

文章编号: 1000-324X(2008)02-0238-05

铝掺杂 6H-SiC 晶体拉曼光谱的温度特性研究

李祥彪^{1,2}, 施尔畏¹, 陈之战¹, 肖 兵¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用物理气相传输法生长了 Al 掺杂和非掺杂的 6H-SiC 晶体, 测量了从室温到 400°C 的拉曼光谱. 由于晶体的热膨胀作用及光声子散射过程中的衰减, 导致两种样品的拉曼谱峰均向低波数移动, 并且发生展宽. 随着温度升高, Al 掺杂样品中的等离子体激发增加, 使得样品中自由载流子浓度增大, 由于纵向声子与等离子体激发和自由载流子之间存在很强的耦合交互作用, 导致 Al 掺杂样品的 A_1 模强度显著降低而非掺杂样品几乎不变. 通过拉曼光谱与霍耳效应测量, 从理论和实验上分析了 Al 在高温下的激活行为及对自由载流子的贡献.

关 键 词: 碳化硅单晶; 变温拉曼光谱; 掺杂; 自由载流子

中图分类号: O782 **文献标识码:** A

Temperature-dependent Raman Property of Al-doped 6H-SiC Crystals

LI Xiang-Biao^{1,2}, SHI Er-Wei¹, CHEN Zhi-Zhan¹, XIAO Bing¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Al-doped and un-doped 6H-SiC crystals were grown by physical vapor transport (PVT) method. Raman spectra were measured from room temperature to 400°C. The Raman frequencies were shifted to lower wavenumber and Raman peaks were broadened with increasing temperature for both samples due to thermal expansion and optical phonons decay. Free carrier concentration in Al-doped sample was increased with increasing temperature due to increasing of the plasma concentration, which correspondingly enhanced more strong coupling interactions among LO phonons, plasma, and free carriers. Therefore, the intensity of A_1 (LO) mode for Al-doped sample decreased obviously and maintained unchangeable for un-doped sample. The Al activation behavior and its contribution to free carriers in high temperatures were analyzed theoretically and demonstrated experimentally.

Key words: SiC crystals; high temperature Raman spectra; doping; free carrier

1 引言

碳化硅 (SiC) 作为第三代半导体材料, 具有宽带隙、高热导率、大临界击穿电场及高电子饱和漂移速度等优点, 使之成为在高温、高辐射、耐腐蚀等特殊环境中工作的高频大功率器件和微电子及光电子器件的理想材料^[1]. 制备微电子器件需要晶体具有高的 p 型或 n 型掺杂浓度, 可以通过掺杂实现. 不同材料中掺杂离子的激活行为有不同的温

度特性, 如硅 (Si) 和砷化镓 (GaAs) 半导体中掺杂离子在室温下即可完全离子化, 但 SiC 材料却要在较高的温度下才能离子化. N 是引入施主态的最常用掺杂物质, 它在 4H-SiC 中的活化能约为 50 和 100meV, 在 6H-SiC 中约为 85、137 和 143meV. p 型掺杂物的活化能更高, 如 Al 的活化能约为 200meV, 而处于浅能态的 B 的活化能高达 300meV^[2]. 因此必须测量样品在较高温度的行为才能研究 SiC

收稿日期: 2007-03-29, 收到修改稿日期: 2007-05-12

基金项目: 国家 863 计划项目 (2006AA03A146); 国防科工委基金; 上海市自然科学基金 (06ZR14096)

作者简介: 李祥彪 (1974-), 男, 博士研究生. E-mail: shlxb@mail.sic.ac.cn 通讯联系人: 陈之战. E-mail: zzchen@mail.sic.ac.cn

晶体的拉曼 (Raman) 特性和电子特性. 通常 Raman 光谱被用来确定 SiC 的晶型^[3,4]、研究微结构^[5-9]以及表征晶体结晶质量. 通过 Raman 光谱, 分析材料在热处理后声子线宽变化及频率移动用来研究取代掺杂、结构缺陷、晶格恢复等不和谐交互作用对晶格振动的影响^[10]. 通过分析变温 Raman 光谱的线宽和频率变化可以了解材料的温度特性. 尽管这方面的工作已经很多^[11-15], 但是甚少涉及 SiC 晶体, 尤其是掺杂的影响. 本工作原位测量了 Al 掺杂和非掺杂 6H-SiC 晶体的变温 Raman 光谱和导电特性, 分析了其产生变化的物理机制.

