

N-B-Al 共掺荧光 4H-SiC 施主受主对发光性能研究

卓世异, 刘 熙, 高 攀, 严成锋, 施尔畏

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 施主受主共掺杂的荧光 4H-SiC 可以通过复合发出可见光, 影响其发光性能的一个重要因素是施主-受主掺杂的浓度。本研究通过 PVT 生长方法制备了 3 英寸 N-B-Al 共掺的 4H-SiC 晶体, 采用 Raman 光谱、SIMS 对晶体的结晶类型和掺杂浓度进行了表征; 采用 PL 发射谱和激发谱、荧光衰减曲线表征和内量子效率对晶体的发光波长、强度、施主-受主对复合发光性能进行了研究。结果发现, 低浓度 Al 掺杂样品在室温下发出黄绿色荧光。低浓度 Al 掺杂在晶体中提供较少的受主; 高浓度 B、N 掺杂形成施主, 从而贡献充足的电子-空穴对。这些电子-空穴的复合提高了施主-受主对复合的内量子效率, 进而增强光致发光强度, 增加平均发光寿命。

关 键 词: 碳化硅; 光致发光; 内量子效率

中图分类号: TB23 文献标识码: A

Luminescence of Donor-acceptor-pair in Fluorescent 4H-SiC Doped with Nitrogen, Boron and Aluminum

ZHUO Shi-Yi, LIU Xi, GAO Pan, YAN Cheng-Feng, SHI Er-Wei

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Fluorescent 4H-SiC, co-doped with donor and acceptor impurities, can work as phosphor for visible light emission by recombination. Donor concentration and acceptor impurities are two important factors which influence luminescent properties of fluorescent 4H-SiC. In this study, 3 inch N-B-Al co-doped 4H-SiC crystals were prepared by physical vapor transport method. Crystalline type and N-B-Al concentration of the doped 4H-SiC were measured by Raman spectrum and secondary ion mass spectra. Influences of doping concentrations on the photoluminescence were studied by photoluminescence excitation and emission spectra, luminescence decay curves, and internal and external quantum efficiencies. It is found that p-type fluorescent 4H-SiC with low Al doping concentration shows intensive yellow-green fluorescence at room temperature. Heavily doped N and B and lightly doped Al in 4H-SiC produce enough electron hole pairs for the recombination. This sufficient recombination enhances internal quantum efficiency of fluorescent 4H-SiC. Furthermore, the recombination is also helpful to increase their photoluminescence intensity and average fluorescence lifetime.

Key words: silicon carbide; photoluminescence; IQE

碳化硅(SiC)是唯一的 IV 族化合物宽禁带半导体材料, 有超过 200 种晶型, 其中 4H、6H、3C 和 15R 是最常见的晶型。碳化硅基电力电子器件已经成功应用于高功率、高频率、高温度的工作环境。

在碳化硅传统的应用领域以外, Satoshi 等^[1]发现 N-B 共掺的 6H-SiC 中施主-受主对(donor-acceptor-pair, DAP)具有很高的发光效率, 是一种具有应用前景的新型 LED 材料。目前市场上大多数白色 LED

灯的光源是由 GaN 发出的蓝光与蓝光 LED 作为激发光源产生的黄光进行物理叠加而成, 这种类型的 LED 光源需要在高流明效率和高显色指数(CRI)之间进行平衡。由于磷光比 GaN 芯片发出的蓝光衰减快很多, 物理叠加形成的光随时间存在蓝移现象。此外, 荧光材料中含有稀土元素, 这可能是未来市场应用中必须考虑的成本因素。然而, 基于荧光碳化硅(fluorescent SiC, f-SiC)的新型白光 LED 光源可以摆脱稀土元素的限制, 并充分发挥白光 LED 的潜力^[2]。此外, f-SiC 基 LED 光源还具有其他优点, 比如: 兼具高效率和高显色指数, 更长的使用寿命以及良好的散热能力等。

