

文章编号: 1000-324X(2007)04-0720-05

衬底温度对 Si(111) 衬底上 MBE 异质外延 3C-SiC 薄膜的影响

刘金锋¹, 刘忠良¹, 武煜宇¹, 徐彭寿¹, 汤洪高²

(1. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230029; 2. 中国科学技术大学 材料系, 合肥 230026)

摘要: 利用固源分子束外延 (SSMBE) 技术, 在 Si(111) 衬底上异质外延生长 3C-SiC 单晶薄膜, 通过 RHEED、XRD、AFM、XPS 等实验方法研究了衬底温度对薄膜结构、形貌和化学组分的影响. 研究表明, 1000°C 生长的样品具有好的结晶质量和单晶性. 在更高的衬底温度下生长, 会导致大的孔洞形成, 衬底和薄膜间大的热失配使降温过程中薄膜内形成更多位错, 从而使晶体质量变差. 在低衬底温度下生长, 由于偏离理想的化学配比也会导致薄膜的晶体质量降低.

关键词: 碳化硅薄膜; 硅衬底; 固源分子束外延; 衬底温度

中图分类号: O484, TN304 **文献标识码:** A

Effects of Substrate Temperature on Heteroepitaxial Growth of 3C-SiC Thin Films by MBE on Si(111) Substrate

LIU Jin-Feng¹, LIU Zhong-Liang¹, WU Yu-Yu¹, XU Peng-Shou¹, TANG Hong-Gao²

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China; 2. Department of Material Science & Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Single crystalline 3C-SiC thin films were grown on Si(111) at different substrate temperatures by solid source molecular beam epitaxy (SSMBE). Their structure, morphology and chemical component and the influence of the substrate temperature were investigated by reflection high energy electron diffraction (RHEED), X-ray diffraction (XRD), atom force microscope (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that the sample grown at substrate temperature of 1000°C exhibits the best crystalline quality. For higher substrate temperature, there will be more huge voids on sample surfaces, and the large mismatch of thermal expansion coefficient between SiC and Si can cause more dislocation when samples are cooled down to room temperature from high substrate temperature. For lower substrate temperature, the deviation from stoichiometry will occur, which is responsible for the deteriorations of crystalline quality.

Key words SiC thin films; Si substrate; solid source molecular beam epitaxy; substrate temperature

1 引言

SiC 具有高的迁移率、优异的热稳定和化学稳定性, 在高频、大功率、耐高温、耐辐射的电子器件

方面有着巨大的应用潜力^[1,2]. 然而, SiC 单晶价格昂贵. 国内虽已实现了 SiC 单晶材料的生长^[2], 但高质量的 SiC 单晶仍需进口, 大面积衬底还难以得到. 这就促使人们探讨在 Si 衬底上生长 SiC 薄

收稿日期: 2006-08-31, 收到修改稿日期: 2006-11-17

基金项目: 国家自然科学基金 (50572100); 中国科学院知识创新工程

作者简介: 刘金锋 (1981-), 男, 博士研究生. E-mail: liujf@mail.ustc.edu.cn

通讯联系人: 徐彭寿, 研究员. E-mail: psxu@ustc.edu.cn

膜^[3]. 一方面, 大面积的 Si 衬底容易得到, 且成本低廉; 另一方面, Si 衬底上异质外延 SiC 可促使 SiC 与 Si 工艺相结合, 制备出 Si 基器件, 适应大规模集成电路的需要.

目前, SiC 的外延生长大部分是在化学气相沉积 (CVD) 或气源分子束外延 (GSMBE) 设备上实现的. CVD 和 GSMBE 的生长过程中会有大量的氢原子产生, 而氢原子很容易吸附在 SiC 表面, 影响生长过程和外延膜质量. 而且, CVD 和 GSMBE 的生长过程主要由表面反应动力学而不是由热力学控制, 而热力学过程对于 SiC 的某些多型体的形成是至关重要的^[4]. SSMBE 的生长过程主要由热力学控制, 因而较前两种技术具有优势. 此外, SSMBE 所具有的原位反射高能电子衍射 (RHEED) 等监测手段及超高真空环境为精确控制生长和掺杂提供了无与伦比的条件. 而 SSMBE 使用单质固体源, 也有望进一步降低生长温度^[5,6], 减少非故意性掺杂. 利用 SSMBE 生长 SiC 薄膜是近十多年来才发展起来的, 虽然研究小组不多, 但进展非常迅速^[4].

