

文章编号: 1000-324X(2005)02-0425-05

## 化学气相沉积 SiC 涂层生长过程分析

刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 曹英斌

(国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室, 长沙 410073)

**摘 要:** 以高纯石墨为沉积基体, MTS 为先驱体原料, 在负压条件下沉积了 CVD SiC 涂层. 利用 SEM 和 XRD 分别对涂层的形貌及晶体结构进行了表征, SiC 涂层表面呈菱柱状, (111) 面为择优取向面. 利用高分辨透射电镜对涂层与基体的界面结构、涂层的显微结构进行了研究, 得出 CVD SiC 涂层生长过程如下: SiC 最初是沿着石墨基体的晶面取向开始生长的; 随后经历一段取向淘汰及调整的过程后, 开始 (111) 晶面的生长.

**关键词:** 化学气相沉积; SiC; 晶体生长; 涂层; HRTEM

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

### 1 引言

SiC 陶瓷由于具有优良的力学性能、耐高温特性和半导体性能等, 因而在高温结构材料和电子材料方面得到了广泛的应用. 化学气相沉积 (CVD) 技术可以在较低的温度下制备出陶瓷材料, 用此技术可生成 SiC 外延膜、均匀致密的多晶厚膜、超微粉末以及晶须等. 因而 CVD SiC 材料在很多领域比如涂层 (薄膜) 材料、航空航天结构材料、微电子领域、核能储备材料等方面具有广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>.

目前, 对于 CVD 制备 SiC 陶瓷主要是集中在电子材料及高温结构材料方面, 许多研究者出于不同的应用目的进行了广泛的研究, 研究的着重点基本上都是集中在制备工艺研究及沉积过程的动力学、热力学分析<sup>[4~8]</sup>, 对于 CVD 过程中 SiC 晶体的生长过程还没有很系统的报道. 本文以高纯石墨为沉积基体, MTS 为先驱体原料, 在负压条件下沉积了 CVD SiC 涂层, 对涂层的形貌及晶体结构进行了表征; 利用高分辨透射电镜对涂层与基体的界面结构、涂层的显微结构进行了研究; 最后, 对 CVD 过程中 SiC 晶体的生长行为进行了论述.

### 2 实验部分

所用的沉积炉为石墨发热体加热的热壁竖式真空反应炉, 反应室尺寸为  $\phi 250\text{mm} \times 600\text{mm}$ . 用 MTS( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) 为先驱体原料,  $\text{H}_2$  用作载气, 通过鼓泡的方式将 MTS 带入反应室中, Ar 用作稀释及保护气体, CVD 设备系统示意图如图 1 所示. 实验中沉积基体为石墨, 其尺

收稿日期: 2004-02-19, 收到修改稿日期: 2004-03-19

基金项目: 国防预研基金 (41312011002)

作者简介: 刘荣军 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: Rongjunliu@163.com

寸为  $35\text{mm} \times 30\text{mm} \times 4\text{mm}$ . 沉积温度为  $1100^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2$  流量为  $300\text{mL/min}$ ,  $\text{Ar}$  流量为  $200\text{mL/min}$ , 沉积时炉压控制在  $3 \sim 5\text{kPa}$ .

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5600LV 型) 和透射电子显微镜 (TEM, CM200 型) 观察沉积涂层的微观形貌及结构. 用 X 射线衍射分析仪 (XRD, SIEMENS D500 型) 测定涂层的晶体结构.

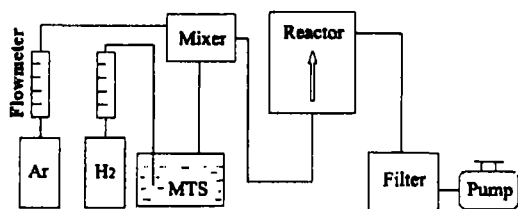


图 1 CVD 设备系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CVD system

出菱柱状的外形特征, 这种外形显露可推断出晶体的择优取向面是 (111). 图 3 为该涂层的 XRD 图谱, 涂层全部由立方结构的  $\beta\text{-SiC}$  组成; 很明显可以看到, (111) 晶面的衍射峰强度非常高, 为择优取向面; 另外, 衍射图谱上还有 (200)、(220)、(311) 及 (222) 面的衍射峰. 图 4 是  $\text{SiC}$  涂层的透射电镜显微照片 (图中箭头所指方向为  $\text{SiC}$  涂层的生长方向), 从照片可见  $\text{SiC}$  呈微柱状生长, 晶粒大小为  $40\text{nm}$  左右.