研究发现 N-B 共掺荧光 6H-SiC 通过 DAP 的电子空穴复合可以发出橙黄光, 室温条件下光致发光强度随 N 和 B 掺杂浓度差($[N]-[B]$)的增加而增强, 但当两者的掺杂浓度差超过一定临界值时($[N]-[B]>2[B]$), 其发光强度则趋于饱和^[3-4]。同时, 相关研究也给出 B 浓度的合理区间, 即大于 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。在此基础上, 开发出了新型 f-SiC 基 LED 器件, 首先采用快速升华生长方法(fast sublimation growth process, FSGP)制备 200 μm 厚的 N-B 共掺 f-SiC 作为衬底, 然后在表面生长 NUV 层和反射膜层。虽然目前从材料研究到器件设计与应用取得了很大的进展^[5-6], 但是从提高 f-SiC 材料出光效率的角度来看仍有不少问题值得深入探讨。例如, 重掺 N 的 f-SiC 在可见光范围内光透过率会明显下降; FSGP 法无法制备块状 f-SiC 材料; 不掺杂 4H-SiC 的光透过率高于不掺杂 6H-SiC 等^[7]。本工作通过物理气相运输法(physical vapor transport, PVT)制备大尺寸 N-B-Al 共掺荧光 4H-SiC 晶体, 研究 N、B、Al 共掺对荧光 4H-SiC 晶体光致发光强度、荧光寿命和内量子效率的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

通过 PVT 法制备荧光 4H-SiC 晶体, 籽晶选自偏 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向 4° 的 4H-SiC 晶片, 采用 C 面生长, 晶体生长温度为 2040~2100 $^\circ\text{C}$, 在惰性气体 Ar 环境下生长压力为 1064~1596 Pa, 生长周期为 60 h。制备过程中, N 掺杂通过控制 N_2 和 Ar 的质量流量比来实现, B 和 Al 掺杂通过控制 SiC 原料内混合的 B 粉、Al 粉比例来实现。荧光 4H-SiC 晶体生长结束后平行于(0001)面切片、研磨和抛光, 然后通过划片机将

晶片切割成测试样品。根据制备过程中 N、B、Al 元素掺杂含量的不同, 将获得的 SiC 晶片分别标记为 a、b、c、d、e、f、g。

1.2 样品表征

通过二次离子质谱(secondary ion mass spectra, SIMS)测试确定荧光 4H-SiC 样品中 N、B 和 Al 元素的体掺杂浓度; 通过波长 514 nm 激光激发的 Raman 光谱测试确定样品的晶型; 通过爱丁堡 FLS980 光谱分析仪测试确定样品的施主受主对发光的激发谱、发射谱和光衰减曲线; 通过计算上述光致发光谱中发射光子数与吸收光子数的比值确定样品的内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)。

2 结果与讨论

图 1 为 3 英寸 PVT 法生长的荧光 4H-SiC 晶片(厚度 300 μm)和样品在能量 5 mJ、波长 325 nm 激光激发条件下发射出可见光的照片, 其中 325 nm 脉冲激光光斑大约 10 mm。由图 1 可以看到, 样品被激发后从晶体内部发射出强烈的绿色光, 这说明 PVT 法是一种制备荧光 4H-SiC 晶体的有效方法。相对于 FSGP 方法, PVT 法还可以根据需求制备不同厚度要求的样品。

图 2 给出了室温下不同掺杂浓度样品 a~g 的拉曼光谱, 从图中可以看到样品的 FTA 模出现在 204 cm^{-1} , 表明样品 a~g 的晶型均为 4H-SiC。

表 1 列出了样品 a~g 中 B、Al、N 元素掺杂浓度的 SIMS 测试结果, 从表中可以看到样品 a~f 中施主的体掺杂浓度 $[N]$ 小于受主的体掺杂浓度 $[B]$ 和 $[Al]$ 之和, 即属于 p 型 4H-SiC; 样品 g 中施主的体掺

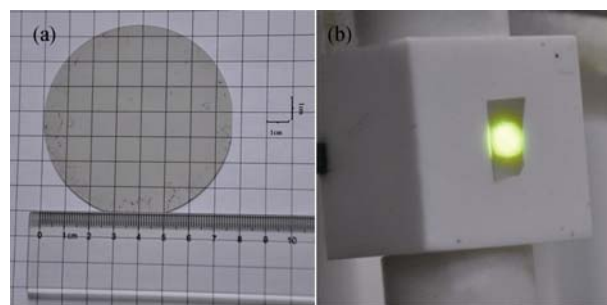


图 1 (a) 3 英寸 PVT 法生长的荧光 4H-SiC 晶片; (b) 样品在能量 5 mJ、波长 325 nm 激光激发条件下发射出可见光的照片, 其中 325 nm 脉冲激光光斑大约 10 mm