2 实验

采用物理气相传输法 (PVT) 生长 Al 掺杂和非掺杂的 6H-SiC 单晶. 两种晶体的生长条件和参数完全相同, 在生长 Al 掺杂晶体时在原料中加入了适当比例的碳化铝作为 Al 掺杂源, 晶体生长工艺参数见文献 [16]. 生长出的晶锭经切割、研磨、抛光而得到测试样品. 室温到 400°C 的变温 Raman 光谱由雷尼绍拉曼光谱仪 (inVia) 原位测量得到, 选择晶体的 (0001) 面作为 Raman 光谱测量面, 测量

温度间隔为 50°C. Raman 光谱的激发光源采用氩离子激光器, 激发波长为 514.5nm, 光谱分辨率约为 1cm^{-1} , 样品上入射光斑点尺寸约为 1mm^2 . 在生长晶体上切割出 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ 的小晶片, 采用溅射法在小晶片四角依次镀上 Ni/Ti/Au 作为电极材料, 氩气气氛下 950°C 退火 5min 获得良好的欧姆接触. 采用范德堡法, 利用霍耳效应测量系统 (LakeShore) 测试样品的载流子浓度, 测试温度从室温到 480°C、磁场为 1.0T.

3 结果和讨论

图 1 为两种样品的变温一级 Raman 谱. 6H-SiC 属于 Raman 活性的 A_1 、 E_1 和 E_2 光学模清晰可辨. 随着温度升高, Raman 峰的线宽、频率移动以及 A_1 的模强度发生了明显变化. 由于 E_1 峰自身的软化展宽, 加之距离 E_2 高频模太近, E_1 模随温度升高而逐渐消失.

由于晶体发生热膨胀以及光声子在分裂成两个或三个具有更低能量的声子衰减过程, A_1 、 E_1 和 E_2 模频率随温度升高向低频方向移动 (图 2). 随着

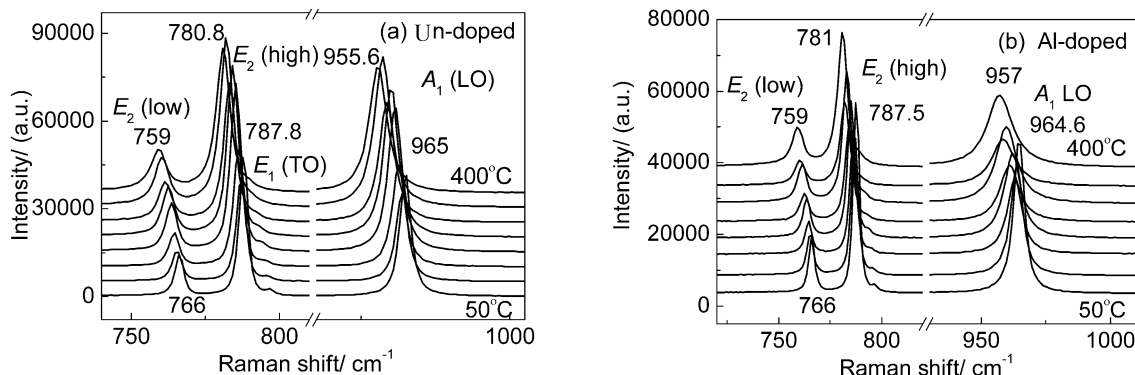


图 1 Al 掺杂与非掺杂 6H-SiC 晶体的变温一级拉曼光谱, 测量温度间隔 50°C

Fig. 1 First-order Raman spectra of Al-doped and un-doped 6H-SiC recorded from 50°C to 400°C