衬底温度是影响 SiC 薄膜结晶质量的重要因素. 然而, 这方面的研究工作大都是利用 CVD^[7,8] 和 GSMBE^[9,10] 方法进行的. Pfennighaus 等人^[11] 利用 SSMBE 在 Si 衬底上生长 SiC, 研究了衬底温度对薄膜质量的影响. 但他们研究的温度范围比较低 (780~900°C), 而我们则在更高的衬底温度 (900~1100°C) 进行 Si 衬底上 SiC 单晶薄膜的外延生长, 并通过反射高能电子衍射 (RHEED)、X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等方法研究了衬底温度对在 Si(111) 表面异质外延生长 3C-SiC 薄膜单晶性和结晶质量的影响.

2 实验

SiC 薄膜样品的外延生长是在本实验室的一台 SSMBE 设备上进行的. Si 和 C 束源分别由两台电子束蒸发器^[12] 提供. 衬底使用 p 型 Si(111), 电阻率约 10Ω·cm. 衬底经过有机溶剂、双氧水硫酸溶液和氢氟酸溶液去除油脂、灰尘、金属离子和氧化层并用高纯氮气吹干后送入真空室.

制备过程采用先碳化后生长的两步法^[13]: 先在 720°C 衬底温度下对清洁的 Si(111) 衬底表面进行碳化, 然后分别在 900、1000 和 1100°C 衬底温度下, 进行 C、Si 共蒸发生长 SiC. 考虑到衬底表

面的 Si 原子较 C 原子更容易被再次蒸发, 生长过程中适当保持蒸发的 Si 相对过量.

生长过程中, 利用 RHEED 对生长过程原位监测. 生长后, 进行 XRD、AFM 和 XPS 等测试. XRD 采用 Cu Kα 线 ($\lambda=0.15418\text{nm}$), 设备为日本玛珂公司的 MXPAHF 型 X 射线衍射仪. AFM 采用轻敲模式, 设备为 Digital instruments Nanoscope 公司的 Dimension TM3100 型原子力显微镜. XPS 采用 Mg 靶 (光子能量 1253.6eV), 设备为 ARUPS10 型光电子能谱仪. 样品在空气中存放, 表面会形成薄的氧化层. 因而在进行 XPS 测试前, 样品经氢氟酸溶液处理以去除表面氧化层.

3 结果和讨论

3.1 RHEED 结果

图 1 是样品的 RHEED 图像. 其中 (A) 是 Si(111) 衬底的 RHEED, 图中可见 (7×7) 重构 (图中用字母 R 指出), 表明衬底表面清洁有序; (B)、(C)、(D) 分别是 900、1000 和 1100°C 生长了 SiC 薄膜后的 RHEED, 与 (A) 相比, 衍射斑点间距变大, 而衍射斑点的排列表明三个衬底温度下均能够得到与衬底取向一致的 3C-SiC(111) 单晶膜. 对于 900°C 生长的样品, RHEED 表现为衍射条纹, 表明样品表面比较平整; 但有较高的漫反射背景, 表明结晶质量不是很好; 此外仍可见弱的 Si 的斑点 (图中用 Si 指出), 表明样品表面存在少量单质 Si. 对于 1000°C 生长的样品, 衍射为叠加在微弱竖直条纹上的斑

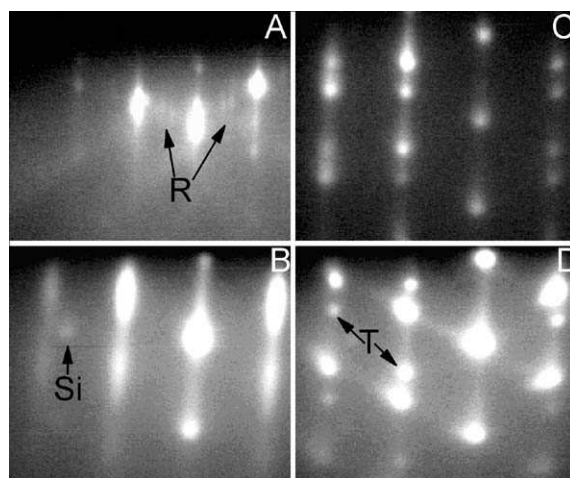


图 1 衬底 (A) 和不同生长温度样品的 RHEED 图 (B)900°C, (C) 1000°C, (D) 1100°C

Fig. 1 RHEED patterns of Si substrate (A) and SiC samples with different substrate temperature: (B) 900°C, (C) 1000°C, (D) 1100°C, respectively