Fig. 1 (a) Photographs of 3-inch fluorescent 4H-SiC wafer grown by PVT method; (b) a visible light emitting fluorescent 4H-SiC sample excited by 325 nm pulsed laser source with a power of 5 mJ. The spot diameter of 325 nm laser source is about 10 mm

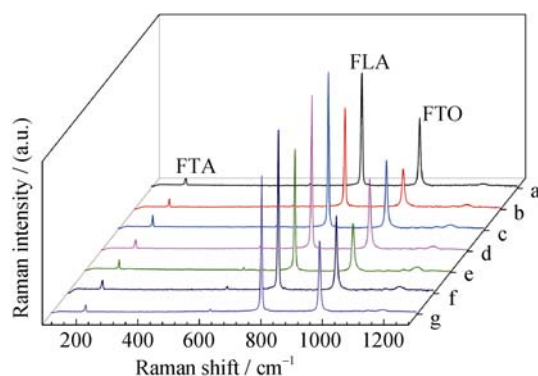


图 2 室温下样品 a~g 的拉曼光谱图

Fig. 2 Room temperature Raman scattering spectra of a~g samples (which listed in Table 1)

表 1 样品 a~g 中 N、B、Al 掺杂浓度([B], [Al], [N])的 SIMS 表征结果

Sample	[B]/cm ⁻³	[Al]/cm ⁻³	[N]/cm ⁻³
a	9.68×10^{18}	8.81×10^{16}	8.49×10^{18}
b	9.05×10^{18}	1.77×10^{16}	7.60×10^{18}
c	1.09×10^{19}	3.30×10^{16}	8.12×10^{18}
d	8.08×10^{18}	7.19×10^{15}	6.91×10^{18}
e	1.05×10^{19}	6.10×10^{15}	3.49×10^{18}
f	1.08×10^{19}	3.91×10^{15}	7.01×10^{18}
g	5.66×10^{17}	3.34×10^{16}	1.20×10^{18}

杂浓度[N]大于受主的体掺杂浓度[B]和[Al]之和, 即属于 n 型 4H-SiC。相对其它样品而言, 样品 a 和 g 是 Al 重掺杂。相对其他研究报道而言^[8], 样品 a~f 是 B 重掺杂。相对其他研究报道而言, 样品 a、b、c、d、f 是 N 重掺杂, 但是 N 掺杂进入 SiC 晶体晶格后可以占据 C 的六方位置(浅能级位置)和 C 的立方位置(深能级位置)。当 N 进入 C 的六方位置后会降低施主-受主对发光效率, 并且增大样品对可见光的吸收损失^[9], 然而 Al 掺杂会增大 N 进入 C 的六方位置的概率^[10]。

图 3 给出了室温下样品 a~g 施主-受主对光致发光的激发谱, 从图中可以看到样品的激发光波长在 250~400 nm 区间, 峰值波长位于 303 nm。样品 a 和 c 有两个明显的波峰, 这可能与样品中 Al 掺杂浓度相关; 在 p 型 4H-SiC 样品中, 两者的[Al]最高, 在 N-Al 发光和 N-B 发光竞争中处于相当的地位, 因此 Al 掺杂浓度对 p 型荧光 4H-SiC 施主-受主对发光机制影响的敏感极限要高于 B 的掺杂浓度。