The measurement temperature interval was 50°C

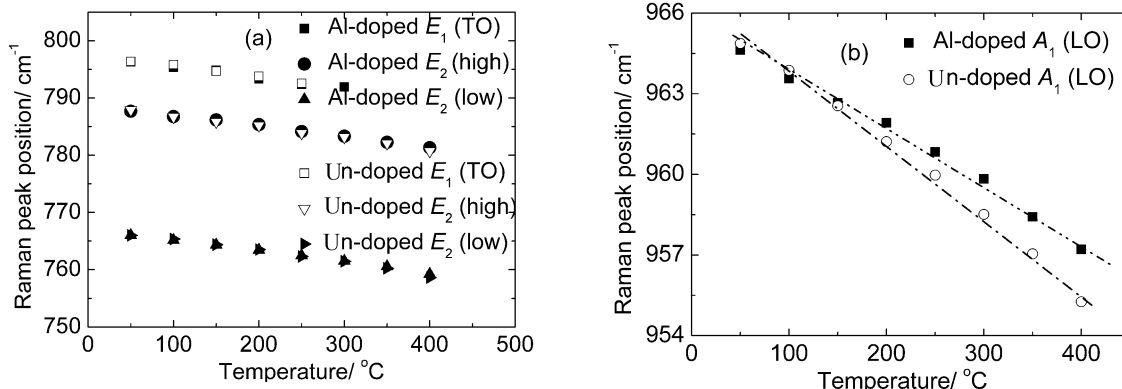


图 2 Al 掺杂与非掺杂样品的拉曼峰随温度的变化

Fig. 2 Change of Raman peaks of Al-doped and un-doped 6H-SiC with temperature

温度的升高, 非掺杂样品的 A_1 模比 Al 掺杂样品的 A_1 模向低波数方向移动更多波数(图 2(b)). 两种样品的 E_1 横向光学模与 E_2 (高频、低频)模随温度变化而移动的规律几乎相同(图 2(a)), 即 Al 掺杂不影响 E_1 与 E_2 模的变化, 但对 A_1 横向光学模的影响却较大.

晶格振动随温度升高而加剧, 即晶体中原子能量分布满足麦克斯韦-玻尔兹曼统计, 这种情况等价于原子处于较高能量的几率随着温度的升高而增大, 发生 Raman 散射后辐射能量降低, 从而影响晶体中的声子和光子性质. Raman 位移与入射光的频率无关, 只与分子振动或转动频率有关. 光学模是描述原胞内原子的相对运动, 温度升高, 晶格振动加剧导致原子相对运动加剧, 而原子之间及晶胞之间的相互作用减弱, 所有的 Raman 光学模都会向低波数方向移动. Al 掺入后通常取代 Si 位置, 而 Al 原子比 Si 原子大, 所以对于沿纵向振动的 A_1 光学模, 较短的 Al-C 键振动比较长的 Si-C 键弱些, 原子相对运动较小, 所以非掺的样品 A_1 模反而比 Al 掺杂的 A_1 模受温度影响更明显. 声学模是描述原胞内原子质心的运动, 即把晶格

看成类似刚体, 质心来回振动, 受温度影响没有光学模那样明显. 图 3 给出了不同温度下掺杂和非掺杂 Al 样品的平面声学模, 很显然, 温度升高和 Al 的掺入对平面声学模没有明显的影响.

图 4 为 Al 掺杂与非掺杂样品的 Raman 峰线宽随温度的变化关系. 随温度升高, 三种 Raman 模的线宽均增大, 两种样品的 E_2 模随温度变化几乎相同(图 4(b)), 但是 Al 掺杂对 E_1 模和 A_1 模的影响却不同(图 4(a)). Raman 峰线宽决定于光学声子在晶体中的寿命. 温度升高, Raman 峰变宽, 表明光声子寿命降低. 假定光声子的寿命决定于它衰减成两个纵向声子的过程, 这两个纵向声子各具光声子一半能量. 则 Raman 峰线宽 W 与温度的关系可以根据^[17]式(1)得到.

$$W(T) = W(0)[1 + 2/(e^x - 1)] \quad (1)$$

其中 $W(0)$ 表示温度为 0K 时的线宽, $x = \hbar\omega/kT$, $\hbar\omega$ 表示特定频率下光学模的能量. 根据式(1), $W(0)$ 作为拟合参数, 分别对 A_1 、 E_1 和 E_2 模进行拟合获得对应的 $W(0)$ 值(表 1). 可以看出, 对于 E_2 模两种样品的数值非常接近, E_1 模数值