R, T, Si denote the diffraction of reconstruction, twins and Si

点,表明样品表面有些粗糙;斑点呈卵圆形,表明薄膜结晶的质量较好;图中没有 Si 的斑点存在,但有明显的孪晶,而孪晶是 SiC 生长中较为普遍的现象^[4,10]. 对于 1100°C 生长的样品,衍射条纹消失,完全退化为衍射斑点,表明样品表面已经更为粗糙. 衍射斑点不是很规则,表明结晶变差,且有孪晶(图中用字母 T 指出). 从 RHEED 图上可以判断,样品的粗糙度随着衬底温度的升高而增大,结晶质量以 1000°C 生长的样品为最好.

3.2 XRD 结果

图 2 是三个样品的 XRD 图谱,其中插图 of SiC(111) 衍射的摇摆曲线(ω 扫描,取向分布). XRD 中只在 $2\theta = 35.6^\circ$ 左右出现 SiC(111) 的衍射峰,而没有 SiC 的其他衍射峰出现,而 SiC(111) 衍射的摇摆曲线形状对称而宽度较窄,表明 SiC 应是单晶薄膜.

衬底温度为 900、1000、1100°C 的三个样品的 Si(111) 衍射的摇摆曲线半高宽分别为 1.8° 、 1.2° 和 1.9° . 可见,衬底温度 1000°C 的样品摇摆曲线半高宽最小,表明单晶性最好. 再来考察 $\theta \sim 2\theta$ 联动扫描获得的 SiC(111) 衍射峰的半高宽. 衬底温度为 900、1000、1100°C 的三个样品分别对应 0.56° 、 0.50° 和 0.60° 三个值. $\theta \sim 2\theta$ 联动扫描得到的衍射峰的半高宽可以用来表征晶体的结晶质量,特别是可以反映位错缺陷的密度等信息. 结晶质量越好,缺陷密度越小,半高宽也越小. 由此可见,和样品的单晶性情况类似,样品的结晶质量也是以衬底温度 1000°C 的样品为最好,这与从 RHEED 得到的结果一致.

一般而言,衬底温度升高,对薄膜的结晶会更为有利. 然而 RHEED 和 XRD 结果却表明高衬底温度生长的样品晶体质量反而更差. 这可能是 Si

衬底和 SiC 薄膜间大的热膨胀系数失配引起的. 在 SiC/Si 样品从生长时的高温降至室温的过程中,这种热失配将导致 SiC 薄膜形成大量位错,使结晶质量变差. Fatemi 等人^[14]的研究结果与本文结果一致.

此外,考察 SiC(111) 衍射峰的位置,发现: 1000°C 生长的样品 SiC(111) 衍射峰的位置 $2\theta = 35.66^\circ$,非常接近体单晶无应变状态下 SiC(111) 的衍射位置 $2\theta = 35.67^\circ$;而高温生长的样品 SiC(111) 衍射峰的位置为 $2\theta = 35.72^\circ$,与自由无应变样品相比,峰位向高的 2θ 角方向偏移;低温生长的样品 SiC(111) 衍射峰的位置 $2\theta = 35.52^\circ$,峰位则向低的 2θ 角方向偏移. 峰位的偏移表明 SiC(111) 面的晶面间距发生了变化.

衬底温度 1100°C 的样品的 SiC(111) 衍射峰向高角偏移的实验现象也是由热失配造成的. 当温度降低, SiC 晶格的收缩要比 Si 的收缩快,而高温时形成的 SiC 薄膜和 Si 衬底的紧密结合使它们不能自由收缩,降至室温时,除了局部可以通过形成位错释放应力外, SiC 薄膜总体上会受到张应变,这将使 SiC 薄膜的面内晶格拉长,从而导致垂直方向亦即生长方向的晶格缩短,这就是导致 SiC(111) 衍射峰的位置向高角度方向偏移的原因. Masao Uchida 等人^[15]利用 CVD 在 Si(001) 衬底上生长 SiC 也发现 SiC 薄膜中存在张应变,与本实验结果一致.