图 4 给出了室温下样品 a~g 施主-受主对光致发光的发射谱, 从图中可以看出样品 a~g 的 N-B 施主-

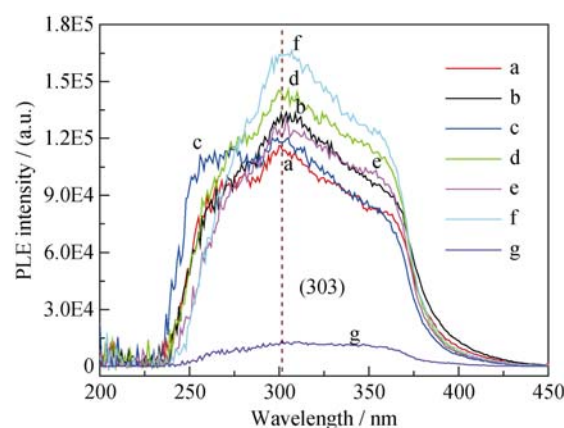


图 3 室温下样品 a~g 的光致发光激发谱图

Fig. 3 Room temperature photoluminescence excitation spectra of samples a-g

受主对光致发光中心在 542 nm, 这与肉眼观察到发射的绿光是一致的(图 1)。样品光致发光的强度与激发谱一致, 依次为 f、d、b、e、c、a、g。这与样品中 N、B、Al 的掺杂浓度相关。样品 f、d 和 b 发光强度是样品前三位, 如果以样品 f 作为参考, [N]和[B]在样品中相对差异很小, 但是[Al]在样品中相对差异很大, 其中样品 d 中[Al]是样品 f 中[Al]的 184%, 样品 b 中[Al]是样品 f 中[Al]的 453%, 可以推断出[Al]对 N-B 施主-受主对发光影响十分明显。样品 a 中[Al]、[N]和[B]相对比值是 2556%、121%和 90%, 可以证实上述推断。同理相对而言, 样品 e 中[Al]、[N]和[B]相对比值是 156%、50%和 97%, 在 Al 掺杂浓度增幅较小的范围内, 降低 N 或 B 的掺杂浓度都会减少 N-B 电子空穴对数量, 从而降低 N-B 施主受主对发光强度^[11]。样品 g 的[N]和[B]相对比例为 17%和 5%, N-B 电子空穴对数量会显著下降; 再加上[Al]相对过高, 必然导致 N-B 施主-受主对发光强度非常弱。

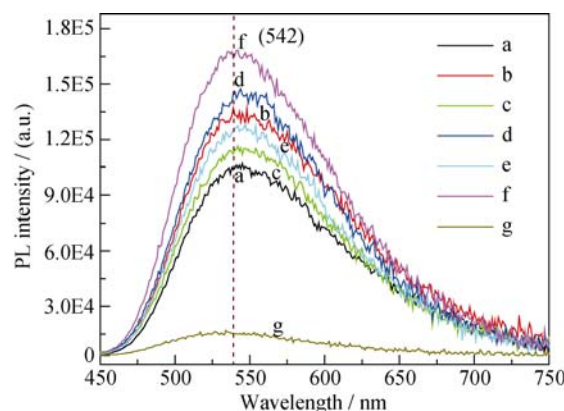


图 4 室温下样品 a~g 的光致发光发射谱图

Fig. 4 Room temperature photoluminescence emission spectra of samples a-g

图 5 给出了样品 a~g 室温光致发光衰减曲线。根据文献[1], 6H-SiC 样品施主-受主对发光衰减曲线可以近似用一阶指数衰减曲线拟合, 高掺杂浓度的样品荧光寿命大约 5 ms, 低掺杂浓度样品的荧光寿命大约 2.5 ms。但在实际发光衰减曲线拟合过程中, 一阶指数衰减模型的拟合并不能与实际发光衰减曲线符合。不仅如此, 最近的研究发现 6H-SiC 样品施主-受主对光致发光谱的发光峰可以由两个峰组成, 即“Band 1”和“Band 2”, “Band 1”对应自由电子与受主 B 深能级位置的空穴复合发光; “Band 2”对应施主 N 深能级位置捕获的电子与受主 B 深能级位置的空穴复合发光^[12]。实验中 4H-SiC 样品施主-受主对光致发光谱的发光峰也存在着“Band 1”和“Band 2”, 如图 5 插图所示。经对样品 a~g 近似用二阶指数衰减曲线拟合光致发光衰减曲线, 发现拟合曲线符合实际光衰减曲线。因此, 平均荧光寿命可以用二阶指数衰减公式计算得到:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

公式中 $I(t)$ 是光致发光强度; A_1 和 A_2 是常数; τ_1 和 τ_2 分别是短衰减时间和长衰减时间。

荧光寿命计算结果如表 2 所示: 样品 f、d、b、e、c、a 的平均寿命分别为 1.407、1.247、1.167、1.142、1.040、0.910 ms, 样品平均寿命的顺序与样品的光致发光强度一致, 这也说明电子空穴对复合发光的平均寿命对其发光强度的贡献起决定性作用。样品 g 的平均寿命为 1.021 ms, 其发光衰减曲线区别于其他曲线 a~f, 这与它导电类型属于 n 型相关。