图 2 CVD  $\text{SiC}$  涂层表面形貌

Fig. 2 SEM micrograph of CVD  $\text{SiC}$  coatings

### 3 结果和讨论

#### 3.1 涂层显微结构及晶体结构分析

利用负压 CVD 工艺很容易制备出多晶  $\text{SiC}$  涂层, 关于工艺参数对  $\text{SiC}$  涂层质量影响的前期研究已有报道<sup>[9]</sup>, 这里不再重复. 图 2 为在  $1100^\circ\text{C}$ 、负压条件下制备的  $\text{SiC}$  涂层表面形貌照片. 从图中可以看出,

$\text{SiC}$  多晶体生长得非常完整, 涂层颗粒呈现出菱柱状的外形特征, 这种外形显露可推断出晶体的择优取向面是 (111). 图 3 为该涂层的 XRD 图谱, 涂层全部由立方结构的  $\beta\text{-SiC}$  组成; 很明显可以看到, (111) 晶面的衍射峰强度非常高, 为择优取向面; 另外, 衍射图谱上还有 (200)、(220)、(311) 及 (222) 面的衍射峰. 图 4 是  $\text{SiC}$  涂层的透射电镜显微照片 (图中箭头所指方向为  $\text{SiC}$  涂层的生长方向), 从照片可见  $\text{SiC}$  呈微柱状生长, 晶粒大小为  $40\text{nm}$  左右.

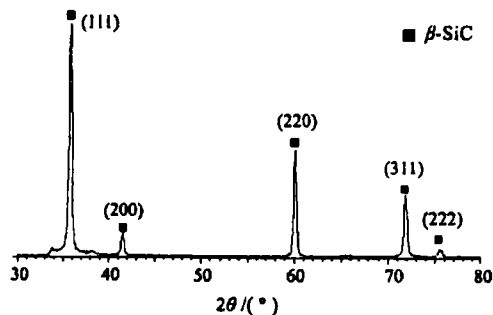


图 3 CVD  $\text{SiC}$  涂层 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of CVD  $\text{SiC}$  coatings

#### 3.2 $\text{SiC}$ 涂层 HRTEM 分析

透射电子显微镜的工作方式是使被加速的电子束穿过厚度非常薄的样品, 并在这一过程中与分析样品中的原子点阵发生相互作用, 从而可以产生有关薄膜结构和成分的信息. 高分辨率透射电子显微术可以重现引起电子衍射的晶体点阵的周期场, 这对分析晶体生长过程是非常有利的, 所以利用 HRTEM 对涂层和基体的界面形态、涂层的晶体结构进行研究, 从这些信息中获取  $\text{SiC}$  晶体生长的特征是可行的.

图 5 是制备的  $\text{SiC}$  涂层和石墨基体的截面高分辨率透射电镜照片, 左上部分为石墨晶格的点阵相, 晶面间距为  $0.34\text{nm}$ , 为六方石墨的 (002) 晶面. 右下部分为  $\text{SiC}$  晶体的点阵图, 该点阵图非常完整, 为一维结构, 说明只有一个取向存在, 该晶面间距为  $0.218\text{nm}$ , 属于

$\beta$ -SiC(200) 晶面. 在 SiC 和石墨基体之间存在一个厚度为 2nm 左右的界面区, 在界面区内同时存在 SiC 和石墨的点阵相, 可见在 CVD 过程中 SiC 晶粒能渗透到基体中去. 在石墨基体上沉积 SiC 属于异质生长, 由截面图可知,  $\beta$ -SiC 最初是沿着基体的取向开始生长的.