3.3 AFM 结果

图 3 是由 AFM 得到的三个样品的表面形貌图. 从图中可见,样品表面有许多凹坑或者孔洞. 单个孔洞的尺寸以及孔洞的总面积随着衬底温度的升高而增大,特别是当衬底温度高达 1100°C 时,孔洞的总面积和单个孔洞的尺寸都急剧增大,严重破坏了薄膜的完整性,从而降低了薄膜的单晶性. 这与 J. Pezoldt 等人^[16]的观点一致,也与本文 RHEED 和 XRD 中观察到的现象一致.

事实上,大量文献^[6-8,11,16-19]都报道,由于衬底 Si 原子通过 SiC 薄膜向表面扩散,在 SiC/Si 界面处常常形成大量孔洞. 而 SSMBE 生长 SiC 容易形成这种开口的孔洞^[16], Kanji Yasui 等人^[18]通过 AFM 也观察到了这种开口的孔洞. 孔洞作为一种大的宏观缺陷,严重影响器件电学光学性质;而对集成电路而言,孔洞尺寸已远远大于 p-n 结或其连线,它们的存在无疑是灾难性的. 因而避免孔洞特别是大孔洞的形成已成为 Si 衬底上异质外延生长 SiC 的重要内容^[17,19]. 孔洞的尺寸随着衬底温度的

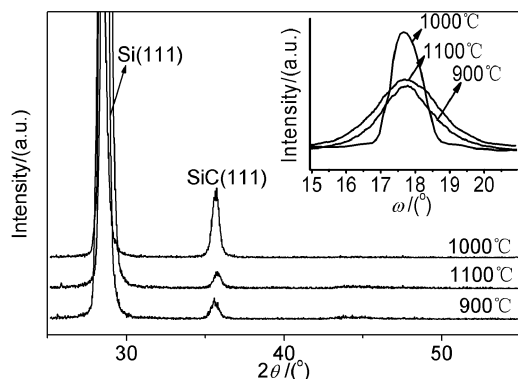


图 2 不同衬底温度样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples with different substrate temperatures

The insert is rocking curves of SiC(111) diffraction

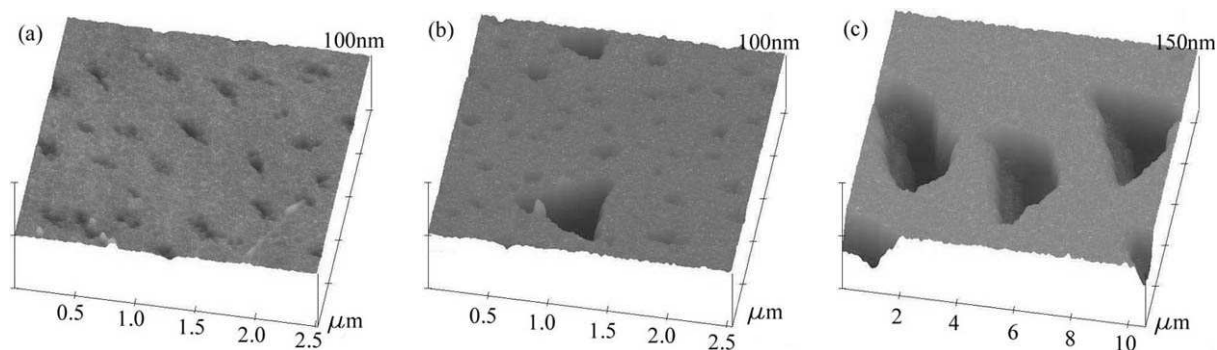


图 3 不同衬底温度样品的 AFM 图

Fig. 3 AFM images of samples with different substrate temperature: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C

升高急剧增大这一特性, 促使人们寻求更低的衬底温度生长 SiC.