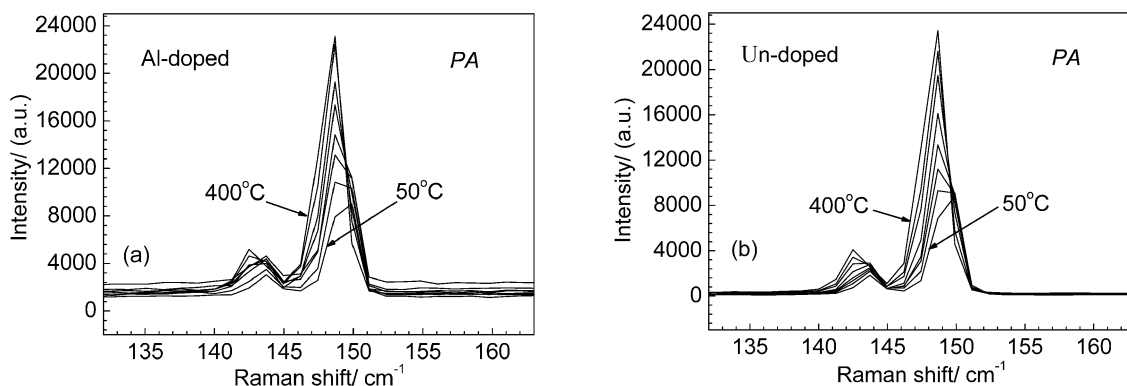


图 3 Al 掺杂与非掺杂样品拉曼光谱的平面声学模随温度的变化

Fig. 3 Temperature dependences of planar acoustic mode of Al-doped and un-doped 6H-SiC

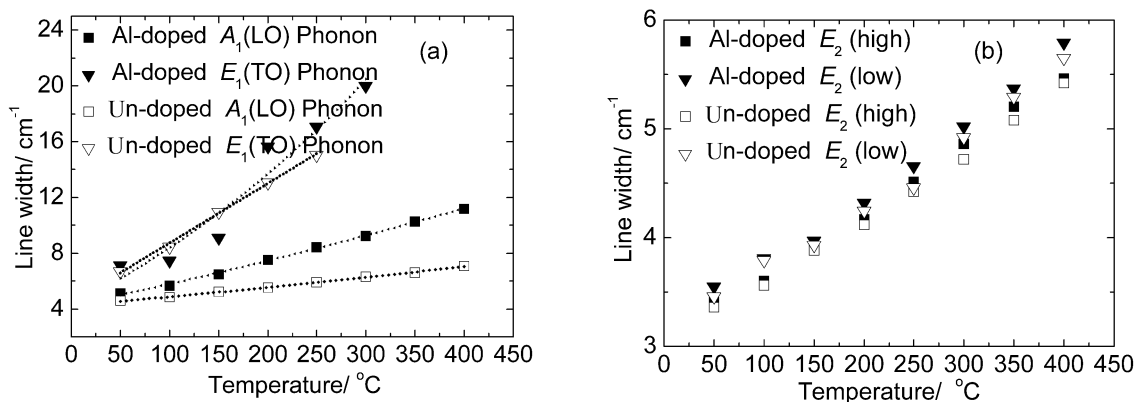


图 4 Al 掺杂与非掺杂样品的拉曼峰线宽随温度的变化

Fig. 4 Temperature dependences of the linewidths of Raman peaks of Al-doped and un-doped 6H-SiC

差别最大, 这与我们测试的温度范围内实验值相符合 (图 4).

图 5 给出两种样品 A_1 纵向光学模强度随温度的变化. Al 掺杂样品的 A_1 模强度随温度升高而降低, 但非掺杂样品的 A_1 模强度几乎不变. 从 Raman 散射可以获得纵向光学声子与激发态自由离子的耦合振动模. 其谱线特征与自由载流子浓度和载流子运动衰减密切相关. 在极性半导体中, 激发的自由载流子通过其宏观电场形成纵向声子 - 等离子体结合模而与纵向声子交互作用^[18], 所以 Raman 光谱的纵向声学模线对样品中的自由载流子浓度变化敏感, 自由载流子浓度增大, 其与纵向声子的耦合交互作用增强、纵向声学模强度降低^[16,19].

图 6(a) 为 Al 掺杂与非掺杂 6H-SiC 晶体的自由载流子浓度随温度的变化关系. 对 Al 掺杂样品, 从室温到 200°C 范围内, 自由载流子浓度先增大后降低, 在 160°C 附近达到最大值, 温度超过 200°C 以后自由载流子浓度随温度升高呈指数增长. 对于非掺杂样品, 随温度升高自由载流子浓度仅有稍微的线性增长. 根据自由载流子浓度方程

$$n = n_0 \exp(-E_a / \kappa T) \quad (2)$$

n_0 指温度为 0K 时样品中的自由载流子浓度, E_a 为掺杂物的离子化能量, κ 为玻尔兹曼常数. 根据测量结果可以得到 $\ln(n) \sim 1/T$ 关系 (图 6(b)), 计算出 Al 在样品中的离子化能量约为 202.4meV, 与理论值相符合^[2].

