易被“挤”出来,即增加了内场电子的发射,从而降低了场发射的开启场强.而对于沉积时间较长(3和4 h)的样品,薄膜相对较厚,薄膜内部存在的应力也相对较小,对薄膜内部能带结构的影

响较弱,因此场发射的开启场强较大.

以上分析表明, SiC 薄膜的场发射特性不仅和薄膜的表面形貌有关,与薄膜的厚度、内部结构也有密切的联系.通过调整薄膜的沉积温度,控制生长时间沉积相应结构的薄膜,有可能获得低开启场强、大发射电流密度的 SiC 薄膜场致电子发射材料.

4. 结 论

利用射频溅射法在不同衬底温度条件下制备了 Si 基 SiC 薄膜.在低温下沉积的样品为非晶 SiC 薄膜,在衬底温度为 800℃时,形成 4H-SiC 多晶薄膜;在 1000℃高温下得到的定向性良好的 3C-SiC 薄膜.样品 IR 吸收的主要成分为 Si—C 化学键.低温生长时,薄膜的结构比较疏松.高温沉积条件下得到了表面致密、结晶良好的 4H-SiC 和 3C-SiC 薄膜. SiC 薄膜呈现了良好的场发射特性,发射特性与薄膜的表面形貌、厚度及内部结构有关.在 400℃衬底温度下,溅射时间为 1.5 h 的样品,在 57 V/ μm 的场强作用下,最大发射电流密度为 750 $\mu A/cm^2$.

- [1] Li J M 2000 *Physics* **29** 481 (in Chinese) [李晋闽 2000 物理 **29** 481]
- [2] Yim W M, Stofko E J, Zanzucchi P J *et al* 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 292
- [3] George T, Pike W T, Khan M A *et al* 1995 *J. Electron. Mater.* **24** 241
- [4] Tairov Y M, Tsvetkov V F 1981 *J. Crystal Growth* **52** 146
- [5] Wang Y, Yue R F *et al* 2001 *J. Semiconductors* **22** 599 (in Chinese) [王 燕、岳瑞峰等 2001 半导体学报 **22** 599]
- [6] Wang Y S, Li J M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1329 (in Chinese) [王引书、李晋闽等 2001 物理学报 **50** 1329]
- [7] Zhang H T, Xu C Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 304 (in Chinese) [张洪涛、徐重阳等 2002 物理学报 **51** 304]

- [8] Simao R A, Costa A K, Achete C A *et al* 2000 *Thin Solid Films* **377—378** 490
- [9] Lei Y M, Yu Y H, Cheng L L *et al* 2000 *Mater. Lett.* **43** 215
- [10] Kleps I, Nicolaescu D, Stamatini I *et al* 1999 *Appl. Surf. Sci.* **146** 152
- [11] Gadzuk J W, Plummer E W 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 487
- [12] Groning O, Kuttel O M, Groning P *et al* 1997 *Appl. Phys. Surf. Sci.* **111** 135
- [13] Forrest R D, Burden A P, Silvaa S R P *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3784
- [14] Poa C H, Lacerda R G, Cox D C *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 853

Study of 3C-SiC and 4H-SiC films deposited using RF sputtering method^{*}

Lin Hong-Feng Xie Er-Qing[†] Ma Zi-Wei Zhang Jun Peng Ai-Hua He De-Yan

(School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China)

(Received 18 July 2003 ; revised manuscript received 13 April 2004)

Abstract

SiC films were deposited on Si(111) substrates by radio-frequency (RF) sputtering method. High-resolution x-ray diffraction and infrared (IR) absorption spectroscopy were used to investigate the composition and bonding structures of the SiC films. The analysis indicated that the samples deposited at high temperatures ($> 800^{\circ}\text{C}$) were found to consist of 4H-SiC or 3C-SiC crystallites, while the amorphous films were obtained at lower temperatures. IR spectra suggested that the main absorption property was caused by Si—C bondings. Furthermore, atomic force microscopy was used to examine the surface morphology of the SiC films and the field emission properties of the films were studied.

Keywords : RF sputtering , SiC films , structure , surface morphology , field emission

PACC : 8115 , 8160C , 0785

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60176002).

[†] Corresponding author. E-mail : xieeq@lzu.edu.cn