3.4 XPS 结果

图 4 是三个样品的 XPS 谱图. 所有的芯能级峰均采用 Voigt 函数进行了拟合. $C1s$ 芯能级拟合得到的两个峰的结合能位置分别为 282.6 和 284.5 eV. 低结合能的拟合峰位置和文献 [20–22] 报道的 SiC 的 $C1s$ 峰位置一致. 该拟合峰随衬底温度升高而变窄, 尤其是当温度从 900°C 升高到 1000°C 时, 半高宽大幅降低, 从 1.67 eV 降低到 1.29 eV. 而从 1000°C 升温到 1100°C 仅仅降低 0.03 eV, 变化很小. 低温生长的样品 $C1s$ 峰较宽, 表明该样品存在化学状态略微不同的 C 元素. 高结合能的拟合峰, 则可能来自部分未完全反应的碳, 也可能来自样品在大气环境下存放或进行 XPS 测试时在真空中吸附的污染碳.

$Si2p$ 芯能级拟合后得到三个峰 P1、P2、P3.

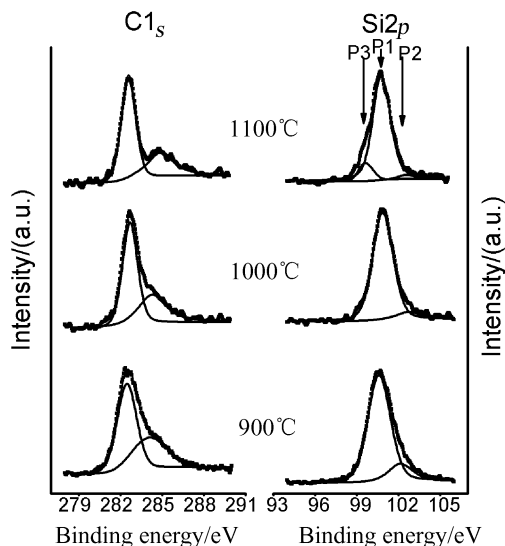
图 4 不同衬底温度样品的 $C1s$ 和 $Si2p$ 芯能级的 XPS 图

Fig. 4 XPS of samples with different substrate temperature

P1 峰结合能位置为 100.6 eV, 与文献 [20–22] 报道的 SiC 的 $Si2p$ 峰位置一致. 随着衬底温度升高, P1 峰的半高宽也逐渐变小. P2 峰结合能位置为 102.3 eV, 可能来源于进行 XPS 实验前样品表面在大气中的部分氧化. 这两个峰在三个样品中都存在. 而对于高温生长样品 (1100°C), 在低能端还出现了一个 P3 峰, 结合能位置为 99.5 eV. 该峰可能来源于单质 Si. 考虑到前面 AFM 图上显示高温生长样品表面为大的孔洞所占据, 可以推测, 正是通过这些孔洞所裸露出来的衬底 Si 造成了 $Si2p$ 芯能级峰中单质 Si 的出现. 而在低温下生长的样品, 由于孔洞较小, $Si2p$ 芯能级峰中单质 Si 的信号不是很明显.

根据拟合结果还可以得到各个 SiC 薄膜样品的 Si/C 摩尔比. 衬底温度 1000 和 1100°C 的两个样品 Si/C 摩尔比分别为 1.01 和 1.02, 都非常接近于 1; 然而 900°C 生长的样品 Si/C 摩尔比为 1.3, Si 原子过量, 偏离了理想的化学配比. Kinam Kim 等人 [9] 通过对折射率的测量也发现了低温生长的 SiC 薄膜富 Si 的情况. 化学配比的偏离, 引起部分原子的配位改变, 从而导致 C 或者 Si 原子的结合能发生微小的变化, 这可能是低温样品的芯能级峰变宽的原因; 同时过量的 Si 原子也会使薄膜的晶格常数变大, 这与 SiC(111) 衍射峰的 2θ 位置向低角度方向偏移的事实相符. 化学配比的偏离会引入大量的缺陷, 这可能是低温生长的样品单晶质量和结晶质量变差的原因.

前面提到, 到达衬底表面的 Si 原子比 C 原子更容易被再次蒸发. 这样在生长 SiC 薄膜时, 如果衬底温度较高, 如 1000 和 1100°C, 即使 Si 束流相对过量, 也能得到理想化学配比的 SiC 薄膜. 但如果衬底温度不是很高, 如 900°C, 不足以将过量的 Si 原子再次蒸发掉, 就会导致 SiC 薄膜中 Si 的过量. 因此要想在低衬底温度下得到理想化学配比

的 SiC 薄膜, 必须优化 Si 和 C 的蒸发速率.