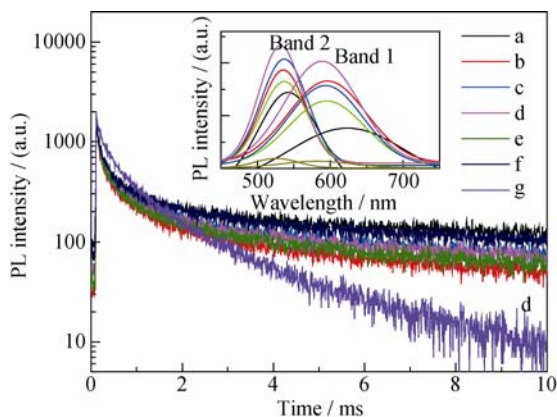


图 5 室温下样品 a~g 的光致发光衰减曲线

Fig. 5 Room temperature photoluminescence decay curves of samples a-g
(Inert: fitting of two Gaussian bands for PL spectra of samples a-g)

表 2 样品 a~g 荧光寿命计算结果

Table 2 Fluorescence life time of samples a-g

Sample	$\tau_1/\mu\text{s}$	$\tau_2/\mu\text{s}$	$\tau/\mu\text{s}$
a	72.60	1542.13	910.38
b	93.12	1838.96	1167.66
c	78.79	1699.81	1040.48
d	88.58	1910.29	1247.37
e	79.29	1822.03	1142.43
f	100.80	2093.37	1407.54
g	171.02	1341.72	1021.90

表 3 给出了样品通过 PL 谱测试(303 nm 激发)计算得出的吸收比值、内量子效率和外量子效率, 从表中可以看出样品 f 的内量子效率和外量子效率分别达到了 11.88% 和 11.03%, 达到和超过了文献[13]报道值, 样品 d、e、b 的内量子效率和外量子效率也超过了之前的报道值。

深入研究发现, 样品 f、d、e、b 的内量子效率比文献报道值高的一个原因是样品厚度达到了 300 μm , 相对更大的体积能提供更多数量的 N-B 施主-受主对, 提高了发光强度。结合前文的数据与分析可以发现, 样品 b 和 e 之间内量子效率和外量子效率的差别与其 PL 谱发光强度和光衰减时间表现出不同的规律, 这可能与掺杂浓度相关。两者的 B 掺杂浓度相差并不大, 但是样品 b 的 N 掺杂浓度高于样品 e 的 N 掺杂浓度一倍, 理论上就样品被激发后 N-B 提供的电子-空穴对而言, 样品 b 应该明显优于样品 e, 然而实际情况是两者的发光强度和光衰减时间相差都不大。这种现象应该归因于 Al 掺杂浓度; 样品 b 的 Al 掺杂浓度也几乎高于样品 e 的 Al 掺杂浓度一倍, 那么在样品 b 和 e 对 303 nm 激发源吸收比值 0.937 一致的情况下, 样品 e 的内量子效率达到 10.17%, 并且超过样品 b 的 9.67%, 这说明样品 b 中的占据 C 立方位置的 N 并没有样品 e 中的数量多, Al 的掺杂会使得 N 更容易进入 C 六方位置,

表 3 PL 谱计算样品吸收比值、内量子效率和外量子效率
Table 3 Values of absorbance and internal and external quantum efficiencies (IQE and EQE) evaluated from PL spectra

Sample	$\text{IQE}/\%$	Abs	$\text{EQE}/\%$
a	7.86	0.689	5.41
b	9.67	0.937	9.07
c	8.71	0.678	5.90
d	11.13	0.939	10.45
e	10.17	0.937	9.53
f	11.88	0.928	11.03
g	1.07	0.628	0.67