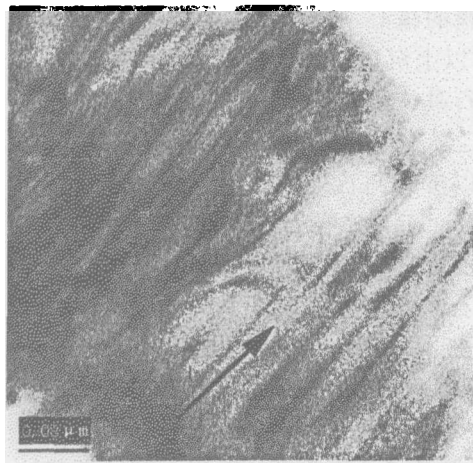


图 4 SiC 涂层透射电镜显微照片  
Fig. 4 TEM image of SiC coatings

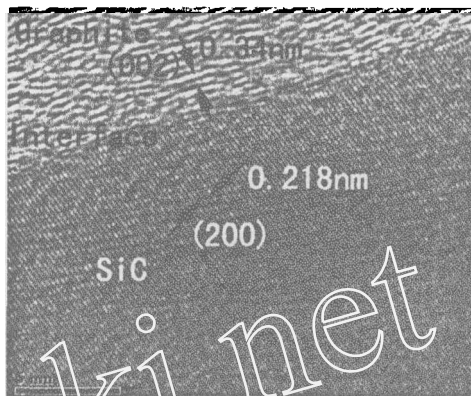


图 5 SiC 和石墨基体 HRTEM 照片  
Fig. 5 HRTEM image of SiC coatings on graphite substrate

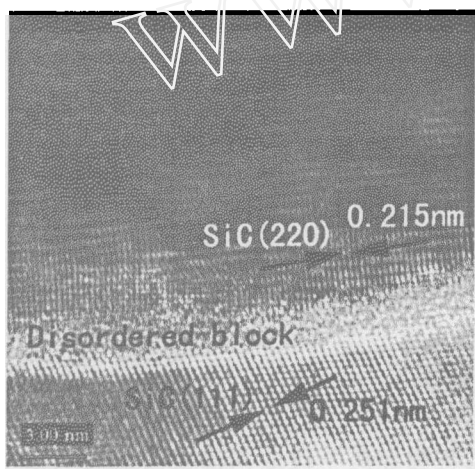


图 6 SiC(111) 和 (200)HRTEM 照片  
Fig. 6 HRTEM image of SiC coatings

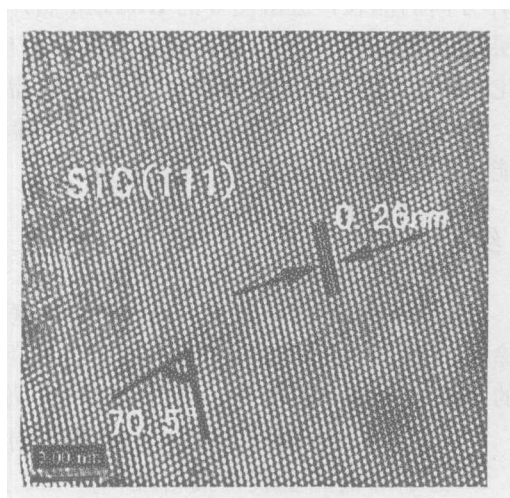


图 7 SiC(111)HRTEM 照片  
Fig. 7 HRTEM image of SiC (111) plane

图 6 为  $\beta$ -SiC 多晶涂层的高分辨率照片, 照片中上半部分晶面间距为 0.215nm(与图 5 中的 0.218nm 存在一些差异, 属于测量误差范围内), 属于  $\beta$ -SiC(200) 晶面; 照片下半部分晶面间距为 2.51nm, 属于  $\beta$ -SiC(111) 晶面, 这些 (111) 晶面呈一维结构; 在 (111) 晶面网格和 (200) 晶面网格之间存在厚度约为 2nm 左右的混乱排布区, 在该区域无晶格条纹出现, 出现了大约 10 个原子层的排布错乱. 这可能是在 SiC 的生长过程中, 当 SiC 晶粒由 (200) 面取向转到 (111) 面取向生长时, 由于晶格失配而导致的.

图 7 为 CVD SiC 涂层的二维网络结构晶格相片, 晶面间距均为 0.26nm, 晶面夹角为 70.5°, 是典型的  $\beta$ -SiC(111) 面晶格相, 从图中可以看到, 这些晶面排布非常完美, 无位错、

孪晶及其它生长缺陷存在,说明在该制备工艺条件下制备的 SiC 涂层非常完整、致密.

### 3.3 SiC 涂层生长过程分析

化学气相沉积是一种原子(分子)尺度上的生长过程,通常要包括以下生长过程<sup>[10]</sup>: (1) 气态原子(分子)扩散到基体的表面开始形核; (2) 形核的核心不断合并外来原子(分子)开始了晶粒的长大过程. CVD SiC 晶体的生长过程具有以上沉积过程的普遍性,但同时还受其自身的结构及工艺因素等方面的影响,所以必须进行具体的研究.