4 结论

利用 SSMBE 技术在 Si(111) 衬底上生长了与衬底取向一致的 3C-SiC 外延膜, 通过 RHEED、XRD、AFM、XPS 等手段研究了衬底温度对薄膜结构、形貌和化学成分的影响. RHEED、XRD 结果表明薄膜的结晶质量和单晶性在衬底温度为 1000°C 时最好. 对于高温生长的样品, SiC 薄膜和 Si 衬底间大的热膨胀系数失配造成更多的位错, 导致结晶质量降低. AFM 结果表明样品表面存在孔洞缺陷, 孔洞的尺寸随着衬底温度的升高急剧增大, 破坏薄膜的完整性, 同时造成薄膜单晶性变差. XPS 结果表明在 900、1000、1100°C 三个衬底温度下均得到了 SiC. 衬底温度为 1000 和 1100°C 的两个样品 Si/C 摩尔比符合化学配比, 而低温生长的样品则偏离了理想的化学配比, 表现为 Si 原子过量. 由此造成大量缺陷, 这可能是低温生长的样品结晶质量和单晶性下降的原因.

致谢 感谢孙治湖老师在 AFM 测试方面给予的帮助.

参考文献

- [1] Davis R F, Kelner G, Shur M, *et al.* *Proc. IEEE*, 1991, **79** (5): 677–701. of Inorganic Materails), 2002, **17** (4): 685–690.
- [2] 陈之战, 肖 兵, 施尔畏, 等 (CHEN Zhi-Zhan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materails), 2002, **17** (4): 685–690.
- [3] Nagasawa H, Yagi K. *Phys. stat. sol. (b)*, 1997, **202**: 335–358.
- [4] Fissel A. *Physics Report*, 2003, **379**: 149–255.
- [5] Cimalla V, Stauden Th, Ecke G, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73** (24): 3542–3544.
- [6] Zekentes K, Papaioannou V, Pecz B, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1995, **157**: 392–399.
- [7] Madapura S, Steckl A J, Loboda M. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (3): 1197–1202.
- [8] Kim Kwang Chul, Park Chan Il, Roh Jae Il, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (5): C383–C389.
- [9] Kim Kinam, Choi Si-Don, Wang K L. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1992, **10** (2): 930–933.
- [10] Chen J, Steckl A J, Loboda M J. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1998, **16** (3): 1305–1308.
- [11] Pfennighaus K, Fissel A, Kaiser U, *et al.* *Mat. Sci. Eng. B*, 1997, **46** (1–3): 164–167.
- [12] 王科范, 刘金锋, 邹崇文, 等. 真空科学与技术学报, 2005, **25**: 75–78.
- [13] 刘金锋, 刘忠良, 王科范, 等. 真空科学与技术学报, 2007, **27** (1): 5–9.
- [14] Fatemi M, Nordquist P E R, *J. Appl. Phys.*, 1987, **61** (5): 1883–1890.
- [15] Masao Uchida, Makoto Kitabatake. *Thin Solid Films*, 1998, **335**: 32–36.
- [16] Attenberger W, Lindner J, Cimalla V, *et al.* *Mat. Sci. Eng. B*, 1999, **61-62**: 544–548.
- [17] Jinschek Jörg, Kaiser U, Richter W. *J. Electron Microscopy*, 2001, **50** (1): 3–8.
- [18] Kanji Yasui, Yuzuru Narita, Toshikazu Inubushi, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2002, **237-239**: 1254–1259.
- [19] Papaioannou V, Möller H, Rapp M, *et al.* *Mat. Sci. Eng. B*, 1999, **61-62**: 539–543.
- [20] Reinke P, Rudmann D, Oelhafen P. *Phys. Rev. B*, 2000, **61** (24): 16967–16971.
- [21] Bittencourt C, De Seta M, Evangelisti F. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1998, **16** (3): 1599–1603.
- [22] Dufour G, Rochet F, Stedile F C, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1997, **56** (7): 4266–4282.