表 1 掺 Al 与非掺样品不同拉曼模对应 $W(0)$ 拟合值 (拉曼位移对应于 20°C 数值)

Table 1 Fit values of $W(0)$ of each Raman mode for Al-doped and un-doped samples

	$E_2(\text{low})$		$E_2(\text{high})$		E_1		A_1	
	$W(0)$	Raman shift	$W(0)$	Raman shift	$W(0)$	Raman shift	$W(0)$	Raman shift
	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹
Al-doped	3.33±0.2	766.45	3.12±0.2	788.11	4.25±0.2	796.60	4.23±0.2	965.12
Un-doped	3.29±0.2	766.49	3.12±0.2	788.14	4.46±0.2	796.71	4.24±0.2	965.28

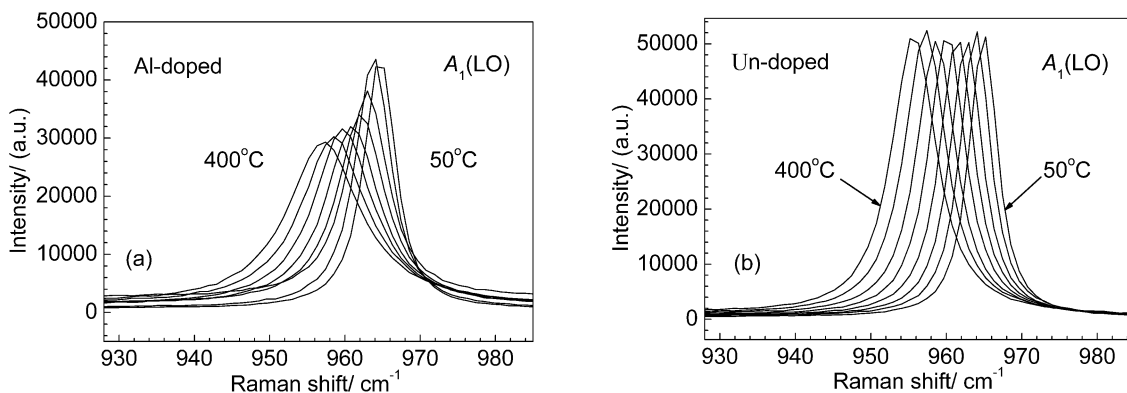


图 5 Al 掺杂与非掺杂样品拉曼光谱的 A_1 纵向光学模强度随温度的变化

Fig. 5 Intensity changes of $A_1(\text{LO})$ mode of Al-doped and un-doped 6H-SiC at different temperatures

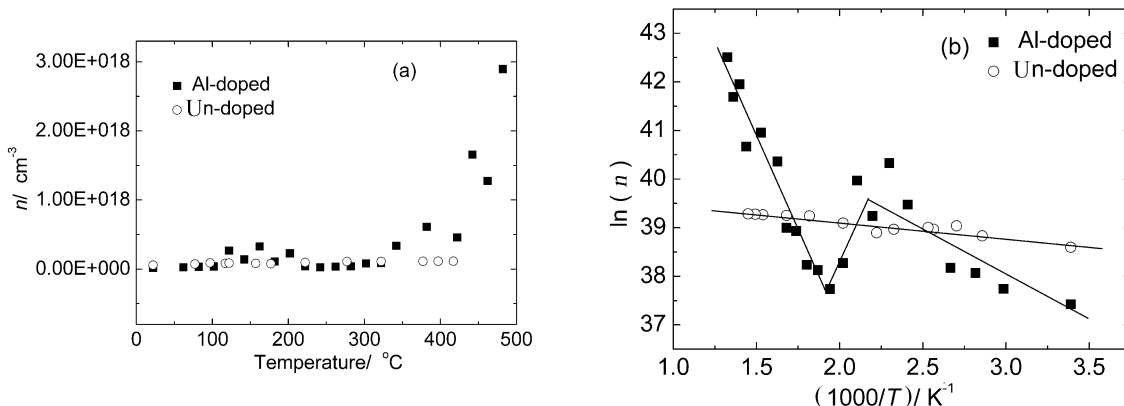


图 6 Al 掺杂与非掺杂样品自由载流子浓度随温度的变化

Fig. 6 Temperature dependences of the carrier density of Al-doped and un-doped 6H-SiC