综合 3.2 节 HRTEM 的分析结果,可以看到, SiC 最初是沿着石墨基体的晶面取向开始生长的,从两者之间的界面状态来看, SiC 粒子可以渗透到石墨中开始形核并进一步长大. 一般认为<sup>[4,11]</sup>,由 MTS 沉积 SiC 可分为以下几步: (1) MTS 气相反应生成含 Si 和含 C 的中间态反应物; (2) 中间态反应物扩散到沉积基体表面; (3) 含 Si 和含 C 的中间态反应物通过表面反应生成 SiC 粒子沉积在基体表面. 由于石墨基体含有微孔,所以 SiC 的沉积可以在其内部进行,即存在一个化学气相渗透的过程,因此, SiC 在最初生长时可以渗透到石墨基体中去,并且按照石墨的取向开始生长,所以 SiC 晶体最初的择优生长面是 (200) 晶面. 一般来说,表面能最小的晶面都是原子的密度大、米勒指数简单的晶面,  $\beta$ -SiC 属于面心立方晶系, (111) 面是最密堆积面,该面堆积可以获得最低的表面能. 所以,经过最开始的沉积过程之后, SiC 晶粒的生长将会经历一段取向淘汰及调整的过程,形成择优取向为 [111] 方向的晶粒,这由图 6 的 HRTEM 照片可以明显得出, SiC(200) 经过一个大约 10 个原子层的调整之后,开始 (111) 菱柱状晶面的生长,这从涂层最终的表面形貌很容易得出这个结论,而且,从 XRD 图谱也说明了 (111) 晶面是 SiC 涂层的择优取向面.

总之, SiC 涂层的沉积过程由几个步骤完成,先是按基体的取向生长,然后在逐步调整到能量最低的状态开始进一步的生长.

## 4 结论

以高纯石墨为沉积基体, MTS 为先驱体原料,在负压条件下沉积了 CVD SiC 涂层,对涂层的形貌及晶体结构进行了表征,利用高分辨透射电镜对涂层与基体的界面结构、涂层的显微结构进行了研究,得出 CVD SiC 涂层生长过程如下:

1. SiC 最初是沿着石墨基体的晶面取向开始生长的.
2. 为了降低能量获得最密堆积, SiC 晶粒的生长将会经历一段取向淘汰及调整的过程,开始 (111) 菱柱状晶面的生长.

## 参考文献

- [1] Kazuo Minato, Kousaku Fukuda. *Journal of materials science*, 1988, **23**: 699-706.
- [2] Goela J S, Taylor R L. *Applied physics letters*, 1994, **64**: 131-133.
- [3] 张洪涛,徐重阳,邹雪城,等 (ZHANG Hong-Tao, et al). 物理学报 (ACTA Physics Sinica), 2002, **51**(2): 304-308.
- [4] 肖 鹏,徐永东,黄伯云 (XIAO Peng, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17**(4): 877-880.
- [5] Byung Jin Chou, Dair Yong kim. *Journal of materials science letters*, 1991, **10**: 860-862.
- [6] Dong-Joo Kim, Doo-Jin Choi. *Thin solid films*, 1995, **266**: 192-197.
- [7] Ching C Chiu, Seshu B Desu. *Journal of materials research*, 1993, **8**(10): 2617-2626.
- [8] Zhang Weigang G, Klaus J Huttinger. *Chemical vapor deposition*, 2001, **7**(4): 167-172.

- [9] 刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 等 (LIU Rong-Jun, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31**(11): 1107-1111.
- [10] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用, 第 1 版. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 91-95.
- [11] Besmann Theosore M, Sheldon Brian W, Moss Thomas S, *et al.* *Journal of American ceramic society*, 1992, **75**(10): 2899-2903.

## Growth Characteristics of Chemical Vapor Deposited SiC Coatings

LIU Rong-Jun, ZHANG Chang-Rui, ZHOU Xin-Gui, CAO Ying-Bin

(Key Laboratory of National Defense Technology, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The coatings of  $\beta$ -SiC were prepared from the methyltrichlorosilane (MTS) by low-pressure chemical vapor deposition on graphite substrates. The as deposited coatings were characterized by SEM and XRD. The results of SEM and XRD analyses indicate that the surface morphology of the CVD SiC coating shows pyramid structure with (111) plane preferred orientation. HRTEM was used to investigate the microstructures of the coatings and the interface between the coatings and graphite substrate. The results show that SiC crystal grows according to the preferred orientation of the substrate at the beginning of the deposition, and then the crystal adjusts the growth to (111) plane.

**Key words** chemical vapor deposition; SiC; crystal growth; coatings; HRTEM