从而减少 N-B 掺杂的电子-空穴对和自由电子、受主空穴对的总量。另外, Al 掺杂还会增加晶体内部缺陷, 增加非辐射复合, 同样也会降低发光效率。样品 a、c、g 的吸收比值大约在 0.6 至 0.7, 小于其他样品的吸收比值, 主要是因为它们的 Al 掺杂浓度超过 $3 \times 10^{16}/\text{cm}^{-3}$, 大于其它样品的 [Al], 而 Al 掺杂会使得掺杂的 N 更容易进入 C 六方位置(浅能级位置), 这样深能级位置的 N 占掺杂 N 总量的比例下降, 通过施主 N 深能级位置的电子与受主 B 深能级位置的空穴复合发光的比例会下降, 这直接表现为对激发光子能量吸收率的下降。

3 结论

通过 PVT 法生长 N、B、Al 掺杂 4H-SiC 晶体可以成功制备块体荧光 4H-SiC 材料。p 型荧光 4H-SiC 材料的发光强度、光衰减时间和内外量子效率与 N、B、Al 掺杂浓度密切相关。在低浓度 Al 掺杂的条件下, 高浓度 N 和 B 的掺杂可以提供高浓度的施主-受主对, 从而提高电子空穴复合发光强度; 相应的平均发光寿命也可以达到 1.4 ms; 内量子效率达到 11.88%; 外量子效率达到 11.03%。而在相对高浓度 Al 掺杂的条件下, N 掺杂更容易进入 C 六方位置, 减少 N-B 施主-受主对和自由电子空穴的总量, 晶体内部更容易产生缺陷, 增加非辐射复合, 降低了发光内量子效率, 从而降低施主-受主对复合发光强度, 减小平均发光寿命和发光外量子效率。

参考文献:

- [1] KAMIYAMA S, MAEDA T, NAKAMURA Y, *et al.* Extremely high quantum efficiency of donor-acceptor-pair emission in N-and-B-doped 6H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**(9): 093108–1–4.
- [2] OU H, OU Y Y, ARGYAKI A, *et al.* Advances in wide bandgap SiC for optoelectronics. *The European Physical Journal B*, 2014, **87**(3): 58–74.
- [3] SUN J W, ROBERT T, ANDREADOU A, *et al.* Shockley-Frank stacking faults in 6H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**(11): 113527–1–9.
- [4] OU Y Y, JOKUBAVICIUS V, KAMIYAMA S, *et al.* Donor-acceptor-pair emission characterization in N-B doped fluorescent SiC. *Optical Materials Express*, 2011, **1**(8): 1439–1446.
- [5] SYVAJARVI M, MULLER J, SUN J W, *et al.* Fluorescent SiC as a new material for white LEDs. *Physica Scripta*, 2012, **T148**: 014002–1–5.
- [6] KAMIYAMA S, IWAYA M, TAKEUCHI T, *et al.* White light-emitting diode based on fluorescent SiC. *Thin Solid Films*, 2012, **522**: 23–25.
- [7] LIU X, ZHUO S Y, GAO P, *et al.* Donor-acceptor-pair emission in fluorescent 4H-SiC grown by PVT method. *AIP Advances*, 2015, **5**(4): 047133–1–7.
- [8] SUN J W, JOKUBAVICIUS V, LILJEDAHN R, *et al.* Room Temperature luminescence properties of fluorescent SiC as white light emitting diode medium. *Thin Solid Films*, 2012, **522**: 33–35.
- [9] CHUNG H J, SKOWRONSKI M. High-resolution X-ray diffraction and optical absorption study of heavily nitrogen-doped 4H-SiC. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **259**(1/2): 52–60.
- [10] IVANOV G, MAGUSSON B, JANZEN E, *et al.* Analysis of the sharp donor-acceptor pair luminescence in 4H-SiC doped with nitrogen and aluminum. *Physical Review B*, 2003, **67**(16): 165211–1–8.
- [11] WANG X X, YANG L, LIU H, *et al.* Optical properties of ZnS:Co+Cr nanocrystals synthesized by a low temperature hydrothermal process. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(10): 1049–1054.
- [12] GAVRYUSHIN V, GULBINAS K, GRIVICKAS V, *et al.* Examination of photoluminescence temperature dependencies in N-B co-doped 6H-SiC. *Materials Science and Engineering*, 2014, **56**(1): 012003–1–5.
- [13] SCHIMMEL S, KAISER M, JOKUBAVICIUS V, *et al.* The role of defects in fluorescent silicon carbide layers grown by sublimation epitaxy. *Materials Science and Engineering*, 2014, **56**(1): 012002–1–6.