生长过程中掺杂 Al 样品与离子注入 Al 样品的自由载流子浓度的温度特性是不同的. Perjeru^[20]等人也观察到注入 Al 离子样品在 400 和 600°C 退火后自由载流子浓度降低的现象, 作者认为主要是由于不同温度退火导致样品中不同能态的缺陷被消除引起的. 相对于 Al 离子注入样品, Al 掺杂样品具有更好的结晶特性, 因而其缺陷浓度较低. 温度升高导致更多的 Al 原子被离子化, 晶体中自由载流子浓度增加; 在 160~200°C 范围内的微弱降低主要是由于自由电子与空穴的相对运动加剧, 导致两种载流子极易结合形成受束缚的电子-空穴对, 同时有较多的电子空穴相互俘获结合而湮灭; 但是随着温度继续升高, 载流子挣脱束缚的能力将增强, 更多的载流子不受束缚而互相远离, 晶体中的自由载流子浓度急剧增加.

4 结论

从频率移动、谱线宽和纵向光学模分析了 Al 掺杂和非掺杂 6H-SiC 晶体的变温 Raman 特性. 所有的 Raman 峰均随温度升高向低波数移动, 由于原子尺寸效应, Al 的掺入对纵向光学模的移动产生阻碍作用. Al 掺杂与非掺杂样品中自由载流子浓度随温度升高具有不同的变化规律. 自由载流子浓度主要受掺杂原子的离子化程度影响, 不同温度下电子-空穴对的形成与分离使得材料中载流子浓度发生明显的变化.

致谢 感谢雷尼绍(上海)贸易有限公司张衍亮博士提供的变温 Raman 光谱的测试.

参考文献

[1] Barrett D L, Seidensticker R G, Gaida W, *et al.* *J. Crystal*

Growth, 1991, **109** (1-4): 17-23.

- [2] Gerald W M Rutsch. University of Pittsburgh: doctor's thesis. 1998.
- [3] Burton J C, Sun L, Long F H, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1999, **59** (11): 7282-7284.
- [4] 韩荣江, 王继扬, 徐现刚, 等. 人工晶体学报, 2004, **33** (6): 877-881.
- [5] Feldman D W, Parker James H, Jr, Choyke W J, *et al.* *Phys. Rev.*, 1968, **170** (3): 698-704.
- [6] Widulle F, Ruf T, Buresch O, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82** (15): 3089-3092.
- [7] Harima Hiroshi. *Microelectronic Engineering*, 2006, **83** (1): 126-129.
- [8] Nakashima S, Kisoda K, Gauthier J P. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75** (10): 5354-5360.
- [9] Nakashima S, Tahara K. *Phys. Rev. B*, 1989, **40** (9): 6339-6344.
- [10] Burns G, Dacol F H, Wie C R, *et al.* *Solid State Commun.*, 1987, **62** (7): 449-454.
- [11] Balkanski M, Wallis R F, Haro E. *Phys. Rev. B*, 1983, **28** (4): 1928-1934.
- [12] Nakashima S, Mitani T, Senzaki J, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (12): 123507 (1-8).
- [13] Yurtseven H, Karacali H. *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, **64** (1): 771-777.
- [14] Huang Xinming, Wu Kehui, Chen Mingwei, *et al.* *Mater. Sci. in Semiconductor Processing*, 2006, **9** (1): 257-260.
- [15] Kazan M, Zgheib Ch, Moussaed E, *et al.* *Diamond & Related Materials*, 2006, **15** (3): 1169-1174.
- [16] Li Xiang-Biao, Shi Er-Wei, Chen Zhi-Zhan, *et al.* *Diamond & Related Materials*, 2007, **16** (3): 654-657.
- [17] Olego Diego, Cardona Manuel. *Phys. Rev. B*, 1982, **25** (6): 3889-3896.
- [18] Klein M V, Ganguly B N, Colwell P J. *Phys. Rev. B*, 1972, **6** (6): 2380-2388.
- [19] Nakashima S, Harima H. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1997, **162** (1): 39-64.
- [20] Ballandovich V S. *Semiconductors*, 1999, **33** (11): 1188-1192.